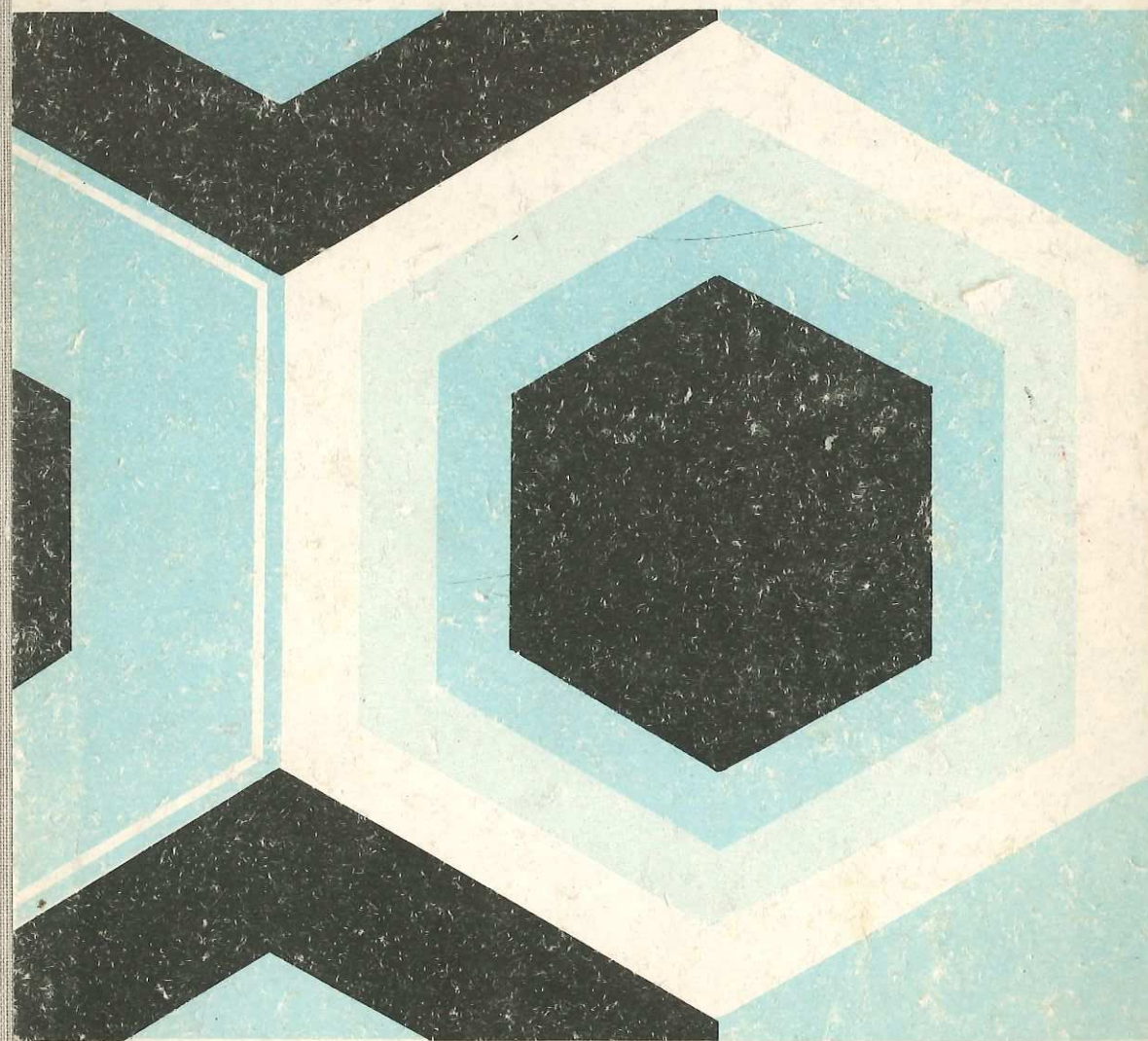


XII

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMINTULUI

Chimie

Manual pentru clasa a XII-a



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ-BUCUREȘTI, 1987

Lei 14,50

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMINTULUI



C.D. ALBU
I. IONESCU
ȘT. ILIE

Chimie

Manual pentru clasa a XII-a



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Manualul a fost elaborat în anul 1978
și revizuit în 1981 pe baza programei aprobate
de Ministerul Educației și Învățământului
cu nr. 39438/1980

Referenți: prof. univ. dr. doc. chim. **Magda Petrovanu** — Iași
prof. insp. **Viorel Sarea** — Oradea
Un colectiv de profesori de chimie — Arad

Redactor de carte: *prof. Mihaela Enceanu*
Tehnoredactor: *Sanda Dumitrașcu*
Coperta: *Nicolae Strbu*

Nr. colilor de tipar : 10
Bun de tipar : 24.I.1987



Com. nr. 60 532/33 134
Combinatul poligrafic
„CASA ȘCINTEII”
București — R.S.R.

1

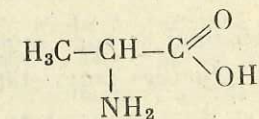
STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

Modul în care atomii componenți ai unei substanțe organice sînt legați între ei și se influențează reciproc, a fost denumit structură chimică. Această idee fundamentală s-a dezvoltat în cadrul „Teoriei structurii compușilor organici” a lui A. M. B u t l e r o v (1861). Îmbogățindu-se cu noi cuceriri teoretice remarcabile ca teoria stereochimică (J. H. v a n ' t H o f f și A. L e B e l l 1874), teoria electronică în chimia organică și altele, teoria structurii compușilor organici a permis sistematizarea științifică a vastului material experimental al chimiei organice, explicarea corectă a fenomenelor cunoscute și prevederea unor noi. Pe fundamentul oferit de această teorie, prin munca neobosită a mii de cercetători s-a constituit și s-a dezvoltat chimia organică modernă.

1.1. NOȚIUNEA DE STRUCTURĂ CHIMICĂ

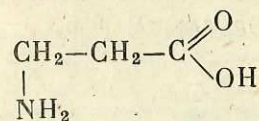
Structura chimică a unei molecule reprezintă aspectul său cel mai caracteristic și mai definitoriu, deoarece ea determină proprietățile sale generale (mecanice, fizice, chimice, biochimice); orice modificări aduse structurii chimice provoacă modificări corespunzătoare ale proprietăților.

În cazul unor mici modificări structurale aduse unei molecule oarecare se înregistrează mici modificări ale proprietăților (de obicei ale celor fizice); dacă molecula a suferit profunde modificări structurale, proprietățile sale (în special cele chimice) sînt intens modificate. De exemplu, acidul α -aminopropionic (α -alanina) are următoarea structură:

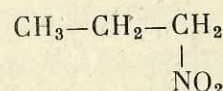


în care se constată: prezența anumitor specii atomice (C, H, O, N), a unui număr dat de atomi din fiecare specie ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$), legați într-o anumită succesiune; toate aceste aspecte structurale vor determina anumite proprietăți pentru α -alanină: stare de agregare solidă, punct de topire 295°C , solubilitate în apă, însușiri de aminoacid, activitate optică etc. Deplasarea grupării ami-

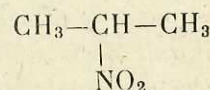
nice la celălalt atom de carbon (o minimă modificare structurală) corespunde β -alaninei:



ale cărei proprietăți chimice generale sînt tot ale unui aminoacid, dar care se topește la 200°C și nu mai prezintă activitate optică. Dacă cei doi atomi de oxigen din moleculă sînt legați de atomul de azot (o modificare structurală profundă) substanța va fi un nitroderivat, 1-nitropropanul:



proprietățile sale fizice și chimice fiind net deosebite de cele ale unui aminoacid. 1-Nitropropanul este un lichid gălbui, cu punct de fierbere 131°C, insolubil în apă și se poate reduce la n-propilamină. Deplasarea grupării nitro la atomul de carbon vecin (o modificare structurală minimă)



nu schimbă natura chimică a compusului (2-nitropropanul este tot nitroderivat alifatic) dar modifică puțin unele proprietăți fizice (punct de fierbere 115°C). Relația reciprocă structură-proprietăți permite descrierea proprietăților generale ale unei substanțe a cărei structură este cunoscută și, invers, permite stabilirea structurii chimice prin cunoașterea proprietăților sale generale.

1.2. PRINCIPII GENERALE DE DETERMINARE A STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI

La baza stabilirii structurii unui compus organic stau următoarele principii, care decurg din relația structură-proprietăți:

- o substanță organică, în stare de puritate analitică, are o compoziție constantă indiferent de sursa din care provine;
- o substanță organică, în stare de puritate analitică, are proprietăți fizice și chimice constante;
- o substanță organică cu compoziție și proprietăți constante are o singură structură și numai una.

Semnificația acestor principii poate fi mai ușor înțeleasă urmărind schema din figura 1,

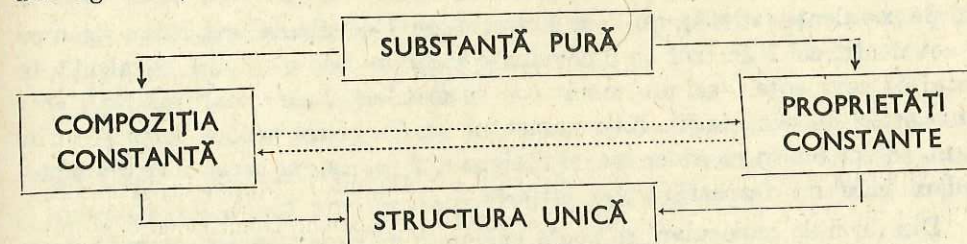


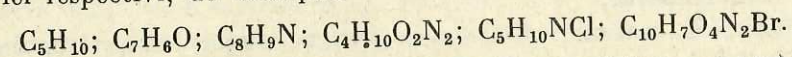
Fig. 1. Relația compoziție-proprietăți-structură.

unde săgețile punctate reprezintă interdependența dintre compoziția unei substanțe și proprietățile sale în sensul că la o compoziție constantă corespund proprietăți constante și invers. Din schemă rezultă că stabilirea structurii chimice se face numai prin intermediul compoziției și al proprietăților. Ignorînd relația structură-proprietăți se va constata că, datorită fenomenului izomeriei, unei compoziții date îi pot corespunde, în măsura complexității sale, un număr oarecare de structuri chimice reprezentînd tot atîția compuși chimici distincți. Dacă, din contră, se ignoră relația compoziție-structură, se poate observa că noțiunea de structură chimică își pierde complet sensul, deoarece o structură chimică nu poate fi organizată decît în limitele unei compoziții date.

Din aceste motive *stabilirea structurii unui compus organic* se face pas cu pas, parcurgînd, în mod obligatoriu, într-o anumită succesiune, o serie de etape specifice de lucru, și anume:

a) *purificarea* substanței pînă la puritate analitică, constatată prin invariabilitatea constantelor fizice (punct de topire, indice de refracție, densitate etc.);

b) *stabilirea compoziției* pe calea analizei elementare calitative și cantitative determinîndu-se procentul cu care participă, la compoziția respectivă, fiecare specie de atomi prezentă. Se realizează astfel formula procentuală a substanței studiate cu care se poate calcula formula sa brută. Se determină apoi — pe cale chimică sau fizică — masa moleculară a substanței și cu aceste date se stabilește formula sa moleculară care exprimă simultan compoziția calitativă (specii de atomi) și cantitativă (număr de atomi din fiecare specie) a substanței cercetate. De aceea formula moleculară a unui compus organic va apărea întotdeauna ca o succesiune de simboluri chimice (ale elementelor organogene plasate în ordinea importanței lor) urmate, de la caz la caz, de indicii numerici respectivi, de exemplu:



Totuși, nu orice înșiruire de simboluri și de indici numerici reprezintă o formulă moleculară reală. *Criteriul de verificare al validității unei formule moleculare* îl constituie suma tuturor covalențelor elementelor componente, care trebuie

să fie întotdeauna un număr par. De exemplu, pentru cazul formulei $C_{10}H_7O_4N_2Br$ se constată că: cei 10 atomi de carbon participă cu un total de 40 de covalențe (10×4), cei 7 de hidrogen cu 7 covalențe, cei 4 de oxigen cu 8 covalențe, cei 2 de azot cu 6 covalențe și bromul cu o singură covalență, în total 62 covalențe, deci un număr par de covalențe, care confirmă realitatea unei astfel de compoziții. Raționamentul va fi același pentru toate cazurile și nu se vor lua în considerație, și desigur nici nu se vor scrie, formule moleculare care nu respectă acest criteriu.

Din formula moleculară se poate calcula o mărime teoretică numită *nesaturare echivalentă*, N.E., sau cifră de nesaturare; ea indică nesaturarea globală produsă în moleculă de prezența unor legături multiple (omogene sau eterogene) sau a unor cicluri.

Pentru un caz general, al unei formule moleculare de tipul $C_aH_bO_cN_dX_e$, nesaturarea echivalentă se calculează cu formula:

$$N.E. = \frac{(2a + 2) - (b - d + e)}{2}$$

Se va observa că: *a*) oxigenul (și oricare alt element dicovalent) nu intervine în calcul, indiferent de numărul atomilor cu care participă; *b*) factorul $(2a + 2)$ reprezintă numărul total de atomi de hidrogen din moleculă alcanului cu același număr de atomi de carbon.

Valorile N.E. nu pot fi decât *întregi și pozitive* (inclusiv 0), această condiție reprezentând un al doilea criteriu de verificare a validității unei formule moleculare, care poate eventual să respecte criteriul parității covalențelor, dar să nu fie reală. De exemplu, în compusul cu formula moleculară $C_5H_{12}NBr_3$ elementele participă cu $20 + 12 + 3 + 3 = 38$ de covalențe. 38 fiind un număr par, — formula ar trebui să fie reală, dar

$$N.E. = \frac{(5 \times 2 + 2) - (12 - 1 + 3)}{2} = \frac{-2}{2} = -1$$

Nesaturarea echivalentă avind valoare negativă arată că nu există o substanță cu o astfel de compoziție.

În baza valorilor N.E. se pot face și aprecieri asupra structurii globale a moleculei substanței respective, și anume:

— valori N.E. egale cu 0, 1, 2, 3 sînt proprii compușilor alifatici cu structură ciclică sau liniară;

— valori N.E. egale cu 4, 5, 6 sînt proprii compușilor cu structură aromatică mononucleară;

— valori N.E. mai mari decât 7 sînt proprii compușilor cu structură aromatică polinucleară.

În continuare, în vederea stabilirii structurii unui compus organic, se procedează la noi etape de lucru și anume:

c) *stabilirea proprietăților* prin folosirea unor metode chimice sau fizice;

d) *elaborarea unui model structural* reprezentat cu mijloace corespunzătoare (formule obișnuite, formule speciale, modele structurale etc.);

e) *verificarea modelului structural* prin sinteza substanței cercetate pornind de la compuși cu structură deja cunoscută și care reacționează pe calea unor mecanisme, de asemenea cunoscute.

Dacă stabilirea cu exactitate a compoziției unei substanțe organice a devenit astăzi o practică de rutină, cercetarea și stabilirea proprietăților sale continuă să ridice încă numeroase probleme, pentru rezolvarea cărora se depun eforturi însemnate.

În general, pentru studiul proprietăților și, respectiv, structurii chimice a unei substanțe organice se folosesc fie metode chimice, fie metode fizice, sau chiar tehnici combinate din cele două tipuri de metode. În cazul folosirii metodelor chimice, substanța cercetată este supusă anumitor transformări chimice, concordante cu natura sa chimică, identificându-se și, eventual, dozându-se produșii rezultați; din natura (și cantitatea) acestora se deduc concluzii despre structura compusului inițial. Principalele procese chimice folosite în acest scop sînt: oxidarea, reducerea și hidroliza.

Oxidarea este aplicată la unele clase de hidrocarburi, la alcooli, aldehide, cetone etc.; ca produși de reacție rezultă cetone sau acizi carboxilici cu același număr de atomi de carbon sau, ca urmare a ruperii unora din legăturile chimice din moleculă, cu număr mai mic de atomi de carbon.

Reducerea și hidrogenarea (de obicei catalitică) sînt aplicate compușilor nesaturați care sînt transformați în compuși saturați corespunzători.

Hidroliza se aplică derivaților halogenați, produșilor de policondensare rezultați prin eliminarea apei (polizaharide, poliamide, poliesteri etc.) sau derivaților funcționali (esteri, amide, nitrili etc.). În urma hidrolizei se obțin amestecuri de diferite componente care se separă și se identifică individual.

Din grupul metodelor chimice de stabilire a structurii compușilor organici fac de asemenea parte și analiza funcțională, calitativă și cantitativă, care stabilește, prin reacții specifice, natura și numărul grupărilor funcționale prezente într-o moleculă organică.

Metodele chimice de stabilire a structurii au câteva dezavantaje dintre care mai semnificative sînt: durata de timp ridicată, consumarea definitivă a unei cantități apreciabile de substanță, informație structurală limitată, imposibilitatea automatizării unora dintre operații etc. Cea mai mare parte din aceste dezavantaje sînt astăzi rezolvate cu ajutorul metodelor fizice.

Metodele fizice de stabilire a structurii au apărut în ultimele decenii și s-au răspîndit rapid ca urmare a avantajelor incontestabile pe care le prezintă: sînt foarte rapide, necesită cantități extrem de mici de substanță (10^{-2} — 10^{-4} g) care în final sînt integral recuperate, furnizează o mare bogăție de informații structurale.

În general, cu ajutorul metodelor fizice se studiază comportarea moleculelor organice față de acțiunea diferiților agenți fizici: radiații electromagne-

tice, fascicule de particule elementare, cîmpuri magnetice, lumină polarizată, căldură etc. și din datele obținute se deduc concluzii despre structura compusului studiat.

INTREBĂRI RECAPITULATIVE

- Ce se înțelege prin structură chimică?
- De ce trebuie stabilită structura chimică a unui compus organic?
- Ce semnificații au relațiile structură-proprietăți și structură-compoziție?
- Ce principii stau la baza stabilirii structurii chimice?
- Ce metode se folosesc pentru stabilirea structurii chimice a unui compus organic?
- Cum se verifică corectitudinea unei formule moleculare?

Exerciții și probleme

1. Care din formulele moleculare de mai jos corespund unor substanțe reale:

- a) $C_5H_{13}N$ b) $C_6H_6O_2$ c) $C_4H_{11}O_2$ d) $C_{10}H_8O_2N$
 e) $C_7H_7Cl_3$ f) $C_7H_{12}O_2Cl$ g) $C_6H_7O_3NS$ h) $C_4H_4O_3$

2. Scrieți formula moleculară pentru cinci compuși organici în compoziția cărora nu apare hidrogenul.

3. O substanță (A), cu masa moleculară 122, dă la analiză următoarele rezultate: 0,0225 g substanță, după combustie, conduc la 0,0730 g CO_2 și 0,0232 g H_2O .

Să se precizeze structura compusului (A) știind că:

- reacționează cu brom în soluție de CCl_4 în modul următor: 0,244 g substanță reacționează cu 128 g soluție de brom în CCl_4 cu concentrația 0,5%;
- prin oxidare cu permanganat de potasiu în mediu acid formează o dicetonă (B) și un acid (C), care prin decarboxilare formează acid metil-propionic.

4. O substanță (A) conține 69,76% C și 11,6% H avînd masa moleculară 86. Prin tratare cu iodură de metil-magneziu, urmată de hidroliză se obține un compus (B) care prin deshidratare formează substanța (C). Supusă oxidării cu permanganat de potasiu în mediu acid, substanța (C) conduce la acid propionic și acetonă. Se cere:

a) formula moleculară a substanței (A); b) structura compuşilor (A, B, C); c) ecuațiile chimice ale reacțiilor care au loc.

5. O substanță (A) conține 49,1% C, 4,09% H și 46,8% Br. Se determină masa moleculară și se găsește egală cu 171. Substanța (A) este tratată cu KCN și se obține un compus (B) cu masa moleculară 117 și care conține: 82% C, 6% H, 12% N. Acesta este supus hidrolizei, obținîndu-se un acid (C) cu masa moleculară 136 și care se neutralizează astfel: 0,332 g substanță necesită 24,41 ml soluție NaOH N/10. Să se precizeze structura substanței (A) și să se indice reacțiile care au loc.

6. O substanță (A), cu masa moleculară 80, dă la analiză următoarele rezultate: 0,1212 g substanță conduc la 0,3997 g CO_2 și 0,1089 g H_2O ; reacționează cu bromul în soluție de CCl_4 astfel: 0,1120 g substanță decolorează 56 ml soluție de Br_2 N/10. Prin oxidare cu $KMnO_4$, în mediu acid, conduce la un amestec de acid oxalic și acid metil-malonic. Să se precizeze structura substanței (A).

7. Densitatea unei substanțe gazoase (A) în raport cu aerul este 1,384. Supunînd combustiei 20 ml (în condiții normale) se obțin 0,1174 g CO_2 și 0,0320 g H_2O . Substanța (A) adăunează apă în prezența ionilor mercurici și conduce la o altă substanță (B) cu masa moleculară 58 și care conține 62,07% C și 10,34% H. Substanța (B) reacționează cu HCN conducînd la un compus (C) cu formula moleculară C_4H_7ON și care prin hidroliză bazică elimină NH_3 și se transformă în compusul (D). Să se stabilească structura substanțelor (A, B, C, și D) și să se formuleze ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

8. O substanță (A) lichidă prezintă o densitate de vapori în raport cu aerul de 2,7 și are următoarea compoziție: 92,31% C, 7,69% H. Tratată cu C_2H_5-Cl și $AlCl_3$ conduce la o substanță (B) cu densitatea de vapori în raport cu aerul de 3,67 și care are următoarea compoziție: 90,56% C 9,43% H. Substanța (B) prin oxidare conduce la o altă substanță (C) care este un acid. La neutralizarea a 1 g din substanța (C) se întrebuintează 32,8 g soluție NaOH 1%. Se cere masa moleculară a substanței (C) și formulele de structură ale substanțelor (A, B și C), precum și interpretarea reacțiilor care au loc.

Activitate experimentală

Analiza elementară calitativă a compuşilor organici

a) *Identificarea carbonului.* Într-o eprubetă se introduce puțină substanță organică (solidă) și se acoperă cu un strat de pulbere de trioxid de molibden*, MoO_3 , fără să se amestece. Gura eprubetei se leagă de o trompă de apă și se elimină aerul conținut în eprubetă. Se încălzește eprubeta la flacără direct, din partea superioară spre cea inferioară. Reacția este pozitivă dacă la zona de contact dintre stratul de trioxid de molibden și substanța solidă apare o colorație albastră.

b) *Identificarea hidrogenului.* Se amestecă într-o eprubetă puțină substanță de cercetat (cîteva centigrame) cu o cantitate egală de sulf pulbere. Se acoperă gura eprubetei cu o hîrtie de filtru înmuiată în prealabil într-o soluție apoasă 10% de acetat de plumb. Se încălzește eprubeta pînă cînd conținutul său devine lichid (1—2 minute); reacția este pozitivă dacă pe hîrtia de filtru apare o colorație neagră de sulfură de plumb.

c) *Identificarea azotului.* Se amestecă într-o eprubetă 0,1 g substanță de analizat cu 0,2 g dioxid de mangan, MnO_2 . Se acoperă gura eprubetei cu o hîrtie de filtru imbibată cu reactiv Griess (volume egale de soluții în acid acetic 30%, acid sulfanilic 1% și α -naftilamină 1%) proaspăt preparat. Se încălzește conținutul eprubetei 1—2 min. Dacă substanța cercetată conține azot are loc degajarea unor oxizi de azot (N_2O_3 și N_2O_4) care determină apariția unei colorații roz-roșu pe hîrtia de filtru.

* Se poate obține prin calcinarea molibdatului de amoniu.

d) *Identificarea sulfului.* Într-o eprubetă, mai largă decât obișnuit, se introduc 0,05–0,1 g substanță peste care se adaugă 1–2 ml apă oxigenată, H_2O_2 , 30% și o picătură soluție de clorură ferică, FeCl_3 . Se încălzește încet, sub agitare, până la declanșarea reacției când se întrerupe încălzirea, procesul fiind exoterm. După terminarea reacției, în soluția clară obținută se adaugă câteva picături de acid clorhidric și 1 ml soluție 5% de clorură de bariu, BaCl_2 . Reacția este pozitivă dacă se formează un precipitat alb de sulfat de bariu.

e) *Identificarea halogenilor.* O lamă de cupru se încălzește în flacăra unui bec de gaz până când flacăra rămâne incoloră și lama se acoperă cu un strat negru de oxid cupric, CuO ; pe lama oxidată, după răcire, se pune o cantitate mică de substanță și se încălzește din nou totul în flacăra. Dacă substanța cercetată conține halogen (clor, brom sau iod) se formează halogenuri de cupru volatile care colorează flacăra în verde.

1.3. LEGĂTURI CHIMICE ÎN COMPUȘII ORGANICI

Ca urmare a structurii lor electronice, atomii elementelor organogene pot participa la formarea unor legături chimice atât în starea lor fundamentală (cazul elementelor X, H, N, S) cât și în stare hibridizată (cazul elementelor C, O, N, S). Legăturile chimice din compușii organici sînt în majoritatea cazurilor legături covalente. Ele iau naștere între atomi purtînd fiecare cel puțin un electron neîmperecheat sau, mai exact, cel puțin un orbital monoelectronic. Doi electroni neîmperecheați aparținînd la doi atomi independenți se pot cupla realizînd o legătură covalentă. Altfel spus, doi orbitali atomici monoelectronici se acoperă reciproc, într-o anumită măsură, formînd un orbital molecular; acesta este alcătuit dintr-un dublet electronic de legătură și satisface corespunzător necesarul de sarcină electrică negativă pentru cele două nuclee. Un astfel de orbital molecular se formează din orbitalii atomici ai unor atomi identici sau deosebiți; legătura covalentă stabilită între atomi identici este denumită legătură covalentă omogenă, iar cea stabilită între atomi diferiți — eterogenă.

Orbitalii monoelectronici, destinați formării legăturii covalente, apar la unele elemente în starea fundamentală, la altele în starea hibridizată a structurii lor electronice.

Hidrogenul și halogenii au orbitali monoelectronici în starea fundamentală și fiind monocovalenți formează numai legături simple (legături σ , realizate printr-un singur dublet electronic).

Oxigenul și sulfurul au orbitali monoelectronici în starea fundamentală, cu care pot forma legături simple, de tip σ , dar pot participa, pe seama electronilor neparticipanți și la fenomenul de hibridizare de tip sp^3 sau sp^2 generînd legături covalente realizate prin două dublete electronice (unul σ și unul π) — legături covalente duble (fig. 2).

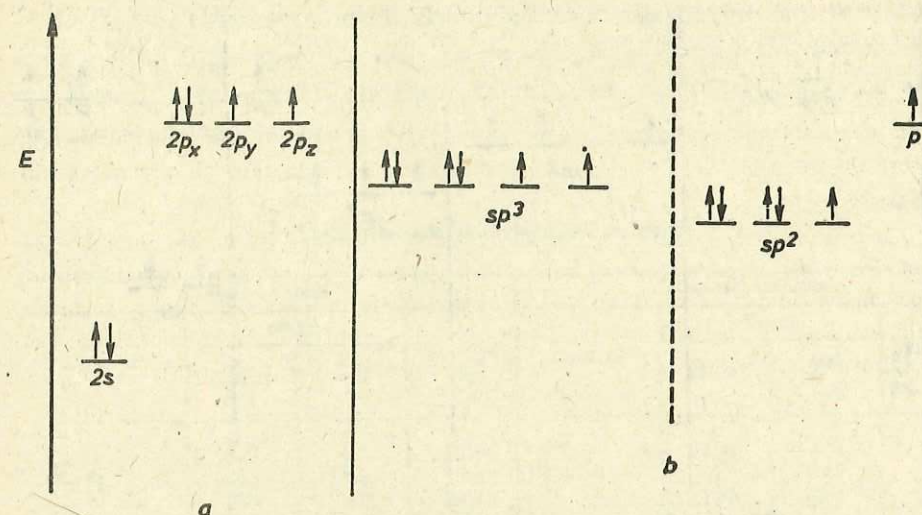


Fig. 2. Stările de hibridizare ale atomului de oxigen:
a — starea fundamentală, b — stări hibridizate.

Atomul de azot poate forma legături covalente simple, duble sau triple atât în starea fundamentală cât și în stările de hibridizare sp^3 , sp^2 sau sp (fig. 3).

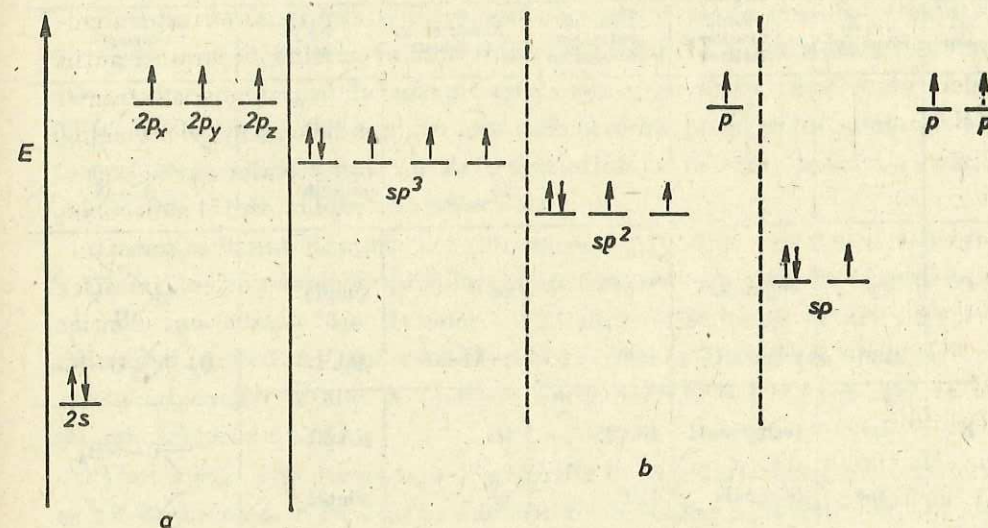


Fig. 3. Stările de hibridizare ale atomului de azot:
a — starea fundamentală, b — stări hibridizate.

Atomul de carbon nu participă la formarea de covalențe decât în starea hibridizată a structurii sale electronice; el realizează cu un alt atom de carbon legături covalente prin unul, două sau trei dublete electronice comune, adică legături simple, duble sau triple corespunzătoare stărilor de hibridizare: sp^3 , sp^2 sau sp (fig. 4). Toate aceste comportări ale principalelor elemente organogene sînt reunite în tabelul nr. 1.

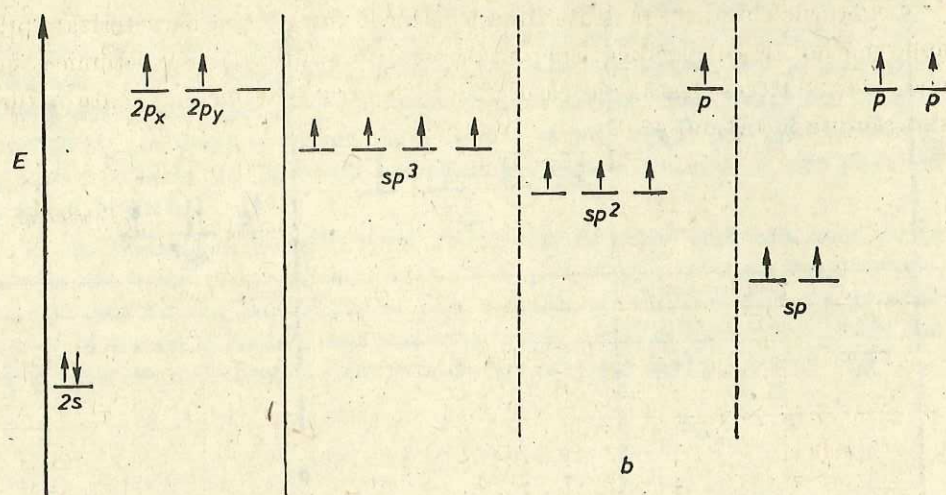


Fig. 4. Stările de hibridizare ale atomului de carbon:
a - starea fundamentală, b - stări hibridizate.

Tabelul nr. 1

Tipuri de hibridizare în legături chimice
ale atomilor principalelor elemente organogene

Element	Tip de hibridizare	Simetria orbitalilor de legătură	Unghiul orbitalilor de legătură	Număr și tip de dublete	Tip de legătură	Exemple
H	—	—	—	1σ	simplă	>C-H
X	—	—	—	1σ	simplă	>C-X
O	sp^3	unghiulară	105°	2σ	simplă	$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{H} \end{array}$
	sp^2	trigonală	120°	1σ, 1π	dublă	$\text{O}=\text{C}<, \text{O}=\text{N}-$
N	sp^3	tetragonală	109°28'	4σ	simplă	>C-NH_3^+
	sp^3	trigonală	120°	3σ	simplă	$\text{>C-N}<$
	sp^2	trigonală	120°	2σ, 1π	dublă	$-\text{N}=\text{C}<$
	sp	digonală	180°	1σ, 2π	triplă	$\text{N}\equiv\text{C}-$
C	sp^3	tetragonală	109°28'	4σ	simplă	$\text{>C-C}<$
	sp^2	trigonală	120°	3σ, 1π	dublă	$\text{>C}=\text{C}<$
	sp	digonală	180°	2σ, 2π	triplă	$-\text{C}\equiv\text{C}-$

Legăturile chimice covalente fiind legături localizate sint caracterizate prin două mărimi fizice specifice: energia de legătură și distanța interatomică sau, mai exact, internucleară, ale căror valori, pentru cele mai frecvente cazuri, sint reunite în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Caracteristicile unor legături covalente

Legături simple				Legături multiple			
Legătura	Energie		Distanță Å	Legătura	Energie		Distanță Å
	kJ/mol	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$			kJ/mol	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
C—C	347	83	1,54	C=C	610	146	1,34
C—H	415	99	1,08	C≡N	615	147	1,34
C—O	359	86	1,43	C=O	748	179	1,22
C—N	305	73	1,47	N=O	398	95	1,14
C—Cl	328	78	1,77	C≡C	832	199	1,21
C—Br	276	66	1,91	C≡N	890	213	1,15

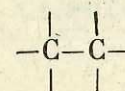
Energia de legătură, $-E_l$ reprezintă cantitatea de energie degajată la formarea unei legături covalente între doi atomi. În cazul moleculelor diatomice, valoarea energiei de legătură este egală cu energia de disociere a moleculei respective în atomi liberi. În cazul moleculelor poliatomice energia de legătură se evaluează indirect, din date termochimice (călduri de formare a moleculelor din atomi, călduri de ardere etc.).

Distanțele interatomice sau lungimea legăturilor covalente reprezintă suma razelor covalente a atomilor legați sau distanța minimă la care se pot apropia cele două nuclee ale celor doi atomi care se leagă, pentru ca energia sistemului să aibă cea mai scăzută valoare. Aceste distanțe se evaluează prin metoda difracției razelor X (metoda röntgenografică) și se măsoară în angstromi, Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$).

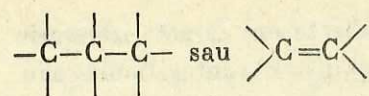
Ținând seama de diversitatea legăturilor la care participă atomii de carbon se va constata că, în funcție de numărul de covalențe satisfăcute de alți atomi de carbon, un atom de carbon poate fi primar, secundar, terțiar sau cuaternar în mai multe moduri:



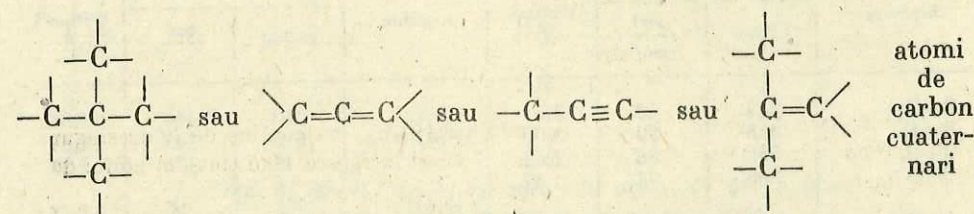
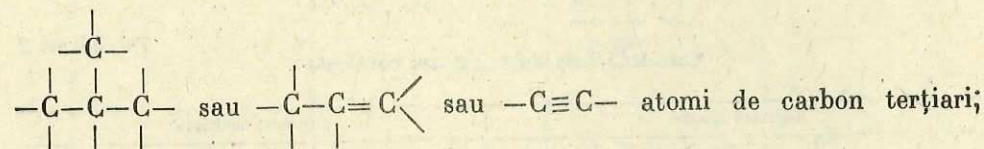
atom de carbon nular — nici o covalență a sa nu este satisfăcută de alți atomi de carbon;



atomi de carbon primari — o covalență satisfăcută de un singur alt atom de carbon;



atomi de carbon secundari cu două covalențe satisfăcute de alți doi atomi de carbon (legături simple) sau chiar de un singur alt atom de carbon (legătură dublă);



Dacă se are în vedere starea de hibridizare a atomului de carbon se va constata că, în funcție de aceasta, atomul de carbon poate fi:

- sp^3 — atom de carbon primar, secundar, terțiar sau cuaternar,
- sp^2 — atom de carbon secundar, terțiar sau cuaternar,
- sp — atom de carbon terțiar sau cuaternar.

Reactivitatea chimică a unui compus organic oarecare va depinde între altele și de tipul legăturilor chimice pe care le comportă, acestea fiind asemănătoare grupărilor funcționale.

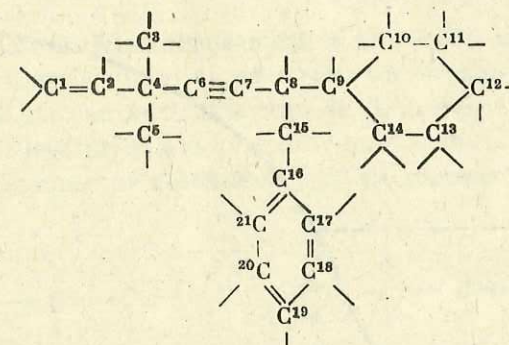
ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

- Care sînt legăturile covalente care apar în compuşii organici?
- Cum se pot clasifica legăturile chimice covalente după natura atomilor pe care ti unesc?
- Care sînt condițiile formării unei legături covalente?
- Ce tipuri de hibridizare acceptă atomul de azot? Dar cel de carbon?
- La ce specii de atomi pot apărea și dublete electronice π ?

Exerciții și probleme

1. Explicați de ce atomii de carbon din acetilenă sînt terțiari?
2. Scrieți formula cite unui compus organic care conține: a) numai atomi de carbon primari; b) numai atomi de carbon secundari; c) numai atomi de carbon terțiari.
3. Se poate formula o structură care să conțină numai atomi de carbon cuaternari?
4. Explicați de ce legătura carbon-halogen scade ca energie și crește ca distanță în sensul F, Cl, Br, I.

5. Se consideră următorul schelet de atomi de carbon:



să se precizeze natura fiecăruia dintre ei.

6. O hidrocarbură aciclică cu formula moleculară C_7H_{14} nu conține decît un singur atom de carbon primar. Care este structura sa? Aceași întrebare cînd sînt doi atomi de carbon primar.

1.4. EFECTE ELECTRONICE ÎN MOLECULELE ORGANICE

Împărțirea legăturilor covalente, simple sau multiple, în legături omogene și legături eterogene derivă din diferența de electronegativitate a atomilor legați direct (tabelul nr. 3).

În general, pentru doi atomi A și B a căror electronegativitate este X_A și X_B , diferența de electronegativitate $X_A - X_B$ este nulă în cazul legăturilor omogene; această diferență capătă valori în cazul legăturilor eterogene. Ca urmare a acestui fapt legătura covalentă, pură în primul caz, capătă un caracter parțial ionic care se accentuează o dată cu mărirea acestor diferențe (fig. 5). Cum diferențele de electronegativitate între atomii elementelor organogene au, în general, valori mai mici decît unitatea, caracterul covalent al legăturii dintre acești atomi rămîne totuși preponderent, atîngînd proporții de 80—90%. Diferența pînă la o sută de procente reprezintă cuantumul de caracter parțial ionic al legăturilor covalente eterogene. Datorită acestui fapt unele legături covalente dintr-o moleculă organică apar polarizate, atomii legați prin acestea dobîndînd sarcini electrice fracționare ($\delta+$, $\delta-$), iar molecula în ansamblul ei prezintă un moment de dipol (μ).

Valoarea momentului de dipol se măsoară în unități Debye (D) și depinde de mărirea sarcinilor fracționare și de distanța dintre ele, adică

$$\mu = e \cdot d.$$

Tabelul nr. 3

Electronegativitatea
elementelor organogene

Elem.	X_{eV}	Elem.	X_{eV}
H	2,20	F	3,98
C	2,55	S	2,58
N	3,04	Cl	3,16
O	3,44	Br	2,96
		I	2,56

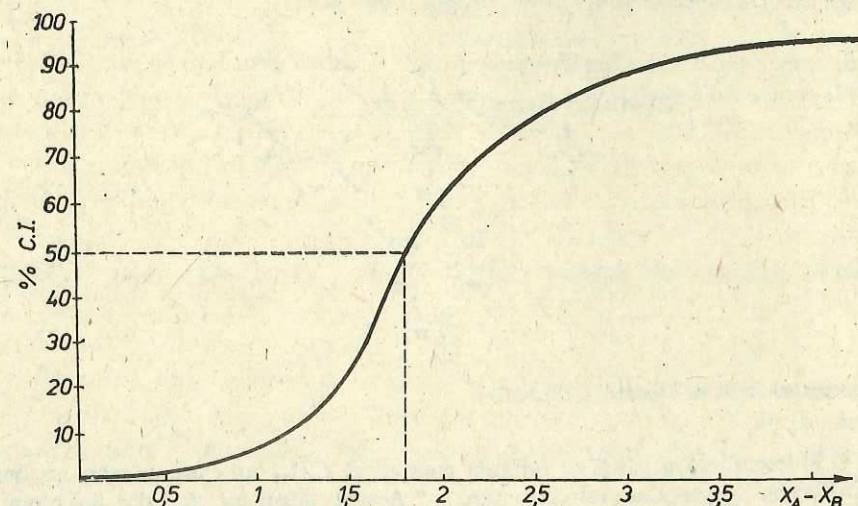


Fig. 5. Variația caracterului ionic (C.I.) al legăturii chimice în funcție de diferența de electronegativitate ($X_A - X_B$).

De aici decurge nemijlocit concluzia că polaritatea legăturii crește o dată cu diferența de electronegativitate dintre atomii legați. În funcție de această diferență ($X_A - X_B$) și de distanța interatomică, momentul de dipol variază pentru diferitele legături covalente din moleculele compușilor organici (tabelul nr. 4).

Momentul de dipol al unor legături covalente

Tabelul nr. 4

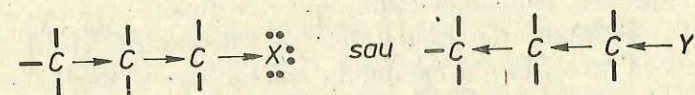
Legătură	$X_A - X_B$	Distanța, Å	μ (D)	Observații
C—C	0	1,54	0	nu are μ
C—H	0,35	1,08	0,44	
C—O	0,89	1,43	1,20	
C—S	0,03	1,81	0,60	ar trebui $\mu = 0$
C—N	0,49	1,47	1,03	
C—F	1,43	1,41	1,51	
C—Cl	0,61	1,77	1,90	
C—Br	0,41	1,91	1,80	
C—I	0,01	2,10	1,29	ar trebui $\mu = 0$

Ca urmare a polarizării unora din legăturile covalente ale unei molecule organice și a apariției unui moment de dipol al legăturii (și respectiv al moleculei) au loc deplasări și delocalizări, mai intense sau mai slabe, ale electronilor ce alcătuiesc legăturile respective.

Aceste deplasări de electroni sînt, de fapt, niște interacții electronice între atomii moleculei, traduse prin două tipuri de efecte: inductiv și electromer. Prezența permanentă sau temporară a acestor efecte imprimă moleculelor organice anumite comportări în reacțiile chimice la care participă.

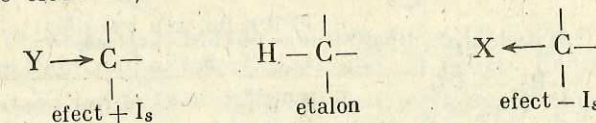
1.4.1. EFECTUL INDUCTIV

Interacția electronică intramoleculară ce constă din deplasarea electronilor sigma (σ) între anumiți atomi ai unei molecule organice poartă numele de *efect inductiv*. El este cauzat de diferența de electronegativitate dintre atomii parteneri ai unei legături și are loc printr-un mecanism de inducție electrostatică. Efectul inductiv se notează cu I și este reprezentat grafic prin săgeți drepte:



El scade cu creșterea distanței față de atomul cheie (cel care provoacă efectul), iar după aproximativ patru atomi de carbon, în catenă saturată, este practic nul. Efectul inductiv poate exista în unele molecule în mod permanent, în starea lor fundamentală și în acest caz el poartă numele de *efect inductiv static*, notat cu I_s . Dacă efectul inductiv apare în starea activată a moleculelor (sub acțiunea agenților fizici, a reactanților chimici sau a mediului de reacție), el are un caracter temporar și poartă denumirea de *efect inductiv dinamic*, notat cu I_d .

Efectul inductiv static fiind un efect de polarizare a legăturilor covalente se apreciază în comparație cu hidrogenul, legătura carbon-hidrogen fiind o covalență nepolară; în acest sens efectul I_s poate fi pozitiv sau negativ, după cum atomul sau gruparea de atomi care îl provoacă este respingătoare sau atrăgătoare de electroni, notîndu-se $+I_s$, respectiv $-I_s$.



Din diversitatea de atomi sau grupări de atomi capabile să provoace efecte inductive statice pozitive sau negative, sînt reunite în tabelul nr. 5, cele mai frecvent întîlnite în moleculele compușilor organici.

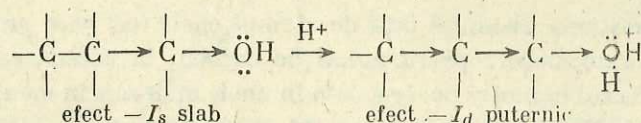
Tabelul nr. 5

Atomi și grupări cu efect inductiv static

Efect	Atomi, grupări de atomi
$+I_s$ (respingător de electroni)	$-\text{RN}^+ > -\text{O}^+ > -\text{S}^+$ CH_3 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$
$-I_s$ (atrăgător de electroni)	$-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$ $-\text{C}\equiv\text{CR} > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{C}_6\text{H}_5$ $-\text{NO}_2 > -\text{NO} > -\text{OH} > -\text{OR} > -\text{NH}_2 > -\text{SH}$

Efectul inductiv static crește proporțional cu diferența de electronegativitate. S-a calculat că pentru o diferență de electronegativitate egală cu 1,7 eV, distribuția electronilor sigma (σ), ca urmare a efectului inductiv static, se face astfel încât legătura între atomii respectivi este 50% covalentă și 50% ionică.

Efectul inductiv dinamic, I_d , reprezintă de asemenea o polarizare a legăturilor covalente simple. El apare ca urmare a acțiunii exercitate de forțele electrice din centrul de reacție (în starea activată a moleculei) asupra unei anumite părți a moleculei. Semnul efectului inductiv dinamic (+ sau -) depinde de necesitățile electronice ale reacției, deoarece deplasările electronice se fac în așa fel încât să favorizeze la maximum reacția care se desfășoară:



Cînd valoarea efectului I_d este mică el poate avea ambele semne; cînd au loc deplasări electronice mai mari, semnul său se definește univoc. În tabelul nr. 6, sînt prezentate principalele grupări de atomi sau atomi individuali ce pot provoca efecte inductive dinamice.

Tabelul nr. 6

Atomi și grupări cu efect inductiv dinamic

Efect	Atomi, grupări de atomi
I_d	-OH> -OR> -SH> -SR
	-CH ₃ > -NR ₂ > -OR
	-I> -Br> -Cl> -F

Din compararea datelor din tabelele 5 și 6 rezultă că cele două efecte inductive I_s și I_d tind să varieze în sens invers deoarece aceste interacții electronice sînt legate și de volumul atomului sau grupării cheie.

Efectul inductiv al unui atom sau grupări de atomi se poate evalua experimental prin determinarea tăriei acizilor carboxilici în care s-a introdus și atomul sau gruparea de atomi urmărită.

În tabelul nr. 7 sînt reunite cîteva exemple care ilustrează modalitatea de punere în evidență a efectului inductiv.

Tabelul nr. 7

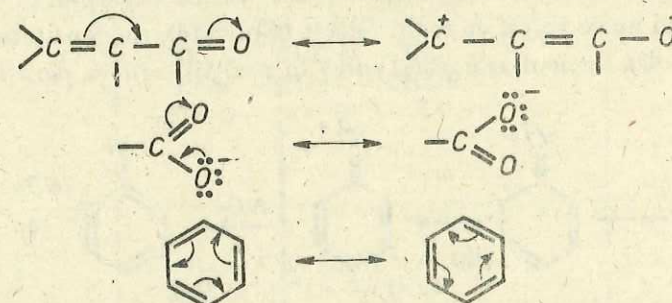
Efectul unor substituenți asupra tăriei acidului acetic

Substituent	Acid	$K_a \cdot 10^5$	Efect
H—	H—CH ₂ —COOH	1,8	etalon
Cl—	Cl—CH ₂ —COOH	155	-I apreciabil
F—	F—CH ₂ —COOH	217	-I puternic
CH ₃ —	CH ₃ —CH ₂ —COOH	1,33	+I slab
HO—	HO—CH ₂ —COOH	11,2	-I mediu
CH ₃ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	1,55	+I slab
CH ₂ =CH—	CH ₂ =CH—CH ₂ —COOH	4,62	-I scăzut
C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —CH ₂ —COOH	5,61	-I scăzut

Efectul inductiv, static sau dinamic, joacă un rol important în desfășurarea și dirijarea numeroaselor reacții chimice ale compușilor organici; el determină sensul în care un reactiv, în funcție de polaritatea sa, va ataca molecula organică și prefigurează maniera în care legăturile sigma (σ) se vor scinda în momentul reacției.

1.4.2. EFECTUL ELECTROMER ȘI CONJUGĂRI DE ELECTRONI

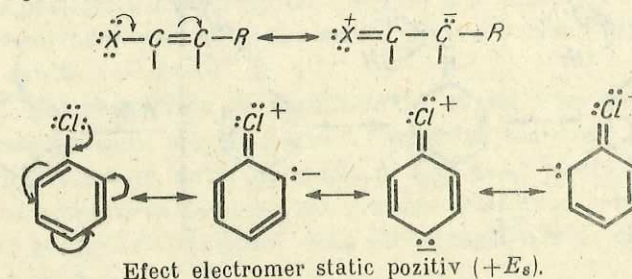
Interacția electronică intramoleculară, în care au loc deplasări ale electronilor pi (π) ai unor legături multiple (duble sau triple) este cunoscută sub denumirea de *efect electromer*. Această deplasare electronică poate avea loc datorită atracției electronilor π de către un anumit atom din moleculă sau datorită posibilității electronilor π de a interacționa (de a se conjuga) cu alți electroni, π , σ sau p , din moleculă. Efectul electromer se notează cu simbolul E și se reprezintă grafic prin săgeți curbe, care indică sensul deplasării electronilor π .



Dacă efectul electromer constituie o deplasare permanentă a electronilor π , existentă în starea fundamentală a moleculei, el poartă denumirea de *efect electromer static* și se notează cu simbolul E_s . (Acest tip de efect este adeseori denumit *efect mezoimer*, notat cu simbolul M .)

Diferenții atomi sau grupări de atomi cunoscute pot exercita într-o moleculă un efect electromer static respingător de electroni pentru care se folosește simbolul $+E_s$ sau atrăgător de electroni, simbolizat $-E_s$.

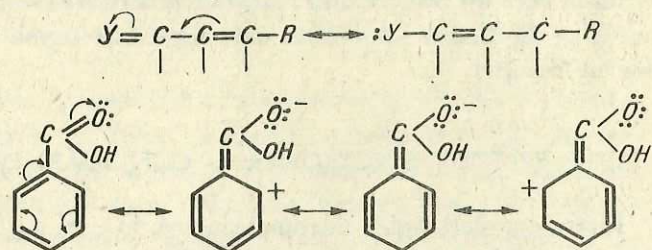
Cînd un atom care posedă electroni p (neparticipanți) izolat sau făcînd parte dintr-o grupare funcțională, este legat direct de un atom de carbon aparținînd unei legături duble, el exercită asupra moleculei un efect $+E_s$ (acționează respingător de electroni).



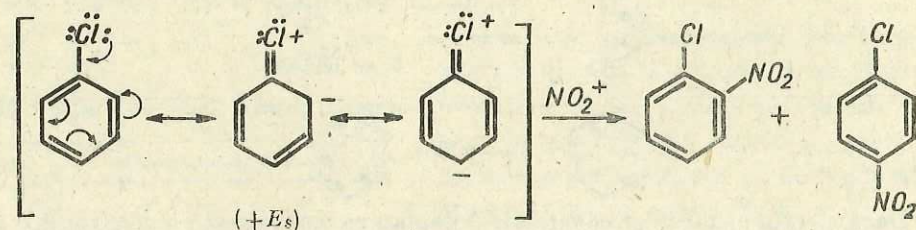
Efect electromer static pozitiv ($+E_s$).

Cind o grupare funcțională sau un atom participă la o legătură dublă de la capătul unui sistem nesaturat, el provoacă un efect electromer $-E_s$, atrăgător de electroni.

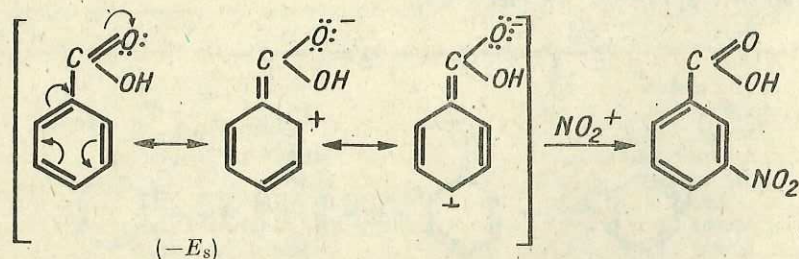
Efect electromer static negativ (E_s).



În cazul efectului $+E_s$ are loc o conjugare a electronilor p cu cei π (conjugare $p-\pi$), datorită căreia densitatea electronică scade la atomul sau gruparea care provoacă efectul $+E_s$, și crește la sistemul nesaturat adiacent. Consecința o constituie apariția sarcinilor electrice în anumite puncte ale moleculei care pot deveni astfel centre de reacție. De exemplu, nitrarea monoclorbenzenului nu se va putea realiza decât în punctele de densitate electronică crescută ($-$) din nucleul aromatic, adică în pozițiile *orto* și *para* față de clor.



În cazul efectului $-E_s$ are loc o conjugare a electronilor π ai sistemului nesaturat cu cei ai dublei legături de la atomul sau din gruparea funcțională ce provoacă efectul (conjugare $\pi-\pi$). Consecința o constituie modificarea densității electronice a sistemului cu apariția sarcinilor electrice repartizate conform caracterului atrăgător de electroni al substituentului (atomul sau gruparea funcțională). Apariția acestor sarcini pe ansamblul moleculei determină comportări univoce ale acestora în diferite reacții. De exemplu, nitrarea acidului benzoic nu se va putea realiza decât în poziția *meta* din nucleul aromatic.



Ca o regulă generală, pentru sistemele aromatice, se poate spune că substituenții de ordinul I provoacă în nucleul aromatic un efect $+E_s$, iar cei de ordinul II un efect $-E_s$, efecte care justifică reactivitatea selectivă a diferitelor poziții din nucleul benzenic.

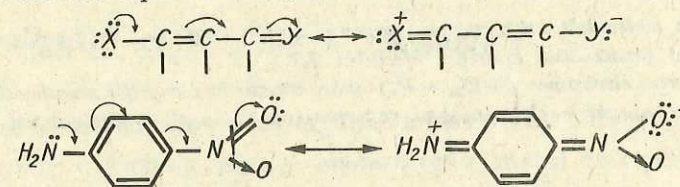
Efectul electromer static, atrăgător sau respingător de electroni, provoacă o polarizare permanentă a moleculei și orientează reacționabilitatea sa chimică. În tabelul nr. 8, sint prezentate principalele grupări funcționale și atomi capabili să provoace efecte electromere.

Tabelul nr. 8

Atomi și grupări cu efect electromer static

Efect	Atomi, grupări de atomi	Conjugare
$+E_s$	$-\text{O}^- > -\text{OR} > \text{R}_2\text{O}^+ -$ $-\text{NR}_2 > -\text{NHR} > -\text{NH}_2$ $-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{NHCOR}$ $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$	$p-\pi$
$-E_s$	$=\text{S} > =\text{O} > =\text{NR} > =\text{CR}_2$ $-\text{NO}_2 > -\text{NO} > -\text{COOH}$	$\pi-\pi$

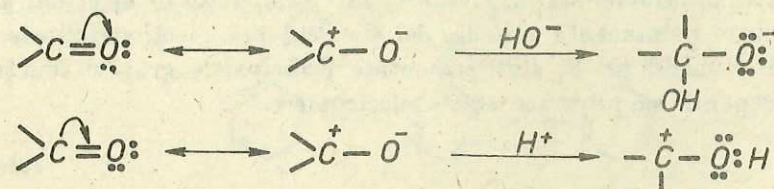
Se cunosc și cazuri (anumite sisteme nesaturate) în care efectele $+E_s$ și $-E_s$ se pot manifesta simultan și se pot combina reciproc. În astfel de molecule au loc ambele tipuri de conjugări electronice și consecința o constituie



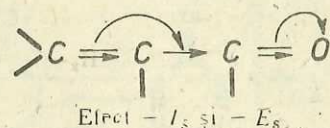
modificarea parțială a însușirilor chimice ale moleculelor. De exemplu, bazicitatea para-nitroanilinei este mai scăzută decât a anilinei (din care cauză se diazotează mult mai greu).

Dacă efectul electromer se manifestă în cursul unei reacții, la cererea directă a reactantului, atunci el are un caracter temporar și este denumit *efect electromer dinamic*, notat cu simbolul E_d . Acest efect, ca și în celelalte cazuri, poate fi provocat de atomi sau grupări de atomi respingătoare de electroni, cînd i se atribuie simbolul $+E_d$ sau atrăgătoare de electroni, cînd se notează cu simbolul $-E_d$.

Efectul E_d se manifestă în același sens cu efectul electromer static, accentuând polaritatea legăturii asupra căreia se exercită; de exemplu, sub influența efectului E_d provocat de ionul hidroxil sau de un proton, deplasarea dubletului π dintr-o grupare carbonilică poate fi totală:



Deoarece efectul inductiv ($+I$ sau $-I$) este legat de deplasarea electronilor σ , el se poate manifesta independent în orice moleculă saturată în care există posibilitatea polarizării unei legături covalente simple. Efectul electromer, reprezentînd conjugări ale electronilor π , nu se mai poate manifesta independent pentru că în diferitele molecule nesaturate, alături de legăturile formate prin electroni π , apar și legături realizate prin electroni σ ; din acest motiv, de obicei, efectul electromer este însoțit și de un efect inductiv:



În general, la sistemele nesaturate, ca și la cele aromatice, în măsura în care cele două efecte sînt identice ca sens, ele se suprapun și accentuează reactivitatea chimică a moleculelor respective.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

- De ce în moleculele unor compuși organici apare momentul de dipol?
- Care sînt consecințele apariției efectului I_s ?
- De ce efectul electromer ($+E_s$, $-E_s$) apare numai în compușii nesaturați?
- Ce sînt conjugările electronice și ce consecințe au pentru reactivitatea moleculelor organice?

Exerciții și probleme

1. Care este relația dintre intensitatea efectului inductiv $-I$ provocat de un atom și locul pe care îl ocupă în sistemul periodic?

2. Se dau următorii acizi și constantele lor de aciditate:

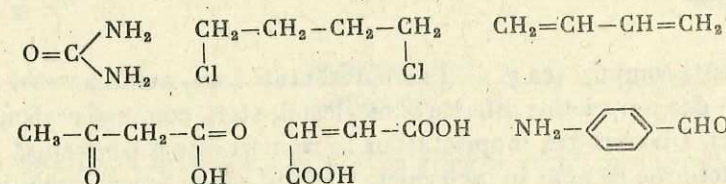
Acid acetic	CH_3-COOH	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Acid malonic	$HOOC-CH_2-COOH$	$K_{a1} = 140 \cdot 10^{-5}$
		$K_{a2} = 0,22 \cdot 10^{-5}$

Explicați de ce acidul malonic este mai tare decît acidul acetic la prima treaptă de ionizare și mai slab decît acesta la a doua treaptă de ionizare.

3. Clasificați acizii formulați mai jos, în ordinea scăderii tăriei lor, ținînd seama de semnul și intensitatea efectelor existente:

- a) CH_3-COOH , b) $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$,
c) $CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$, d) $C_6H_5-CH_2-COOH$.

4. Indicați prin săgeți drepte sau curbe efectele electronice existente în moleculele formulate mai jos:



5. Se consideră fenolii de mai jos și constantele lor de ionizare: fenol: $1,2 \cdot 10^{-10}$; o-nitrofenol: $6,17 \cdot 10^{-8}$; 2,4-dinitrofenol: $8,13 \cdot 10^{-5}$; 2,4,6-trinitrofenol: $5,13 \cdot 10^{-1}$. Explicați de ce apariția și înmulțirea numărului de grupări nitro provoacă o creștere continuă a valorii constantei de ionizare.

6. Se consideră următorii acizi monocarboxilici și constantele lor de aciditate ($K_a \cdot 10^5$):

$CH_3-COOH = 1,8$	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH = 4,5$
$CH_2F-COOH = 217$	$CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH = 3$
$CH_2Cl-COOH = 155$	$CH_3-CHCl-CH_2-COOH = 9$
$CH_2Br-COOH = 138$	$CH_3-CH_2-CHCl-COOH = 139$
$CH_2I-COOH = 75$	

Explicați sensul variației valorilor constantelor de aciditate din punctul de vedere al efectelor inductive.

1.5. IZOMERIA COMPUȘILOR ORGANICI

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

Se numesc izomeri două sau mai multe substanțe organice care au aceeași formulă moleculară (aceeași compoziție) dar care prezintă proprietăți fizico-chimice diferite. De exemplu, pentru compoziția exprimată prin formula moleculară C_4H_8O se pot avea în vedere mai multe substanțe, și anume:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$	aldehidă butirică (butanal)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C—CH}_3$ O	metiletilcetonă (butanonă)
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	metilalileter
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH=CH}_2$	viniletileter
$\text{CH}_2=\text{C—CH}_2\text{—OH}$ CH ₃	alcool 2-metilalilic

Toți acești compuși (ca și alții nereprezențați aici), avînd aceeași compoziție ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) dar proprietăți diferite (sînt alcooli, eteri, compuși carbonilici etc.) sînt izomeri. Diversitatea proprietăților la izomeri este o consecință a deosebirilor structurale ce apar în moleculele lor. Din cauza fenomenului izomeriei, în cazul substanțelor organice stabilirea compoziției reprezintă doar un prim pas în cunoașterea acestora; caracterizarea definitivă a unei astfel de substanțe este realizată numai prin stabilirea structurii sale chimice.

Numărul izomerilor generați de o compoziție dată este legat de gradul de complexitate a compoziției: cînd aceasta este simplă (număr mic de atomi, din specii puține) numărul izomerilor este foarte redus sau nu apar izomeri; o dată cu creșterea numărului de atomi componenți (eventual și a numărului de specii de atomi) numărul de izomeri poate crește extraordinar de mult.

CH_4O	$\text{CH}_3\text{—OH}$	alcool metilic	1 izomer
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	alcool etilic	2 izomeri
	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	eter metilic	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	alcool propilic	
	$\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3$	alcool izopropilic	3 izomeri
	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	metiletileter	

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$		25 izomeri
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$		507 izomeri
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$		5 622 109 izomeri

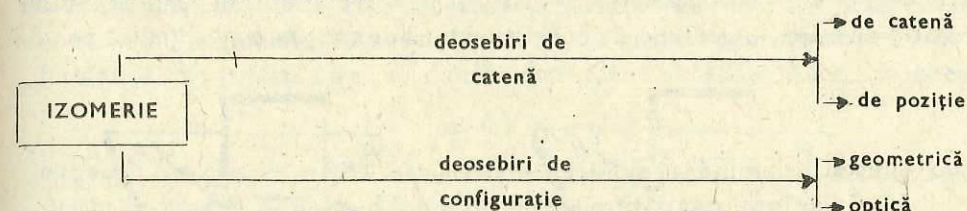
Din aceste exemple decurge o concluzie importantă și anume: izomeria constituie, între altele, cauza multitudinii, teoretic infinită, de compuși organici. Pentru o compoziție dată se cunosc, la un moment dat, un anumit număr de aranjamente ale atomilor componenți, corespunzătoare la tot atîtea structuri; oricînd se poate descoperi un nou aranjament (dacă permite complexitatea compoziției), respectiv o nouă structură care reprezintă un nou compus organic.

În chimia organică apar numeroase tipuri de izomerie deosebite între ele prin:

— cauzele specifice care le determină,

— condițiile structurale sau de compoziție necesare,
— consecințele lor.

Clasificarea diferitelor tipuri de izomerie ține seama de sediul deosebirilor structurale dintre izomeri; acesta poate fi localizat în catena de bază a moleculei (deosebiri de catenă) sau la cel puțin unul din atomii de carbon constituenți (deosebiri de configurație). Din acest punct de vedere se folosește următoarea schemă de clasificare:



Aceste tipuri de izomerie nu au același grad de răspîndire printre compușii organici și nici aceeași importanță prin consecințele lor. De aceea, în continuare, se vor lua în discuție numai cîteva tipuri de izomerie.

1.5.1. IZOMERIA GEOMETRICĂ (ETILENICĂ)

Acest tip de izomerie își datorează existența fenomenului de blocare a rotației libere a doi atomi de carbon uniți prin legătură dublă sau care fac parte dintr-un ciclu plan. În asemenea condiții, în molecula din care fac parte cei doi atomi de carbon uniți direct, apare un plan de referință: în primul caz planul π al legăturii duble, în cel de-al doilea planul ciclului. Față de aceste planuri perechile de substituenți de la cei doi atomi de carbon se dispun rigid în spațiu (fig. 6).

Dacă este asigurată condiția de neidentitate a substituenților aceluiași atom de carbon, adică:

$$a \neq b \quad \text{și} \quad c \neq d$$

și este respectată simultan pentru ambii atomi de carbon, atunci, din motive de simetrie, o pereche de substituenți, respectiv cîte un substituent de la fiecare din cei doi atomi de carbon (a și c sau b și d , respectiv a și d sau b și c)

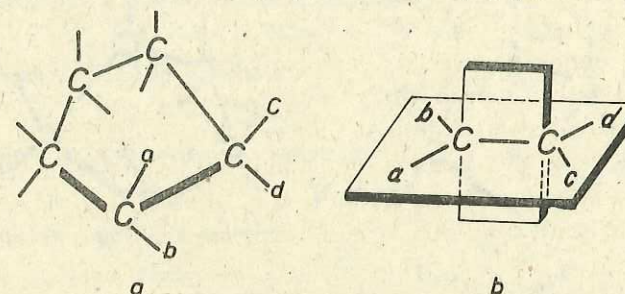


Fig. 6. Condiții structurale de blocare a rotației libere la doi atomi de carbon legați direct: a — apartenența la un ciclu; b — apartenența la o legătură dublă.

vor putea avea două dispoziții spațiale distincte: de aceeași parte a planului de referință sau de o parte și de alta a acestui plan. Aceste două situații au fost denumite cu termenii latini corpunzatori: *cis* — de aceeași parte, *trans* — de o parte și de alta.

Pentru un caz concret, de exemplu 2-butena, se poate constata că respectându-se condiția de neidentitate a substituenților aceluiasi atom de carbon ($a = \text{CH}_3$ și $b = \text{H}$ respectiv $c = \text{CH}_3$ și $d = \text{H}$) simultan pentru ambii atomi de carbon, o pereche de substituenți, de exemplu b și d (adică cei doi

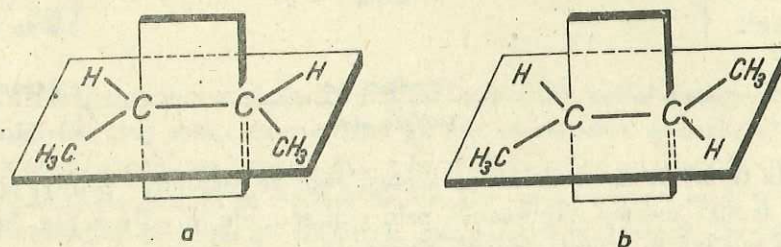
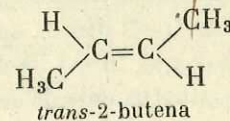
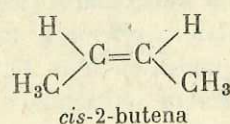


Fig. 7. Schema structurii celor doi izomeri ai 2-butenei:
a — *cis*-2-butenă; b — *trans*-2-butenă.

atomi de hidrogen) pot avea numai două dispoziții spațiale: *cis* și *trans* (fig. 7). Simplificat cele două dispoziții spațiale ale izomerilor geometrice *cis-trans* ai 2-butenei se pot reprezenta astfel:



planul de referință fiind subînțeles.

Aceeași situație se întâlnește și la derivații ciclici; dispoziția spațială a doi substituenți vecini, față de planul ciclului, poate fi *cis* sau *trans*. De exemplu în cazul 1, 2-diclorciclopentanului, fiind respectate toate condițiile necesare, apar cei doi izomeri: *cis* și *trans* (fig. 8).

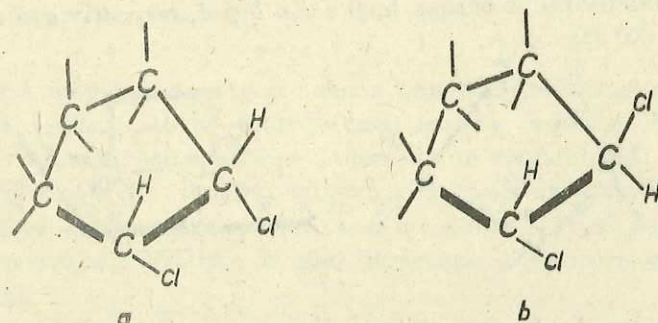
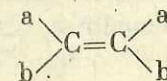


Fig. 8. Schema structurii celor doi izomeri geometrice ai 1,2-diclorciclopentanului:
a — izomer *cis*; b — izomer *trans*.

În exemplele de mai sus, ca și în multe altele întâlnite în studiul chimiei organice, perechea de substituenți pe care îi poartă un atom de carbon se repetă și la celălalt, adică se găsesc de fapt în relația:



În asemenea situație este ușor de ales perechea de substituenți de referință și de stabilit izomerul *cis* respectiv *trans*. În cazul în care trebuie rezolvată forma cea mai generală a relației de neidentitate a substituenților, adică relația

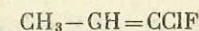
$$a \neq b \neq c \neq d$$

alegerea perechii de substituenți de referință și stabilirea dispoziției sale în spațiu întâmpină serioase dificultăți, creînd numeroase confuzii.

Pentru rezolvarea unor astfel de probleme s-au elaborat reguli de procedură, bazate pe criterii obiective, care elimină orice confuzie. Acestea sînt următoarele:

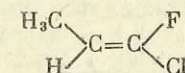
- pentru fiecare substituent se stabilește numărul de ordine (Z) al atomului care se leagă direct de atomul de carbon,
- se stabilește prioritatea standard a substituenților (ordinea descrescătoare a valorilor lui Z),
- se aleg ca pereche de referință substituenții cu prioritate minimă de la fiecare atom de carbon,
- dacă aceștia se găsesc la distanță minimă (respectiv de aceeași parte a planului de referință), este vorba de izomerul *cis*; pentru evitarea oricăror confuzii denumirea *cis* a fost înlocuită cu simbolul Z (de la germanul *zusammen* = împreună).
- dacă aceștia se găsesc la o distanță maximă (de o parte și de cealaltă a planului de referință), este vorba de izomerul *trans*; din aceleași motive ca mai sus, denumirea *trans* a fost înlocuită cu simbolul E (de la germanul *entgegen* = opus).

De exemplu, 1,1-clorfluorpropena



are respectate toate condițiile pentru a prezenta izomerie geometrică dar nu se pot formula izomerii *cis* și *trans*. Conform regulilor amintite se va proceda la:

- stabilirea sistemului de substituenți



- stabilirea lui Z pentru fiecare substituent

$$\text{H}_3\text{C} = 6 \quad \text{H} = 1 \quad \text{F} = 9 \quad \text{Cl} = 17$$

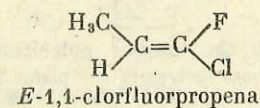
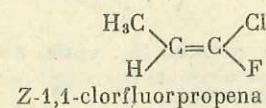
- stabilirea ordinei de prioritate

$$\text{Cl} > \text{F}, \quad \text{H}_3\text{C} > \text{H}$$

- stabilirea substituenților de referință

$$\text{H și F}$$

- formularea celor doi izomeri



În aceste condiții nu mai apare nici o ambiguitate și nici o confuzie, motiv pentru care sistemul $Z - E$ înlocuiește rapid sistemul *cis-trans* care nu poate rezolva decât cazuri simple.

Trecerea celor două forme (*cis-trans* sau mai exact $Z - E$) una în alta nu este total imposibilă, dar ea nu are loc decât în condiții cu totul speciale. Existența acestui tip de izomerie modifică, uneori apreciabil, atât proprietățile fizice, cât și pe cele chimice.

1.5.2. IZOMERIA OPTICĂ (ENANTIOMERIA)

Acest tip de izomerie este determinat la compușii organici de asimetria lor moleculară. Este considerată asimetrică o moleculă al cărei model structural spațial nu se suprapune peste imaginea sa în oglindă (obiectul și imaginea sa în oglindă se găsesc în relația de nesuperpozabilitate). Prezența acestei însușiri la un compus organic oarecare este pusă în evidență prin studiul comportării sale în lumină polarizată: substanțele care prezintă asimetrie moleculară rotește planul luminii polarizate indiferent de starea de agregare în care se găsesc. Ele sînt numite, din acest motiv, substanțe *optic active*.

Orice substanță care prezintă activitate optică se găsește întotdeauna sub forma unei perechi (cel puțin) de structuri numite *antipozi optici* sau *enantiomeri*. Deoarece compoziția și proprietățile fizico-chimice sînt riguros identice pentru ambii termeni ai unei perechi de enantiomeri, deosebirea dintre ei se stabilește din comportarea față de lumina polarizată (fig. 9). Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta sau în sensul acelor ceasornicului (sens orar) este denumit *dextror* și notat cu semnul (+); cel care rotește planul luminii polarizate spre stînga sau în sens opus acelor unui ceasornic (sens antiorar) este denumit *levor* și notat cu semnul (−). Din valoarea α a unghiului de rotație se calculează pentru substanțele optic active o constantă, $[\alpha]$, numită rotație specifică care, în cazul soluțiilor, este:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc}$$

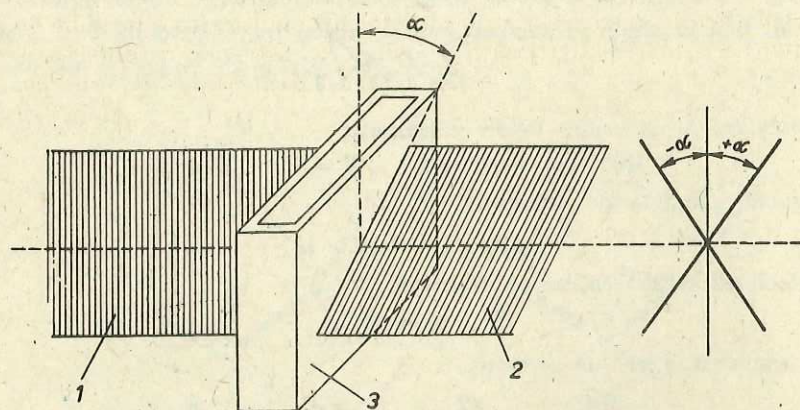


Fig. 9. Rotația luminii polarizate la substanțele optic active: 1 — planul luminii polarizate incidente; 2 — planul luminii polarizate emergente (rotit); 3 — cuva cu soluție; α — unghiul de rotație.

unde l este lungimea stratului de substanță străbătut de lumina polarizată și c este concentrația procentuală a soluției.

Perechea de enantiomeri ai unei substanțe optic active prezintă aceeași putere rotatorie (rotesc cu același unghi planul luminii polarizate) însă de sens opus. Din această cauză amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri este optic inactiv, rotirea planului luminii polarizate fiind compensată reciproc.

Un astfel de amestec este numit *racemic* și se notează cu semnul ($\pm$). Din punct de vedere structural cei doi enantiomeri (+) și (−) se deosebesc prin configurația lor, adică prin ordinea de aranjare a atomilor componenți în ansamblul moleculei. Cele două structuri enantiomorfe, ca urmare a configurațiilor opuse, se comportă între ele ca obiectul și imaginea sa în oglindă: ele nu sînt superpozabile, nici prin translație, nici prin rotație, deoarece sînt simetrice una față de alta în raport cu un plan (oglină).

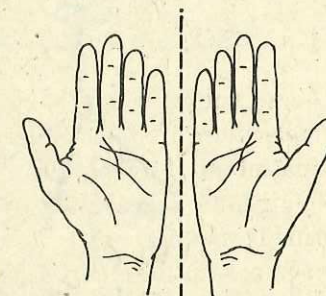


Fig. 10. Cuplu de obiecte enantiomorfe.

Relația de enantiomorfism poate fi ușor înțeleasă folosind câteva din multiplele exemple macroscopice curente, de exemplu, palma stîngă și cea dreaptă (fig. 10). Dacă una dintre ele este pusă în fața unei oglinzi, în oglindă se va forma imaginea celeilalte. Cele două palme (cea stîngă și cea dreaptă) sînt simetrice între ele în raport cu oglinda dar nu se pot suprapune (nu sînt superpozabile); ele reprezintă structuri asimetrice cu configurații opuse.

După cauzele care determină asimetria moleculară, izomeria optică poate fi de două feluri: izomerie optică cu carbon asimetric și respectiv fără carbon asimetric, primul tip fiind mult mai răspîndit, și deci mult mai important decât cel de-al doilea.

Un atom de carbon este asimetric atunci cînd cele patru valențe ale sale sînt satisfăcute de patru substituenți (atomi sau grupe de atomi) diferiți. Pentru cazul general al unui compus de tipul $C a, b, c, d$ dacă între cei patru substituenți există relația de neidentitate, adică $a \neq b \neq c \neq d$, atunci, datorită structurii tetraedrice a atomului de carbon, rezultă o pereche de aranjamente spațiale (enantiomeri) care se comportă între ele ca obiectul și imaginea sa în oglindă (fig. 11). Cele două aranjamente nu sînt superpozabile,

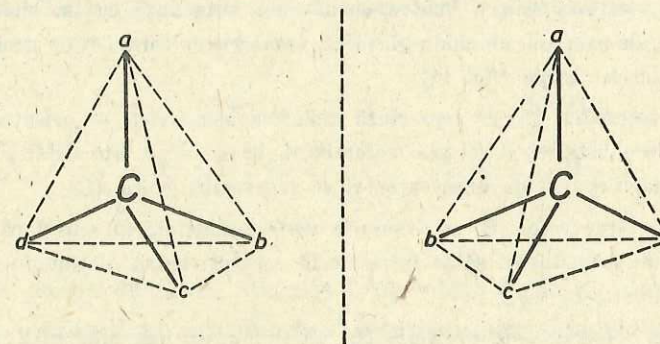


Fig. 11. Atomul de carbon asimetric.

iar atomii de carbon asimetrici au configurațiile inversate. Un aranjament va fi enantiomerul dextrogir și celălalt enantiomerul levogir.

Redarea relației de enantiomorfism se face de obicei cu ajutorul modelelor structurale și se reprezintă grafic prin intermediul formulelor sterice (fig. 12)

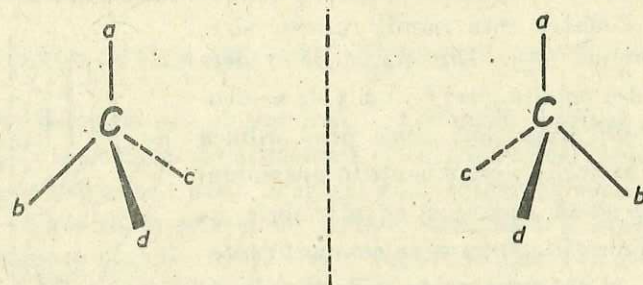


Fig. 12. Pereche de enantiomeri în formulare sferică.
(Substituenții *a* și *b* — în planul hirtiei, substituentul *c* — în spatele hirtiei, substituentul *d* — către observator.)

sau al formulelor de proiecție (plane). Trecerea de la modelul structural la formula de proiecție rezultă din proiectarea în plan a modelului spațial (fig. 13).

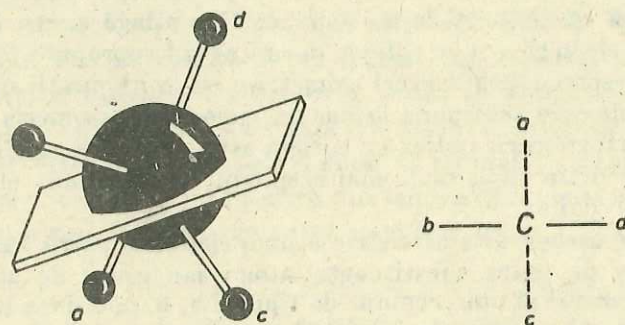


Fig. 13. Proiectarea în plan a structurii spațiale de tip tetraedru.

Pentru ca formula de proiecție să fie corectă ea trebuie elaborată după anumite reguli (convenția de proiecție Fischer). Pentru cazul unei substanțe cu un singur atom de carbon asimetric, de exemplu aldehida glicerică, transcrierea formulei de proiecție corectă parcurge următoarele etape (fig. 14):

1) modelul tetraedric (A) ce reprezintă molecula asimetrică, se orientează astfel ca muchia ce unește substituenții cei mai voluminoși (în cazul de față CHO și CH₂OH) să se plaseze cit mai departe de observator și se reprezintă grafic (B);

2) imaginea tetraedrului (B) se transcrie perfect simetric în sensul că muchiile ce unesc perechile de substituenți să se întretaie în centrul figurii, obținându-se o formulă de proiecție schematizată (C);

3) se transcrie formula de proiecție (D) eliminându-se muchiile care nu corespund unor legături chimice.

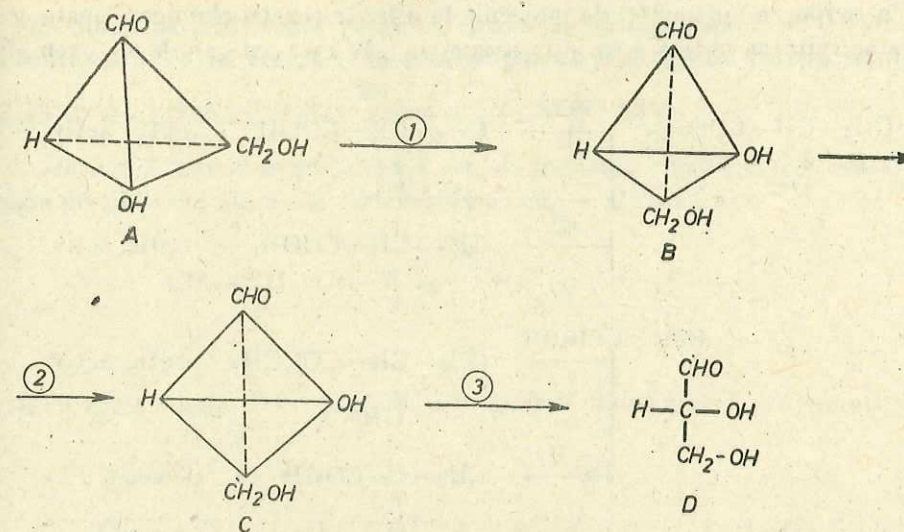
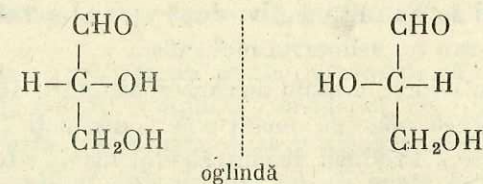
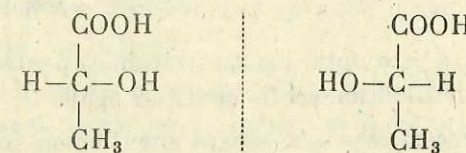


Fig. 14. Etapele trecerii de la modelul structural la formula de proiecție.

Formulele de proiecție redau mulțumitor relația de enantiomerie — nesuperpozabilitatea obiectului cu imaginea sa în oglindă.

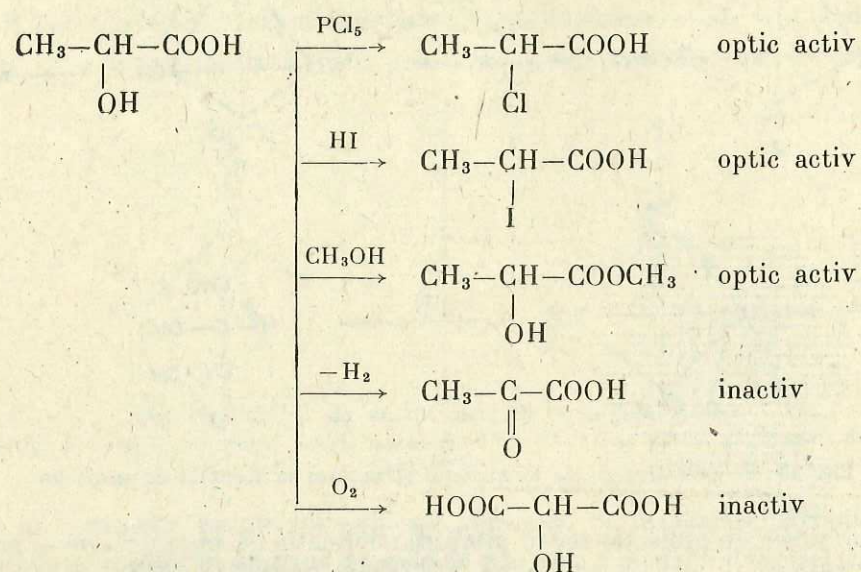


Prezența într-o moleculă organică a unui atom de carbon asimetric determină asimetria moleculară și generează o pereche de enantiomeri, (+) și (−). De exemplu, în cazul acidului α-hidroxipropionic (lactic) atomul de carbon din poziția 2 este asimetric având cele patru valențe satisfăcute de patru substituenți diferiți: H, CH₃, COOH și OH; din acest motiv el poate adopta două configurații distincte, determinând existența a doi enantiomeri: levogir și dextrogir:



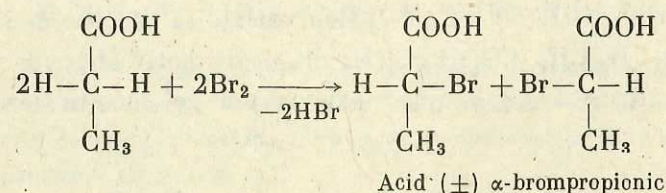
Cei doi enantiomeri au aceleași proprietăți fizice și chimice, deosebirea dintre ei reprezentând-o numai sensul rotației optice. Amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri va fi optic inactiv (amestec racemic).

Participarea unei astfel de molecule la diferite reacții chimice îi poate conserva activitatea optică, respectiv asimetria, sau i-o poate anula, de exemplu:



Se obțin compuși activi sau inactivi după cum stereochemia transformării suferite a conservat sau nu asimetria moleculei.

Compușii optic activi cu un atom de carbon asimetric sînt foarte numeroși; cei răspîndiți în natură apar ca enantiomeri distincți (de exemplu hidroxiacizi, aminoacizi etc.). Producții de sinteză sînt însă, în toate cazurile, amestecuri racemice deoarece probabilitatea formării în timpul reacției a fiecăruia din cei doi enantiomeri este riguros egală. De exemplu, prin bromurarea acidului propionic se obține acidul α -brompropionic care conține un atom de carbon asimetric:



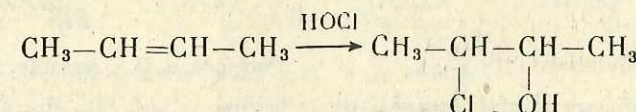
Produsul de sinteză este optic inactiv (racemic) pentru că în timpul reacției se formează ambii enantiomeri în cantități egale.

Din amestecurile racemice se pot separa enantiomeri folosind așa-numitele metode de dedublare a racemicilor, care pot fi mecanice, fizice sau chimice.

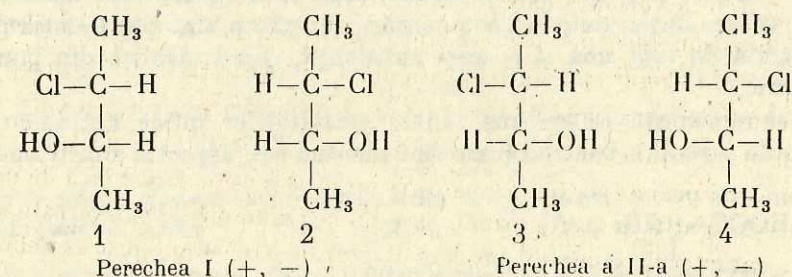
Cînd numărul atomilor de carbon asimetrici dintr-o moleculă crește se mărește corespunzător și numărul enantiomerilor; astfel cînd o moleculă are 2 atomi de carbon asimetrici compusul respectiv prezintă patru enantio-

meri (două perechi); cînd posedă 3 atomi de carbon asimetrici prezintă opt enantiomeri (patru perechi); în general pentru n atomi de carbon asimetrici apar 2^n enantiomeri, adică $\frac{2^n}{2}$ perechi (+) și (-).

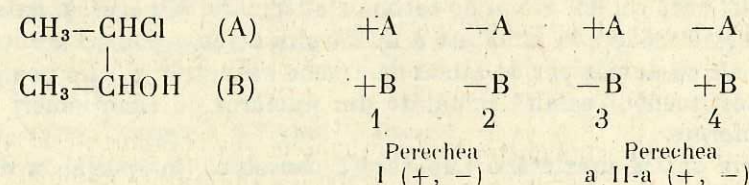
Dacă la 2-butenă se adăunează acid hipocloros, rezultă 3-clor-2-butanolul care prezintă doi atomi de carbon asimetrici, — atomii 2 și 3:



Pentru acest compus sînt posibile următoarele două perechi de enantiomeri:

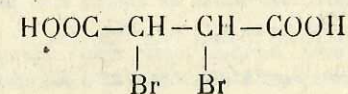


Folosind modele structurale se poate demonstra că acestea sînt singurele configurații posibile pentru compusul considerat. Dacă se notează cu A și B cei doi atomi de carbon asimetrici și se păstrează semnele de rotație optică (+ și -) pentru configurațiile de mai sus, se poate scrie:

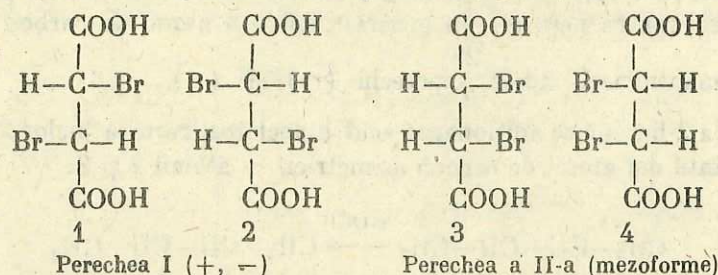


Între cei patru izomeri sterici există următoarele relații: 1 și 2 sînt enantiomeri, 3 și 4 sînt enantiomeri (cele două perechi); 1 sau 2 față de 3 sau 4 sînt diastereoizomeri (izomeri sterici nesuperpozabili, dar între care nu există relația obiect-imagine în oglindă).

În cazul în care la cei doi atomi de carbon asimetrici se găsește aceeași substituție, numărul enantiomerilor se reduce la jumătate, de exemplu pentru acidul 2,3-dibromsuccinic



se pot scrie (sau modela) următoarele patru configurații:



Cele patru configurații sînt imagini de oglindire, două cîte două; în timp ce configurațiile 1 și 2 sînt nesuperpozabile (sînt deci enantiomeri), configurațiile 3 și 4 sînt superpozabile pentru că au un plan de simetrie (planul dus între atomii de carbon 2 și 3). Aceste ultime două configurații sînt inactive din punct de vedere optic, datorită compensării interne și sînt numite *mezoforme*; ele reprezintă de fapt una și aceeași substanță, fiind identice din punct de vedere steric.

Dacă se reprezintă, ca mai sus, tabelul activităților optice, notînd cu A cei doi atomi de carbon asimetrici (care sînt identici sub aspectul substituenților) rezultă:

HOOC-CHBr (A)	+A	-A	+A	-A
HOOC-CHBr (A)	+A	-A	-A	+A
activitatea optică	→ (+2A)	(-2A)	(0)	(0)
	Pereche (+, -)		Mezoforme	

În general, în cazul compușilor cu doi atomi de carbon asimetrici în moleculă rezultă: a) două perechi de enantiomeri, dacă cei doi atomi de carbon asimetrici sînt deosebiți (au putere rotatorie diferită); b) numai o pereche de enantiomeri dacă cei doi atomi de carbon sînt identici (au aceeași putere rotatorie). Această scădere la jumătate a numărului de enantiomeri are loc numai la moleculele cu număr par de atomi de carbon asimetrici și care poartă exact aceeași substituenți, cealaltă jumătate din numărul de enantiomeri fiind de fapt mezoforme.

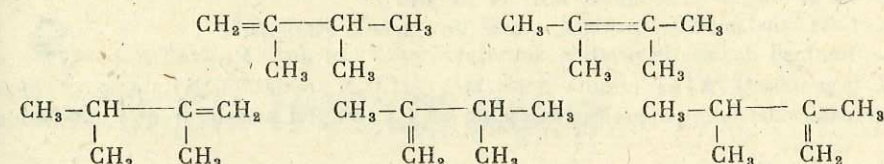
Izomeria optică prezintă o importanță deosebită, în special în domeniul biochimic deoarece multe din procesele biochimice din organismele animale sau vegetale, desfășurîndu-se sub acțiunea stereospecifică a diverselor enzime, folosesc sau produc molecule asimetrice sub forma unui singur enantiomer, dextrogir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

INTREBĂRI RECAPITULATIVE

- De ce izomeria este una din cauzele numărului foarte mare de compuși organici?
- Este posibilă izomeria geometrică la un derivat disubstituit în orto al benzenului? Explicații.
- Care sînt avantajele folosirii sistemului de notație E-Z pentru izomerii geometrici de tip etilenic?
- De ce și cînd apar la unii compuși optici mezoforme?
- De ce activitatea optică este legată de asimetria moleculară?

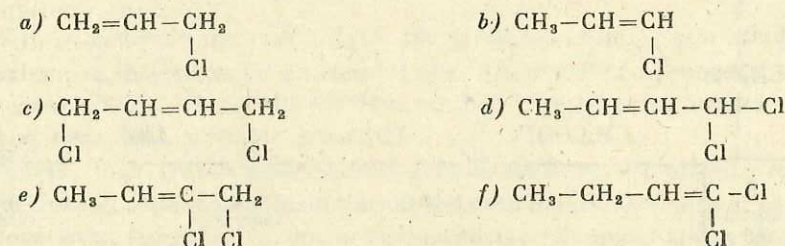
Exerciții și probleme

1. Se consideră următoarele structuri:



Care dintre ele prezintă izomerie geometrică de tip etilenic?

2. Se compară între ei compușii cu următoarele structuri:



Care dintre aceștia prezintă izomerie geometrică de tip etilenic? Scrieți structura izomerilor E-Z posibili.

3. Se consideră compusul aciclic cu formula moleculară $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ și se cere:

- a) Formula tuturor izomerilor geometrici și optici posibili și denumirea lor.
- b) Ce structură are compusul considerat dacă alcoolul obținut prin hidroliza sa nu se poate deshidrata pentru a forma o alcadienă?

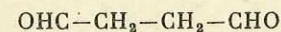
4. Se consideră următorii trei izomeri de poziție ai hexadienei:

- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- 2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

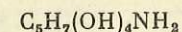
Să se precizeze:

- a) Câți izomeri geometrici E-Z prezintă fiecare?
- b) Care este formula lor structurală și denumirea corectă?

5. Se consideră compușii izomeri cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Să se arate dacă printre aceștia există izomeri geometrici E-Z și izomeri optici (+, -). Să se indice structura lor. Să se precizeze structura izomerului care după reducere urmată de oxidare menajată formează compusul:



6. Se consideră următorul compus aciclic cu formula moleculară:



Să se indice:

- Structura izomerului cu cel mai mic număr de atomi de carbon asimetrici.
- Structura izomerului cu cel mai mare număr de atomi de carbon asimetrici.

7. Butena prezintă doi izomeri de poziție:

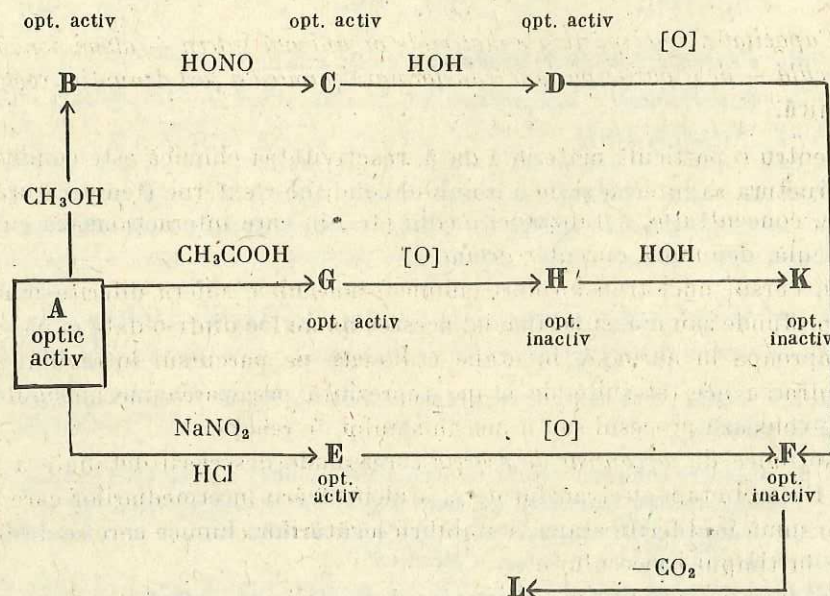
1-butena și 2-butena.

— Ce se obține prin adădirea HBr la fiecare?

— Care din produși prezintă atomi de carbon asimetrici?

— Produșii de reacție prezintă activitate optică sau nu? Motivați răspunsurile.

8. O substanță (A) cu formula moleculară $C_3H_7O_2N$ prezintă activitate optică. Supusă unor transformări chimice specifice își pierde sau își conservă această proprietate și anume:



Ținând seama de transformările care au loc, de faptul că substanța L este aldehydă acetică, se cere stabilirea formulelor de structură a compuşilor A, B, C, D, E, F, G, H și K.

2

REACTIVITATEA COMPUȘILOR ORGANICI

Capacitatea unei particule materiale organizată intern — atom, ion, radical, moleculă — de a participa la o transformare chimică a fost denumită **reactivitate chimică**.

Pentru o particulă materială dată, reactivitatea chimică este condiționată de structura sa internă și de ansamblul condițiilor externe (temperatură, presiune, concentrație, catalizator, mediu etc.) în care interacționează cu o altă particulă, denumită curent *reactant*.

În cursul unei transformări chimice moleculele suferă diferite modificări mai profunde sau mai superficiale; acestea nu au loc dintr-o dată ci pas cu pas, din aproape în aproape, în etape eșalonate pe parcursul întregului proces. Descifrarea acestei suite de etape reprezintă precizarea mecanismului prin care evoluează procesul sau a mecanismului de reacție.

Noțiunea de *mechanism de reacție* corespunde descrierii detaliate a intimității fiecărei etape de transformare, a identificării intermediarilor care apar și se consumă în diferite etape, a stabilirii legăturilor chimice care se desfac și se refac în timpul procesului etc.

În practică, studiul mecanismelor de reacție este urmărit prin cercetarea următoarelor aspecte:

- aspectul energetic (termodinamic) legat de variația energiei moleculelor inițiale, a intermediarilor și a produșilor finali,
- aspectul cinetic referitor la viteza cu care au loc diferitele transformări pe parcursul etapelor procesului,
- aspectul electronic legat de desfacerea unor legături covalente și de refacerea altora,
- aspectul geometric (steric) legat de modificările structurale ale moleculelor participante la reacție.

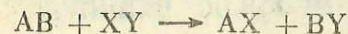
Deoarece aspectele fizico-chimice (energetice și cinetice) ale reacțiilor chimice au fost studiate în clasa a XI-a, în cele ce urmează se va aborda numai aspectul electronic.

2.1. INTERMEDIARI ÎN REACȚIILE CHIMICE DIN CHIMIA ORGANICĂ

În marea majoritate a reacțiilor chimice la care iau parte compușii organici un prim pas în desfășurarea lor îl constituie desfacerea unor legături covalente din moleculele prezente; în sistem apar astfel fragmente ale moleculelor ini-

țiale, cu o reactivitate mult crescută față de a moleculelor din care provin. Recombinarea acestor fragmente, într-un mod nou împinge reacția chimică pe făgașul formării produșilor finali, prin stabilirea unor noi legături covalente.

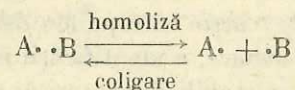
În forma cea mai generală, o reacție chimică dintre un compus AB, denumit *substrat*, și un reactiv oarecare XY, denumit *reactant*, poate fi formulată astfel:



unde AX și BY sînt *produșii finali de reacție* (unul principal, celălalt secundar). Pentru ca fragmentul A din substrat să se combine cu fragmentul X din reactant trebuie ca cele două tipuri de molecule să elibereze aceste fragmente în sistem, adică să fi participat la un proces de scindare a unor legături chimice.

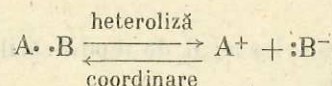
Într-un substrat oarecare, unei legături covalente îi stau la dispoziție două modalități distincte de scindare: simetrică și nesimetrică, conducînd, fiecare în parte, la principalii intermediari din reacțiile compuşilor organici: intermediarii radicalici sau intermediarii ionici.

a) *Formarea intermediarilor radicalici* are loc cînd o legătură covalentă simplă se scindează simetric; dubletul electronic de legătură, dubletul σ , se desface, cei doi electroni se decuplează, repartizîndu-se simetric, fiecare la cîte un fragment:



Procesul reprezintă o *scindare homolitică* (sau o *homoliză*) al cărui rezultat îl constituie radicali sau atomi, respectiv fragmente care conțin (la unul din atomii componenți) un orbital monoelctronic. Procesul de recombinare a acestor fragmente este numit *coligare*.

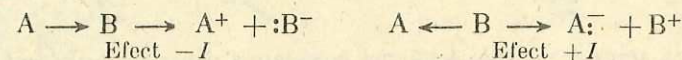
b) *Formarea intermediarilor ionici* are loc cînd o legătură covalentă simplă se scindează nesimetric; dubletul electronic de legătură se repartizează integral unuia dintre fragmente; acesta se eliberează cu octet complet, celălalt rămî-nînd cu deficit de electroni.



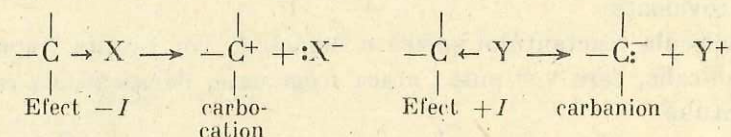
Procesul reprezintă o *scindare heterolitică* (sau o *heteroliză*) și rezultatul său îl constituie apariția unor fragmente cu caracter ionic, motiv pentru care acest tip de scindare mai este denumită și ionică. Unul din fragmente va fi un cation (ion pozitiv) celălalt va fi un anion (ion negativ). Pentru a fi deosebiți de ionii tipici, care au altă origine și alte proprietăți, aceștia au fost numiți *criptoioni*. Procesul de recombinare a ccriptoionilor cu sarcini opuse este cunoscut sub numele de *coordinare* (un singur fragment pune la dispoziție viitorul dublet de legătură).

În scindările heterolitice, repartizarea nesimetrică a dubletului de legătură către fragmentul A sau către fragmentul B ascultă de interacțiunile electronice

din moleculă și anume de efectul inductiv. Cînd fragmentul B are un efect inductiv $-I$ (atrăgător de electroni) fragmentul A va deveni cation; cînd fragmentul B are ca efect inductiv $+I$ (respingător de electroni) fragmentul A devine anion:



În cazul unui compus organic, în care are loc o scindare heterolitică a unei legături simple dintre un atom de carbon și un atom de altă specie, se vor forma, în funcție de semnul efectului inductiv al atomului respectiv (sau grupării de atomi), ccriptoioni în care sarcina electrică apare la atomul de carbon, denumit curent *carbocation* respectiv *carbanion*.



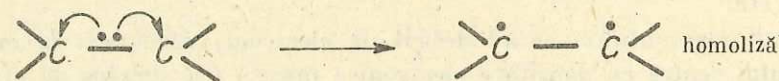
De aceea cunoașterea efectelor inductive din moleculele organice (și desigur și a altor interacții electronice) permite să se prevadă natura fragmentelor ce se vor obține în scindarea heterolitică a unei anume legături covalente, precum și sensul în care va decurge o anumită reacție.

Carbocationii, avînd deficit de electroni, prezintă afinitate pentru anioni sau pentru centre cu densitate electronică ridicată.

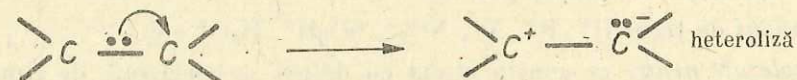
Carbanionii, avînd surplus de electroni, prezintă afinitate pentru cationi sau pentru centre cu densitate electronică scăzută.

În cazul legăturilor covalente multiple, omogene sau eterogene, scindarea se face pe seama dubletului π și decurge în același mod în care are loc homoliza sau heteroliza dubletului σ al legăturii simple.

Prin scindarea homolitică a dubletului π vor rezulta fragmente cu caracter de diradical (atomii legați inițial prin legătura dublă, continuă să rămînă legați prin dubletul σ)



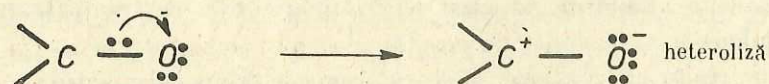
Prin scindarea heterolitică a dubletului π vor rezulta amfioni sau fragmente purtînd, la centre vecine, densități electronice mult diferențiate.



Sensul acestei heterolize va fi determinat, ca și în cazul scindării legăturilor σ , de sensul și intensitatea efectelor electronice manifestate de substituenții de la cei doi atomi de carbon.

În cazul unei legături multiple eterogene, sensul heterolizei (și aici au loc numai heterolize) este determinat de diferența de electronegativitate dintre

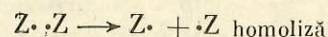
atomii care se leagă, dubletul electronic fiind preluat de atomul cu electro-negativitate mai mare.



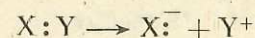
Se înțelege că scindarea unei legături covalente dintr-un substrat nu are loc de la sine ci apare și se desăvârșește sub influența mediului de reacție, a condițiilor energetice sau a reactantului care va opera transformarea chimică respectivă.

Pentru ca reactantul să intervină eficient în transformarea chimică a substratului, trebuie să sufere și el același proces de scindare a unora din legăturile sale covalente.

Când molecula reactantului suferă o homoliză, vor rezulta fragmente cu caracter radicalic, care vor putea ataca fragmente, de asemenea radicalice, ale substratului.



În cazul unei scindări heterolitice se vor obține fragmente ionice, anioni și cationi, ai reactantului:



Anionii reactantului, având surplus de electroni, vor ataca în molecula substratului centre cu densitate electronică scăzută, eventual nuclee, motiv pentru care sunt denumiți *reactanți nucleofili*. Fiind anioni, reactanții nucleofili aduc dubletul de legătură al viitoarei covalențe ce se va realiza cu substratul. În general reactanții nucleofili pot fi:

- anioni* de tipul X^- , HO^- , NC^- , HS^- , R-O^- , R^- etc.,
- molecule neutre* posedind un atom cu dublet electronic neparticipant, de tipul NH_3 , H_2O , R-OH , R-O-R , R-S-R etc.,
- molecule ce conțin electroni π* , de tipul alchenelor, cicloalcadienelor, arenelor etc.

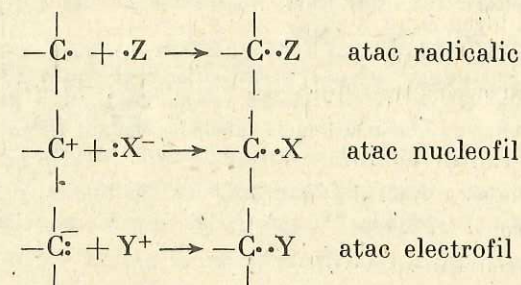
Cationii reactantului, având deficit de electroni, vor ataca în molecula substratului centre cu densitate electronică mărită (cu surplus de electroni) motiv pentru care sunt denumiți *reactanți electrofili*. Fiind cationi, reactanții electrofili vor forma noua covalență pe seama electronilor substratului. În general reactanții electrofili pot fi:

- cationi* de tipul H^+ , R^+ , X^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , H_3O^+ etc.,
- molecule neutre* ce conțin atomi cu deficit de electroni, de tipul BE_3 , AlCl_3 , SO_3 etc.,
- molecule ușor polarizabile* de tipul HX , HOX , R-CHO , R-CN etc.

Comparând posibilitățile de scindare ale substratului cu cele ale reactantului se deduce că, din punctul de vedere al aspectului electronic, o reacție chimică la care participă un compus organic poate decurge printr-un mecanism radi-

calic sau ionic (nucleofil sau electrofil). O sistematizare a acestor posibilități este redată în tabelul nr. 9.

Atacul celor trei tipuri de reactanți asupra substratului se va produce numai în strictă concordanță cu caracterul electronic al acestuia, adică



și dacă aceste concordanțe electronice nu sînt satisfăcute procesul chimic nu se poate desfășura.

Tabelul nr. 9

Scindări de legături covalente și fragmente rezultate

Component	Scindare	Natura fragmentului	Denumirea fragmentului
Substrat	Homoliză	Radicalică	Radical
	Heteroliză	Anionică Cationică	Carbanion Carbocation
Reactant	Homoliză	Radicalică	Reactant radicalic
	Heteroliză	Anionică Cationică	Reactant nucleofil Reactant electrofil

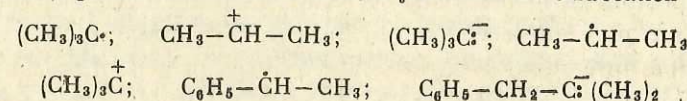
Maniera în care se produce atacul reactantului asupra substratului definește și natura transformării chimice care are loc: reacție radicalică, reacție nucleofilă, reacție electrofilă.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

- Ce reprezintă scindările legăturilor covalente?
- Ce sînt și cum iau naștere intermediarii în reacțiile compuşilor organici?
- Ce rol poate juca efectul inductiv în scindarea unei legături covalente?
- Ce posibilități de scindare a moleculei are un reactant?
- De cîte feluri pot fi reactanții? Dați exemple de reactanți din tipurile considerate.

Exerciții și probleme

1. Identificați printre intermediarii de mai jos starea de carbocation și de radical:



2. Scrieți formula speciilor care rezultă din scindarea homolitică și heterolitică a unei legături C—C din molecula propanului.

3. Ce posibilități de scindare au următorii reactanți: KOH, Cl₂, HNO₃, HCN, NH₃, NH₂Na, CH₃—COCl, HOH, N₂O₄, RCH₂MgX.

4. Grupați următorii reactanți după modul lor de atac: H₃O⁺, H₂O, HO⁻, Cl⁻, Br⁺, Cl⁻, R—O⁻, SO₃, NO₂⁺, NC⁻, NH₃.

5. Se consideră compuși: C₆H₆, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ și reactanții NH₃, HCN, NaOH, HBr, Cl₂, H₂SO₄, SO₃, HNO₃, HOH. Ținând seama de tipurile de scindări posibile în moleculele considerate să se indice sistemele substrat-reactant ce pot participa la o transformare.

6. Care este scindarea reală a legăturii C—H din molecula metanului în condiții fotochimice: radicalică, cu formare de carbocation, cu formare de carbanion. Motivați răspunsul.

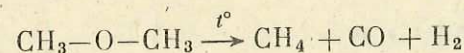
2.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR COMPUȘILOR ORGANICI

Încercarea de a realiza o clasificare unitară a reacțiilor la care pot participa compușii organici a întâmpinat și continuă să întâmpine numeroase dificultăți; din cauza multitudinii de aspecte și de posibilități pe care acestea le prezintă este dificil de găsit un criteriu unic de clasificare, capabil să includă toate cazurile cunoscute. Din acest motiv clasificarea reacțiilor compușilor organici se face astăzi, simultan, după mai multe criterii, și anume: criteriul tehnologic, criteriul cinetic și criteriul mecanismului de reacție.

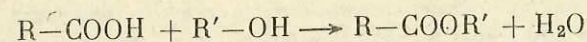
După criteriul tehnologic, reacțiile organice, denumite generic *proces chimice fundamentale*, sînt clasificate după natura procesului chimic ce are loc, de exemplu: halogenarea, nitrarea, hidrogenarea, alchilarea etc.

Adoptarea criteriului cinetic în clasificarea reacțiilor organice conduce la gruparea lor după molecularitate în:

— reacții monomoleculare, de exemplu descompunerea termică a dimetil-eterului:



— reacții dimoleculare, de exemplu esterificarea unui acid cu un alcool:



— reacții trimoleculare, destul de rare.

Un astfel de criteriu, deși are o bază științifică (molecularitatea reacției), este lipsit totuși de capacitatea de previziune; astfel, dacă s-a precizat că o reacție oarecare este dimoleculară, faptul nu este suficient (deși necesar) pentru a ști și ce curs ia reacția și la ce produși conduce.

Un criteriu mai general de clasificare a reacțiilor organice, folosit des în prezent, este cel care ține seama de mecanismul reacției.

Privită din acest punct de vedere, varietatea destul de mare a acestor reacții se restringe la următoarele tipuri fundamentale.

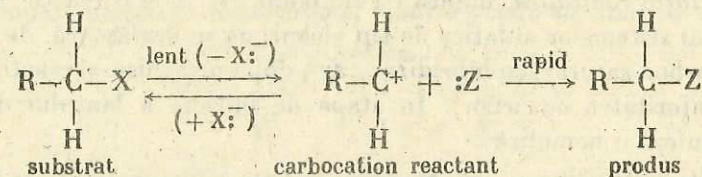
A) **Reacții de substituție**, în care un atom de hidrogen sau o grupare funcțională este înlocuită de un alt atom ori grupare de atomi. De exemplu, hidroliza alcalină a unui derivat halogenat:



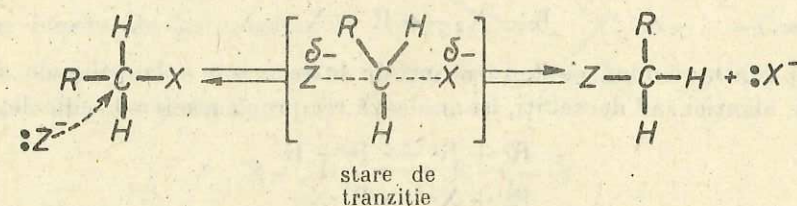
În funcție de mecanismul după care se desfășoară (natura reactantului și a atacului efectuat asupra substratului), reacțiile de substituție pot fi: nucleofile, electrophile sau radicalice.

a) **Substituția nucleofilă** este specifică sistemelor alifactice și mai rar celor aromatice; ea constă din înlocuirea unui substituent, care pleacă cu dubletul electronic de legătură, cu un altul, ce posedă surplus de electroni (reactantul nucleofil), cu care se va realiza noua legătură covalentă. După molecularitatea sa, substituția nucleofilă poate fi monomoleculară, notată cu simbolul *SN*₁ sau dimoleculară, notată *SN*₂.

În cazul reacției de tip *SN*₁ procesul decurge prin intermediul unui carbocation, rezultat în urma heterolizei dintre substrat și substituentul inițial. Carbocationul format se stabilizează rapid pe seama reactantului nucleofil:



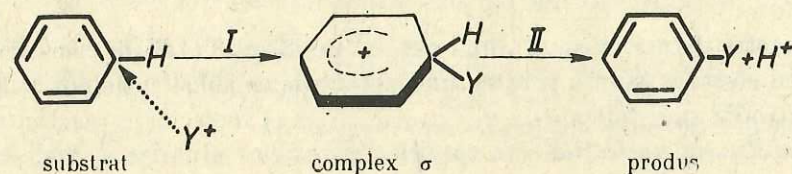
În cazul reacției de tip *SN*₂, procesul decurge printr-o stare de tranziție de tip complex, reactantul apropiindu-se de substrat la distanța necesară formării legăturii, înainte ca substratul să fi suferit complet heteroliza:



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

b) **Substituția electrophilă**, notată cu simbolul *SE*, este o reacție caracteristică, în deosebi, sistemelor aromatice (hidrocarburi sau derivați). Ea se desfășoară în două etape succesive: prima (I) constă din atacul unui reactant electrophil asupra substratului și legarea sa la atomul de carbon atacat; sextetul aromatic se perturbă temporar și se formează o stare de tranziție de tip com-

plex σ , cu rol de acid conjugat. Prin cedarea protonului de la centrul de reacție bazei conjugate din mediu, se refacă, în a doua etapă (II) a procesului, sextetul aromatic și rezultă produsul de substituție.



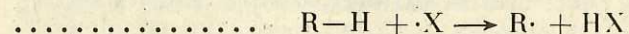
Caracteristic pentru acest tip de reacție este modificarea temporară a stării de hibridizare a atomului de carbon atacat care, odată cu perturbarea sextetului aromatic, trece de la sp^2 la sp^3 pentru a reveni la sp^2 după eliminarea protonului (sau a substituentului inițial).

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

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



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

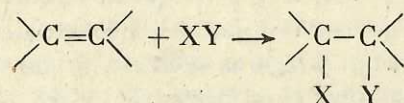


Procesul continuă pînă cînd, în etapa de întrerupere a lanțului de reacție radicalii, identici sau deosebiți, își anulează reciproc caracterul radicalic.



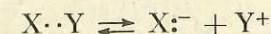
Ca exemple de reacții de tip *SR* se pot aminti: halogenarea, nitrarea, sulfoclorurarea sau oxidarea alcanilor (izoalcanilor, cicloalcanilor) etc.

B) *Reacții de adiție* în care are loc modificarea unei legături covalente de tip π prin înglobarea moleculei unui reactant în molecula unui substrat nesaturat.

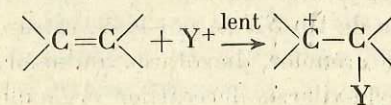


După modul în care decurge modificarea legăturii π , reacțiile de adiție pot fi heterolitice sau homolitice. În cazul adițiilor heterolitice, care pot fi electrophile sau nucleophile, procesele decurg în două etape consecutive, determinate de succesiunea legării celor două fragmente de reactant (X^-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

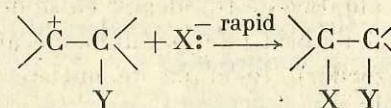
a) *Reacțiile de adiție electrophilă*, notate cu simbolul *AE*, sînt specifice sistemelor nesaturate omogene, adică alchenelor, alchinelor sau derivaților lor. Sub influența mediului de reacție (solvent polar) moleculele reactantului se pot scinda heterolitic:



În prima etapă a procesului, fragmentul electrophil al moleculei de reactant atacă substratul, se fixează la unul din atomii de carbon ai nesaturării și determină transformarea celui alt atom de carbon într-un carbocation.



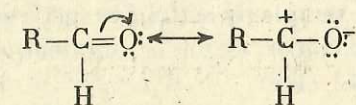
În a doua etapă, printr-un atac electrophil, efectuat de carbocationul format asupra celui alt fragment de reactant, rezultă produsul final de adiție:



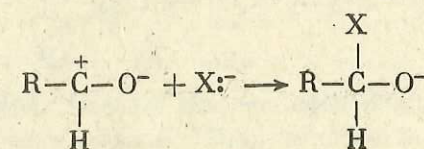
Dintre reacțiile de adiție studiate sînt electrophile adițiile la sistemele nesaturate omogene de: hidracizi, acid sulfuric, apă, acizi carboxilici, halogeni, halogenuri de alchil, acizi hipohalogenoși, ozon, precum și adițiile 1-4 la sisteme conjugate, polimerizarea acidă etc.

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

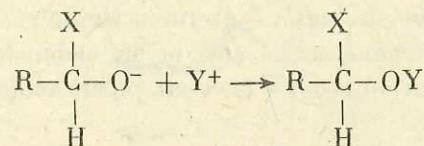
Datorită caracterului eterogen al nesaturării molecula substratului participă la proces în stare polarizată



Dintre cele două fragmente rezultate la heteroliza reactantului, cel care atacă substratul polarizat va fi fragmentul nucleofil, atacul desfășurîndu-se, în prima etapă, la atomul de carbon



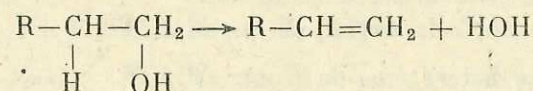
Procesul decurge astfel pentru că starea de anion, cu sarcina la heteroatom, este mai stabilă decât starea de carbocation (care s-ar fi format prin atacul fragmentului electrophil al reactantului). În a doua etapă a procesului, prin atacul nucleofil al anionului intermediar asupra celuilalt fragment de reactant, se realizează produsul final de reacție:



Reacții de tip *AN* pot fi: adădirea de apă, hidracizi, sulfid acid de sodiu, acid cianhidric, alcooli, derivați organomagnezieni la compuși carbonilici; condensarea cu amine, hidrazină, hidroxilamină, fenoli a compușilor carbonilici; condensarea aldolică (cetolică), hidroliza nitrililor etc.

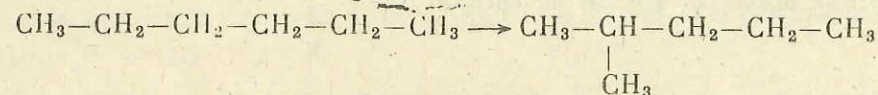
c) Reacțiile de *adiție radicalică*, notate cu simbolul *AR*, sînt specifice sistemelor nesaturate omogene; ele decurg prin intermediul unei homolize a dubletului de electroni π provocată de formarea în sistem a radicalilor sau atomilor liberi. Succesiunea etapelor unui astfel de proces este cea specifică mecanismului de reacție în lanț, procesul trecînd prin cele trei faze specifice: inițiere, propagare, întrerupere. Ca exemplu de asemenea reacții se pot cita: halogenarea fotochimică a alchenelor sau arenelor, adădirea peroxidică a hidracizilor la alchene, polimerizarea vinilică etc.

c) Reacții de *eliminare* sînt procesele în care se formează o legătură multiplă, omogenă sau eterogenă, prin eliminarea intramoleculară, de obicei din poziții învecinate, 1-2, a unei grupări funcționale polare și, în general, a unui atom de hidrogen. De exemplu deshidratarea unui alcool cu formarea unei alchene:



Ca și celelalte tipuri de reacții și cele de eliminare pot decurge prin mecanism nucleofil, *EN*, electrophil, *EE*, sau radicalic *ER*, în funcție de natura atacului efectuat de reactant. Ca exemple de astfel de reacții se pot cita: deshidratarea alcoolilor, a amidelor, a oximelor, a diolilor, eliminarea de hidracid din derivați halogenați, dehidrogenarea etc.

D) Reacții de *transpoziție* care decurg cu schimbarea poziției unor atomi, grupări funcționale sau radicali în molecula substratului. De exemplu, transformarea *n*-hexanului în metil-pentan.



La astfel de procese pot participa compuși saturați, nesaturați sau aromatici. Din punctul de vedere al mecanismului de reacție, transpozițiile pot fi nucle-

file, *TN* (marea lor majoritate), electrophile, *TE* (rare), sau radicalice, *TR* (foarte rare).

Clasificarea reacțiilor compușilor organici după mecanismul lor reprezintă, de fapt, gruparea diversității de reacții cunoscute, pe baza modului de comportare a substanțelor participante la reacție în timpul desfășurării acesteia. De aceea se vor întîlni sub aceeași denumire generală reacții care, cel puțin la prima vedere, nu au nimic comun. De exemplu esterificarea, topirea alcalină, hidroliza amidelor, transformarea derivaților halogenați în nitrili sînt toate reacții de substituție nucleofilă, deoarece comportarea componentelor ce participă la aceste transformări este identică.

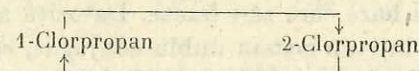
ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

- Ce criterii pot sta la baza clasificării reacțiilor compușilor organici?
- Cum se clasifică reacțiile compușilor organici după mecanismul lor?
- Ce sînt reacțiile de substituție și de cîte feluri pot fi?
- Ce sînt reacțiile de adădire și de cîte feluri pot fi?

Exerciții și probleme

1. Se consideră substanțele numerotate mai jos cu 1, 2, 3, 4 ca substraturi ale unor reacții chimice și cele notate cu a, b, c, d ca reactanți posibili. 1 = propenă; 2 = 1,2-diclorețan; 3 = alcool benzilic; 4 = aldehydă benzoică și respectiv a = hidroxid de sodiu; b = cianură de potasiu; c = acid sulfuric; d = acid bromhidric. Să se indice: reacțiile chimice posibile, tipul fiecărei reacții chimice și natura produșilor rezultați.

2. Se consideră transformarea de mai jos



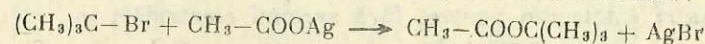
Să se precizeze: reactanții necesari, ecuațiile chimice corespunzătoare, tipul reacțiilor care au loc.

3. Care din reacțiile de mai jos sînt substituții, adădii, eliminări sau transpoziții:

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$
- b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{PI}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{I} + \text{POI} + \text{HI}$
- c) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2$
- d) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$
- e) $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$
- f) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CH}$
- g) $\text{CH}_3-\text{CN} + 2 \text{HOH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{COOH} + \text{NH}_3$

4. Scrieți ecuația chimică a cîte unei reacții din fiecare din tipurile cunoscute.

5. Se consideră următoarea reacție chimică de formare a unui ester:



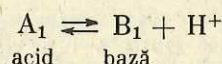
Să se precizeze: tipul reacției și natura atacului.

ACIZI—BAZE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

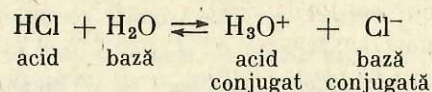
Noțiunile de acid și de bază, cunoscute din clasele anterioare unde au fost abordate din punct de vedere al compuşilor anorganici, păstrează aceeași semnificație și în cazul compuşilor organici unde se vor întâlni însă aspecte suplimentare legate, mai ales, de reactivitatea chimică.

3.1. CONCEPTE MODERNE ASUPRA CARACTERULUI ACID SAU BAZIC

Conform teoriei protolitice (Brönsted-Lowry, 1923) acizii sînt definiți ca substanțe (molecule sau ioni) capabile să cedeze protoni, iar bazele ca substanțe (molecule sau ioni) capabile să accepte protoni, ceea ce se poate reprezenta prin echilibrul:



Pierzînd protonul, acidul trece în baza conjugată, iar baza, acceptînd protonul, trece în acidul conjugat. Deoarece protonul nu poate exista ca atare (ion liber) nici în soluție apoasă, nici în alt dizolvant, un acid cedează protoni numai în prezența unei baze care să-i fixeze. Datorită acestui fapt, echilibrul acid-bază se stabilește într-un sistem dublu conjugat, care se poate exprima, de exemplu, pentru ionizarea acidului clorhidric astfel:



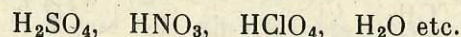
sau, în formă generală, pentru orice proces protolitic:



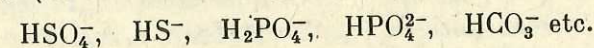
Din ecuațiile de mai sus se poate observa, în lumina teoriei protolitice că, unui anumit acid (HCl , respectiv A_1) îi corespunde o bază conjugată dată (Cl^- , respectiv B_1) și, în același timp, unei anumite baze (H_2O , respectiv B_2) îi corespunde un acid conjugat dat (H_3O^+ respectiv A_2).

După natura speciilor chimice care intervin în astfel de procese, acizii, ca și bazele, pot fi de mai multe tipuri și anume:

acizi neutri (molecule neutre, fără sarcină electrică):



acizi anionici (ioni cu sarcină negativă):



acizi cationici (ioni cu sarcină pozitivă): H_3O^+ , NH_4^+

baze neutre: NH_3 , $NaOH$, H_2O etc.

baze anionice: Cl^- , HO^- , HSO_4^- , H_2N^- etc.

baze cationice (rare): $H_2N-NH_3^+$ (ion hidraziniu).

O caracteristică generală a acizilor și a bazelor o constituie tăria lor care este evaluată prin intermediul constantelor de aciditate, K_a , sau de bazicitate, K_b . O mărime folosită pentru caracterizarea mai directă a acestei proprietăți o constituie exponentul de aciditate pK_a , respectiv de bazicitate, pK_b ; valoarea sa reprezintă logaritmul cu semn schimbat al constantei de aciditate sau de bazicitate, adică:

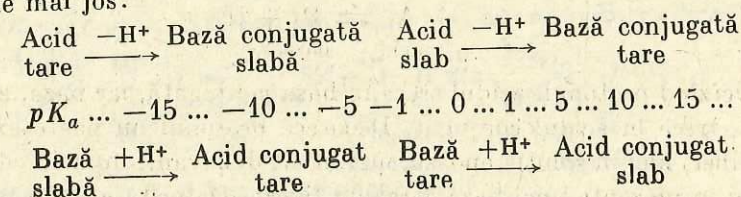
$$pK_a = -\log K_a \quad pK_b = -\log K_b$$

Cele două mărimi sînt unite prin intermediul produsului ionic al apei, K_{H_2O} :

$$K_{H_2O} = (K_a) \cdot (K_b) = 10^{-14} \quad pK_{H_2O} = 14$$

$$pK_a + pK_b = pK_{H_2O} = 14$$

Legătura dintre valorile pK_a și tăria acizilor sau bazelor poate fi urmărită pe schema de mai jos:



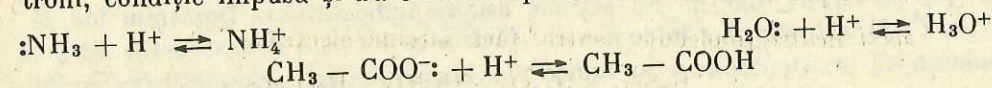
De aici se poate constata că:

— valori pK_a mici corespund acizilor tari (cu baze conjugate slabe) și bazelor slabe (cu acizi conjugați tari);

— valori pK_a mari corespund acizilor slabi (cu baze conjugate tari) și bazelor tari (cu acizi conjugați slabi).

Teoria electronică a acizilor și bazelor (G. N. Lewis, 1923) încearcă să înglobeze în noțiunea de acid, respectiv de bază, și compuşii pentru care nu este caracteristic schimbul de protoni; conform acestei teorii, acizii sînt substanțe capabile de a accepta electroni, iar bazele substanțe capabile de a pune la dispoziție electroni.

Toate bazele Brönsted sînt în același timp și baze Lewis, datorită faptului că un proton nu poate fi acceptat (și legat chimic coordinativ) decît de o moleculă care, la unul din atomii săi, dispune de un dublet neparticipant de electroni, condiție impusă și bazelor de tip Lewis.



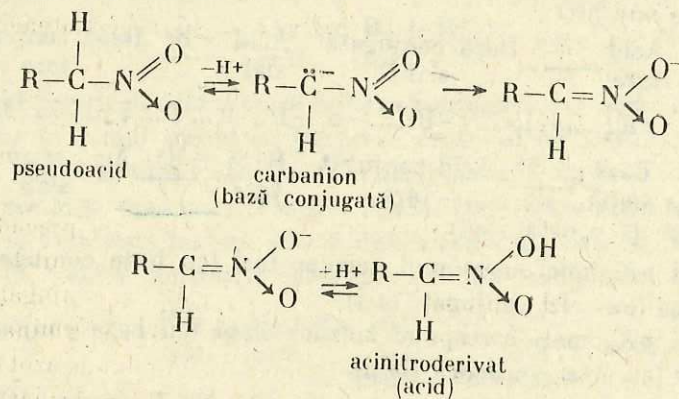
În privința acizilor, cele două teorii se diferențiază în sensul că, definiția electronică nu include acizii de tip Brönsted; în același timp însă, consideră acizi molecule cu deficit de electroni, de exemplu: SO_3 , BF_3 , AlCl_3 , FeBr_3 etc. sau chiar ioni pozitivi, de exemplu: H^+ , Ag^+ , Cu^{2+} etc., care pot accepta electroni.

Conform acestei teorii, multe reacții din chimia organică, așa cum se va vedea în cele ce urmează, pot fi încadrate în categoria reacțiilor de tip acid-bază.

În cazul compușilor organici noțiunea de aciditate, în sensul mobilității protonice (în concordanță cu definiția Brönsted), este mult mai nuanțată. În funcție de valorile exponentului de aciditate, pK_a , la compușii organici se vor întâlni: acizi tipici, pseudoacizi, acizi foarte slabi și subacizi.

Acizii tipici au valori pK_a pînă la 8; ei pot ioniza în soluții apoase, au acțiune asupra indicatorilor, pot fi neutralizați sau esterificați în condiții obișnuite. Reprezentanții acestei categorii sînt acizii carboxilici ca, de exemplu: acidul trifluoracetic, $\text{CF}_3\text{—COOH}$, ($pK_a = 0,33$), acidul formic, H—COOH , (3,74), acidul benzoic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$, (4,20), acidul acetic, $\text{CH}_3\text{—COOH}$, (4,76) etc.

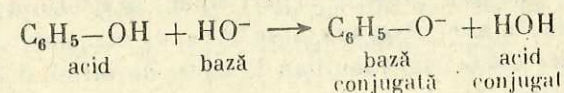
Pseudoacizii sînt compuși organici în care ionizarea antrenează o modificare de structură în care sarcina anionului (bazei conjugate) este delocalizată, ceea ce îi permite stări mezomere. De exemplu, un nitroderivat alifatic primar poate funcționa ca pseudoacid, astfel:



Este de observat că termenul de pseudoacid are în vedere faptul că protonul cedat a fost legat la un atom de carbon (pseudoacid sau C—H acid) și nu la unul de oxigen, azot, sulf etc., ca în acizii obișnuți. Pseudoacizii se pot neutraliza cu baze, formînd săruri, dar reacțiile respective, deși protolitice, decurg cu viteze mici. Ca reprezentanți se pot cita: dinitrometanul, $\text{O}_2\text{N—CH}_2\text{—NO}_2$ ($pK_a = 3,55$), fenilnitrometanul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—NO}_2$, (4,65), aldehida malonică, $\text{HOC—CH}_2\text{—CHO}$, (5,21) etc.

Acizi foarte slabi sînt considerate substanțele organice care pot forma săruri cu bazele, dar nu au acțiune asupra indicatorilor. Domeniul lor de valori pK_a este cuprins între 8–12. Aciditatea lor este determinată, cel mai adesea, de existența unei mezomerii care stabilizează anionul (baza conju-

gată). De exemplu, în cazul fenolului, existența unei conjugări $p-\pi$ poziționale vedează oxigenul care, astfel, cedează mai ușor protonul unei baze:



Printre acizii foarte slabi pot fi citați: fenolul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$, ($pK_a = 9,98$), alcoolul trifluoretic, $\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ (11,42) etc.

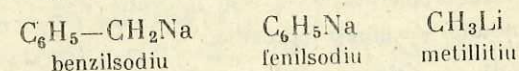
Subacizii, cu valori pK_a cuprinse între 12 și 40, sînt substanțe organice care, deși în medii apoase nu mai prezintă nici o ionizare, pot forma cu unele metale derivați cu comportare de baze foarte tari. Din această categorie fac parte alcoolii, cetonile, unele hidrocarburi etc., ca de exemplu: alcoolul metilic, $\text{CH}_3\text{—OH}$ ($pK_a = 16$), alcoolul etilic, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$, (18), fenilacetilena, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{CH}$, (18,5), acetona, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, (20), acetilena, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, (25), toluenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$, (35), benzenul, C_6H_6 , (37), metanul, CH_4 , (40) etc.

Această clasificare a acizilor organici conduce la câteva concluzii, și anume:

— și în cazul acizilor organici criteriul de definire rămîne tot conceptul Brönsted,

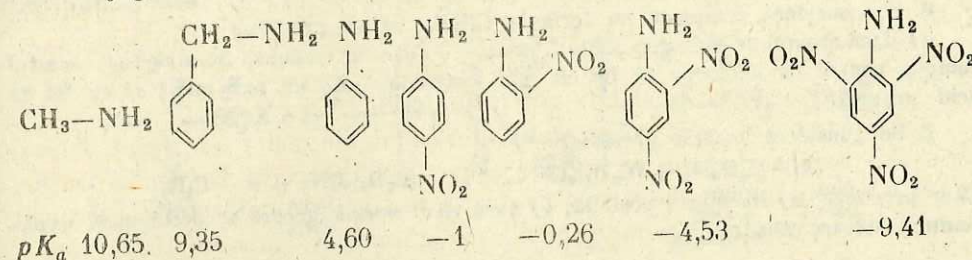
— diversitatea structurală a speciilor acide este aici mult mai mare, comparativ cu acizii minerali,

— considerarea benzenului sau a metanului ca acizi pare un nonsens, dacă se au în vedere proprietățile generale ale acestor molecule; apartenența unor astfel de compuși la clasa acizilor se face însă din necesitatea de a înțelege de ce compușii de tipul:



ca și alții asemănători, sînt baze foarte tari.

Caracterul bazic al compușilor organici, determinat cu precădere de prezența azotului aminic (cu stare de hibridizare sp^3) în moleculele respective, se încadrează într-o limită de valori pK_a ale acizilor conjugăți respectivi cuprinsă în general între —10 și 12. Tăria acestor baze, determinată de disponibilitatea dubletului electronic neparticipant de la atomul de azot de a accepta și de a lega coordinativ un proton, va depinde de fapt de particularitățile structurale ale moleculei respective și de interacțiunile acestora cu atomul de azot, centru bazic. De exemplu, implicarea dubletului neparticipant în diferite conjugări diminuează bazicitatea aminei:



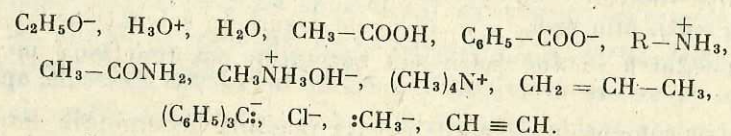
Valorile pK_a fiind ale acizilor conjugați (de tipul BH^+), se înțelege că baza cea mai tare, din cele considerate, va fi cea cu valoarea pK_a cea mai mare, respectiv metilamina, la care dubletul neparticipant al azotului nu este implicat în nici o conjugare; în mod corespunzător baza cea mai slabă, cu valoarea pK_a cea mai mică, este 2,4,6-trinitroanilina la care, de altfel, dubletul electronic neparticipant al atomului de azot aminic este puternic angajat în conjugarea $p - \pi$ cu nucleul aromatic, conjugat la rîndul său, $\pi - \pi$, cu cele trei grupări nitro.

INTREBĂRI RECAPITULATIVE

- Care sînt principalele tipuri de acizi și de baze?
- Care este semnificația noțiunii de acid conjugat și de bază conjugată?
- Ce relație există între constanta de aciditate și exponentul de aciditate?
- Ce relație există între valorile pK_a și tăria acizilor sau bazelor?
- Care sînt tipurile de acizi organici și prin ce se caracterizează?

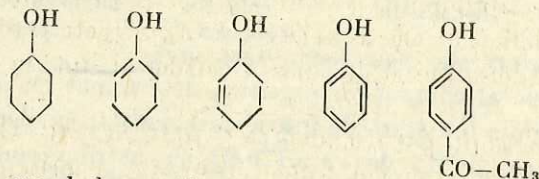
Exerciții și probleme

1. Să se indice perechile conjugate ale următoarelor specii chimice:



2. Cum se explică variația de valori pK_a pentru acizii următori: acid fluoracetic 2,58, acid cloracetic 2,86, acid bromacetic 2,96, acid iodacetic 3,18.

3. Se consideră următorii compuși hidroxicilici:



Să se ordoneze în sensul descrescător al tăriei acide.

4. Se consideră cele trei nitroaniline, izomere de poziție: *o*, *m*, *p*.

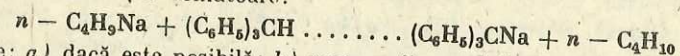
Să se stabilească sensul variației bazicității explicîndu-se aceste variații prin prisma efectelor electromere.

5. S-au preparat următoarele soluții 0,1 molare: 200 ml soluție acid *n*-butiric ($pK_a = 4,82$) și 100 ml soluție acid 3-clorbutiric ($pK_a = 4,52$). Care dintre ele conține o cantitate mai mare de ioni hidroniu?

6. Se consideră compusul cu formula C_4H_9F . Să se precizeze:

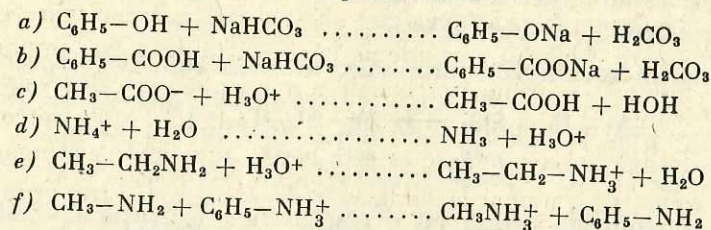
a) dacă atomul de hidrogen poate fi ionizat; b) care ar trebui să fie structura acestui compus pentru ca ionizarea să fie cit mai avansată (pK_a cit mai mic); c) ce fel de acid rezultă?

7. Se consideră reacția următoare:



Să se precizeze: a) dacă este posibilă; b) care va fi sensul în care se desfășoară, explicîndu-se fiecare răspuns.

8. Se consideră următoarele procese chimice:



Să se precizeze sensul în care sînt deplasate aceste procese, explicînd cauza deplasării respective.

3.2. ACIZII ȘI BAZELE CA REACTANȚI ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Așa cum s-a discutat mai înainte (vezi cap. 2.1), în reacțiile compușilor organici, reactanții pot fi împărțiți în trei grupe distincte: radicalici, electrofili și nucleofili.

Reactanții radicalici sînt specifici proceselor homolitice care decurg, cel mai adesea, în mediu gazos sau, în unele cazuri, în solvenți nepolari. Datorită caracterului lor ionic, acizii sau bazele nu pot funcționa ca reactanți radicalici.

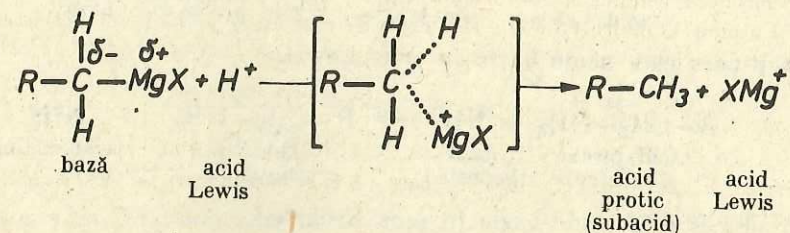
În procesele heterolitice însă, în care reacțiile decurg prin intermediari ionici, reactanții, electrofili sau nucleofili, sînt specii chimice de tip acid sau bază. În acest sens se va observa că:

— reactanții electrofili pot fi cationi (H^+ , R^+ , NO_2^+ etc.) sau molecule neutre avînd la un atom deficit de electroni (BF_3 , $AlCl_3$, SO_3 etc.); toate aceste specii chimice corespund definiției electronice a acizilor și sînt, în acest sens, acizi Lewis;

— reactanții nucleofili pot fi anioni (X^- , HO^- , NC^- , $R-O^-$ etc.) sau molecule neutre avînd la un atom un dublet electronic neparticipant (NH_3 , H_2O , $R-NH_2$, $R-OH$ etc.); toate aceste specii chimice sînt baze, în sensul ambelor teorii (Brönsted și Lewis).

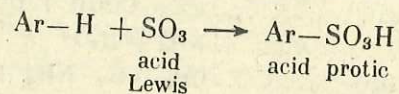
Cîteva exemple, dintre reacțiile cunoscute, pot ajuta la înțelegerea mai directă a acestor constatări.

— Hidroliza derivaților organomagnezieni, cu formarea hidrocarburilor corespunzătoare,



decurge ca un proces acido-bazic, în sens Lewis, și este o reacție de substituție electrofilă, *SE*, la atom de carbon alifatic.

— Transformarea hidrocarburilor aromatice în acizii sulfonici respectivi:



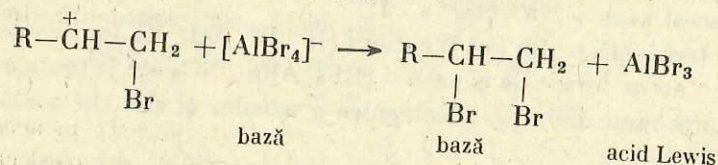
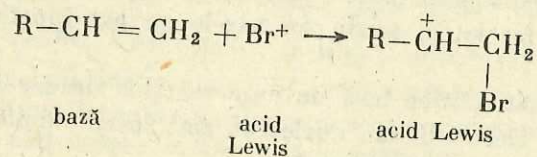
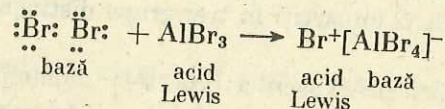
are același aspect acido-bazic și este tot o reacție de substituție electrofilă, *SE*, dar la atomul de carbon aromatic.

— Nitrarea hidrocarburilor aromatice:



este, de asemenea, un proces acido-bazic în sens Lewis și o reacție de tip *SE*, aromatică.

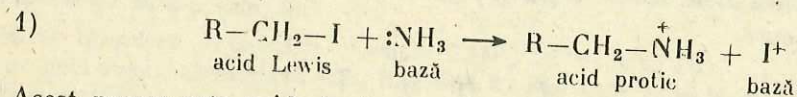
— Aditia halogenilor la alchene, cu formarea derivaților dihalogenați vicinali, reprezintă un proces acido-bazic în sens Lewis:



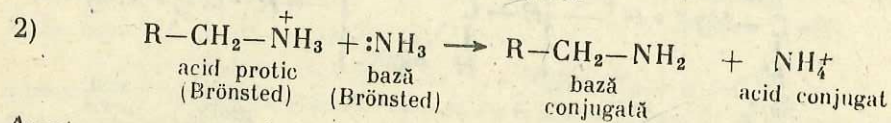
și este o reacție de aditie electrofilă, *AE*.

În mod asemănător poate fi exemplificată participarea bazelor, ca reactanți nucleofili, la reacțiile compușilor organici.

— Tratarea derivaților halogenați cu amoniac pentru obținerea aminelor este o reacție de substituție nucleofilă, *SN*, care decurge sub forma a două procese acido-bazice succesive:



Acest proces este acido-bazic în sens Lewis.



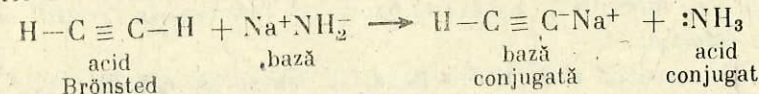
Acest proces este acido-bazic în sens Brönsted.

— Hidroliza derivaților halogenați în condiții bazice, reacție de tip *SN*,



confirmă din nou concluzia despre caracterul de reactant nucleofil al bazelor.

— Sinteza acetilurii de sodiu din acetilenă și amidură de sodiu:



este un proces acido-bazic în sensul teoriei Brönsted.

Ca urmare a caracterului acido-bazic al reacțiilor heterolitice se poate observa că:

— dacă într-o reacție chimică reactantul folosit este un acid Lewis, reacția respectivă decurge electrofil;

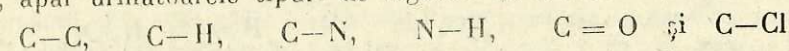
— dacă într-o reacție chimică reactantul folosit este o bază (Brönsted sau Lewis), reacția respectivă decurge nucleofil.

Sînt însă cazuri în care definirea calității de reactant și, respectiv, de substrat, poate întâmpina dificultăți și poate genera unele confuzii. De exemplu, în reacția dintre o amină și o clorură acidă

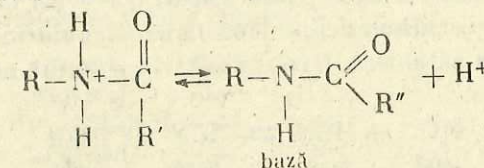
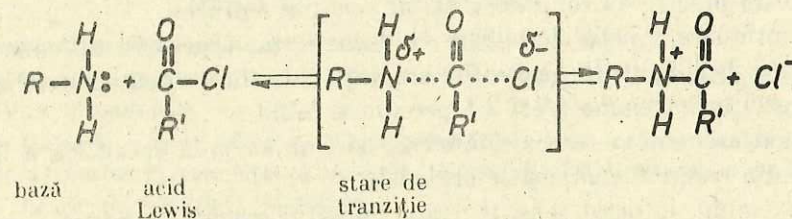


care din cele două specii chimice este reactantul și care substratul? Dacă amina este considerată reactant, procesul este nucleofil; iar dacă se consideră clorura acidă ca reactant, procesul va decurge electrofil.

Stabilirea acestor roluri, făcută de obicei prin analogii de reactivitate chimică a componentilor respectivi, poate fi realizată folosind o regulă empirică, după care în reacțiile necatalizate rolul de substrat se atribuie speciei chimice care conține cea mai polarizabilă legătură covalentă. În cazul considerat, apar următoarele tipuri de legături covalente:



Ținînd seama de electronegativitatea elementelor angajate în aceste legături (tabelul nr. 4), rolul de substrat va reveni clorurii acide. În acest caz, reactantul fiind amina — o bază — procesul este nucleofil, și anume o substituție nucleofilă:

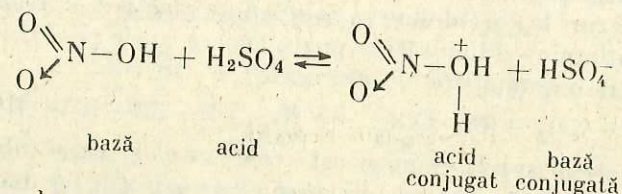


al cărui produs final este o amină acilată.

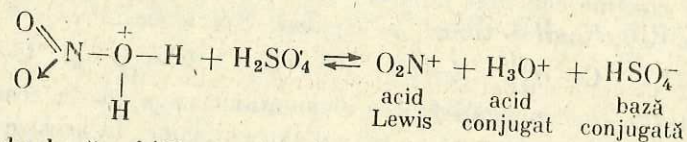
Din aceste motive stabilirea caracterului unei reacții heterolitice trebuie făcută cu multă prudență analizând, cu discernămint, toate aspectele amintite.

În multe cazuri, în reacțiile organice, acizii sau bazele intervin într-o etapă premergătoare reacției chimice propriu-zise și anume în *etapa catalitică a procesului*. Din acest motiv se poate afirma că, pe lângă rolul de reactanți (electrofili sau nucleofili), *acizii sau bazele pot interveni în reacțiile organice și cu rol de catalizatori*.

Modul în care un acid, sau o bază, se comportă catalitic într-o reacție chimică depinde simultan de natura procesului chimic respectiv și de tăria acidului sau bazei folosite. De exemplu, la reacția de nitrare a benzenului se folosește un amestec de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat, așa-numitul amestec nitrant. Practica a demonstrat că absența acidului sulfuric face reacția impracticabilă, de aici concluzia despre rolul său catalitic. Între cei doi acizi minerali are loc, în etapa denumită catalitică, o reacție protolitică:



Este ușor de observat că, într-un astfel de caz, acidul azotic ($pK_a = -1,64$) se comportă ca o bază, acceptând un proton de la acidul sulfuric ($pK_a = -3$). Acidul conjugat format, sub acțiunea aceluiași agent catalitic, acidul sulfuric, elimină o moleculă de apă și generează reactantul electofil, ionul nitroniu (un acid Lewis):

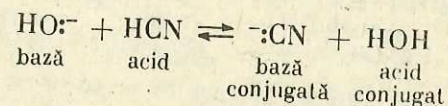


Reunind cele două echilibre protolitice de mai sus, se poate scrie: ecuație care precizează rolul catalitic al acidului sulfuric.

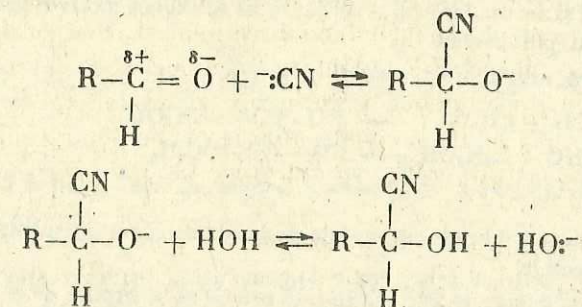
În continuare, reacția de nitrare va decurge după mecanismul cunoscut al unei reacții de substituție electofilă aromatică, la sfârșitul căreia catalizatorul se va regăsi în întregime (vezi 2.1 precum și 5.2).

În mod asemănător trebuie înțeleasă și comportarea catalitică a bazelor în unele din reacțiile compușilor organici.

Un exemplu, în acest sens, îl poate constitui reacția de adiție a acidului cianhidric la compușii carbonilici, cu formarea cianhidrinelor, reacție catalizată bazic. În etapa catalitică, baza folosită transformă acidul cianhidric în ion cianură,



care atacă nucleofil compusul carbonilic:



În etapa finală a reacției regenerându-se catalizatorul bazic.

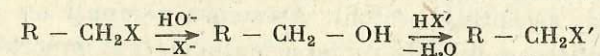
Exemplele de reacții de cataliză omogenă prin acizi sau baze sînt foarte numeroase; din acest motiv la formularea unui mecanism de reacție trebuie să se deosebească cu exactitate etapa catalitică a procesului, de celelalte etape ale sale.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

- Ce specii chimice pot fi reactanții electrofili?
- Ce fel de reactanți sînt acizii?
- Ce specii chimice pot fi reactanții nucleofili?
- Ce fel de reactanți sînt bazele?
- De ce o reacție heterolitică reprezintă un sistem acido-bazic?

Exerciții și probleme

1. Compușii carbonilici, aldehide sau cetone, pot reacționa cu derivații organomagnezieni. Stabiliți natura acido-bazică a partenerilor de reacție și de aici deduceți tipul reacției.
2. Derivații halogenați pot fi transformați în alcoolii respectivi prin hidroliză bazică; alcoolii pot fi transformați în derivați halogenați sub acțiunea unui hidracid:



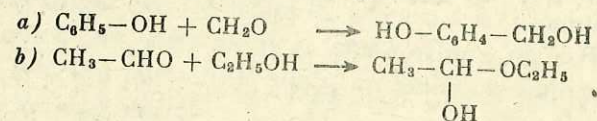
Cum se explică această comportare a celor două tipuri de compuși?

3. Ce fel de reactant este un carbocation? Dar un carbanion? Dați exemple de reacții care justifică răspunsurile.
4. Se tratează, separat, etena, acetilena și aldehida acetică cu acid cianhidric. Să se precizeze: a) modul în care decurg reacțiile respective; b) caracterul acido-bazic al fiecăreia; c) tipul reacțiilor respective.
5. Se consideră următoarele sisteme chimice:

- a) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{ONa} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow$
- b) $\text{CH}_3-\text{CHO} + \text{NaHSO}_3 \longrightarrow$
- c) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{CH}_3\text{MgI} \longrightarrow$
- d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \longrightarrow$
- e) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

Se cere: a) să se completeze ecuația chimică pentru reacțiile posibile; b) să se precizeze tipul acestor reacții și natura lor acido-bazică; c) să se explice motivul pentru care celelalte sisteme chimice nu pot evolua.

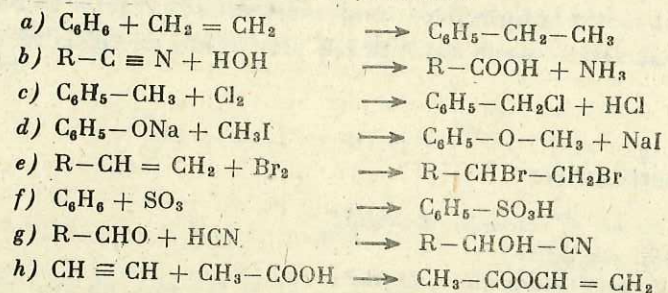
6. Se consideră următoarele reacții:



Să se stabilească, pentru fiecare caz, specia moleculară cu rol de substrat și să se indice tipul reacției respective.

7. Ținând seama de natura partenerilor de reacție să se explice de ce reacția de esterificare a unui acid cu un alcool nu decurge decât în cataliză acidă, în timp ce reacția inversă, hidroliza esterilor poate decurge atât în cataliză acidă cât și în cataliză bazică.

8. Se consideră următoarele reacții chimice:



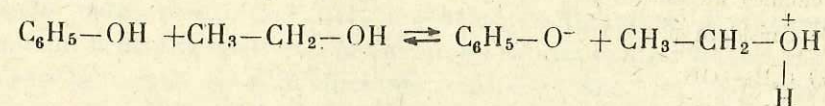
Se cere: a) reacțiile catalizate acid; b) reacțiile catalizate bazic; c) reacțiile catalizate și de acizi și de baze; d) tipul catalizatorului; e) indicarea speciilor chimice și intermediari conjugați (acizi sau baze) din reacțiile respective.

3.3. AMFOLIȚI ÎN REACȚIILE ORGANICE

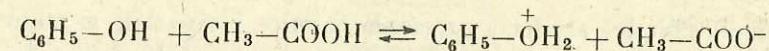
Acizii și bazele sînt, așa cum se știe, electroliți cu comportare univocă în echilibrul protolitic. Se cunosc însă și cazuri de substanțe cu caracter de electrolit, care se comportă față de baze ca acizi, cedindu-le protoni, și față de acizi ca baze, acceptînd protoni. Asemenea compuși au fost denumiți *electroliți amfiprotici* sau *amfoliți*, reprezentantul cel mai important al acestora fiind apa.

Participarea apei la echilibrele acido-bazice este aproape constantă, apa fiind dizolvantul protic cel mai răspîdit. Dacă se ține seama de faptul că apa este un acid — respectiv o bază — de tărie foarte scăzută, $pK_a = 15,7$, speciile sale conjugate vor avea tări ridicate: ionul H_3O^+ este un acid tare, iar ionul HO^- este o bază tare. Aceeași comportare o au și alte substanțe, cum sînt alcoolii, fenolii etc. Prin generalizare, calitatea de amfolit poate fi atribuită oricărui acid (sau bază), situată undeva în scara de valori pK_a . Pentru un compus dat, cu valoare pK_a precizată, compușii cu valori pK_a mai mici sînt acizi și, față de ei, se va comporta ca o bază; compușii cu valori pK_a mai mari sînt baze și, față de ei, se va comporta ca un acid. De exemplu, fenolul ($pK_a =$

— 9,98) este un acid față de alcoolul etilic ($pK_a = 18$), căruia îi poate ceda un proton:



Fenolul este însă o bază față de acidul acetic ($pK_a = 4,76$), de la care poate accepta un proton:



Deși generalizabil, în sensul celor de mai sus, termenul de amfolit se atribuie unui grup mai restrîns de compuși, printre care apa este cu mult cel mai important.

Prezența apei în reacțiile organice este legată de cataliza acido-bazică; apa fiind un acid slab, și în același timp o bază slabă, nu va putea declanșa, decât cu greu, reacții ale compușilor organici. Sub formă de acid conjugat (H_3O^+) sau bază conjugată (HO^-) — deci în cataliză acidă sau în cataliză bazică — apa intervine în două feluri de reacții: a) hidratări (denumire improprie) pentru cazul reacțiilor de adiție electrofilă la sisteme nesaturate omogene și b) hidrolize (substituții sau adiții nucleofile) cînd scindează legături covalente heterogene (vezi tabelul nr. 11). În ambele cazuri procesele au etape premergătoare, și anume etapele catalitice, care asigură etapelor ulterioare viteze și entalpii de activare convenabile ca valori.

NOȚIUNI DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

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

4.1. PROCES TEHNOLOGIC

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

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

Procesele chimice fundamentale reprezintă totalitatea reacțiilor cunoscute, cu ajutorul cărora materiile prime sînt transformate în produse cu altă compoziție, cu altă structură chimică și deci cu alte proprietăți. Astfel de procese sînt: halogenarea, nitrarea, sulfonarea, hidrogenarea, oxidarea etc.

Drumul urmat de materia primă de la intrarea și pînă la ieșirea din fabrică, sub formă de produs finit, semifabricat sau deșeu, constituie *fluxul tehnologic*. Dacă din fluxul tehnologic se exclud locurile în care nu au loc procese chimice sau fizice, se obține o schemă a procesului tehnologic, numită *schemă tehnologică*. Schema tehnologică poate fi prezentată grafic în două moduri, în funcție de scopul urmărit.

Pentru a indica succesiunea de operații din procesul tehnologic se folosește o *schemă de operații*. În acest caz, fiecare operație este reprezentată în grafic, de obicei printr-un dreptunghi, în care se trece denumirea operației, iar substanțele implicate sînt menționate în dreapta sau în stînga dreptunghiului, prin indicarea denumirii sau formulei chimice, completată eventual cu concentrația respectivă, temperatura sau alte caracteristici. Între operații și substanțe se stabilesc legături prin linii drepte cu săgeți.

În figura 15 este prezentată, ca exemplu, o parte din schema de operații care se efectuează la nitrarea benzenului. Schema este parțială întrucît nu cuprinde toate operațiile. Astfel, în schemă nu figurează: purificarea nitrobenzenului brut prin distilare, prelucrarea acidului epuizat în vederea reutilizării sale la o nouă șarjă, prelucrarea soluțiilor apoase rezultate din spălări, pentru recuperarea nitrobenzenului din ele etc.

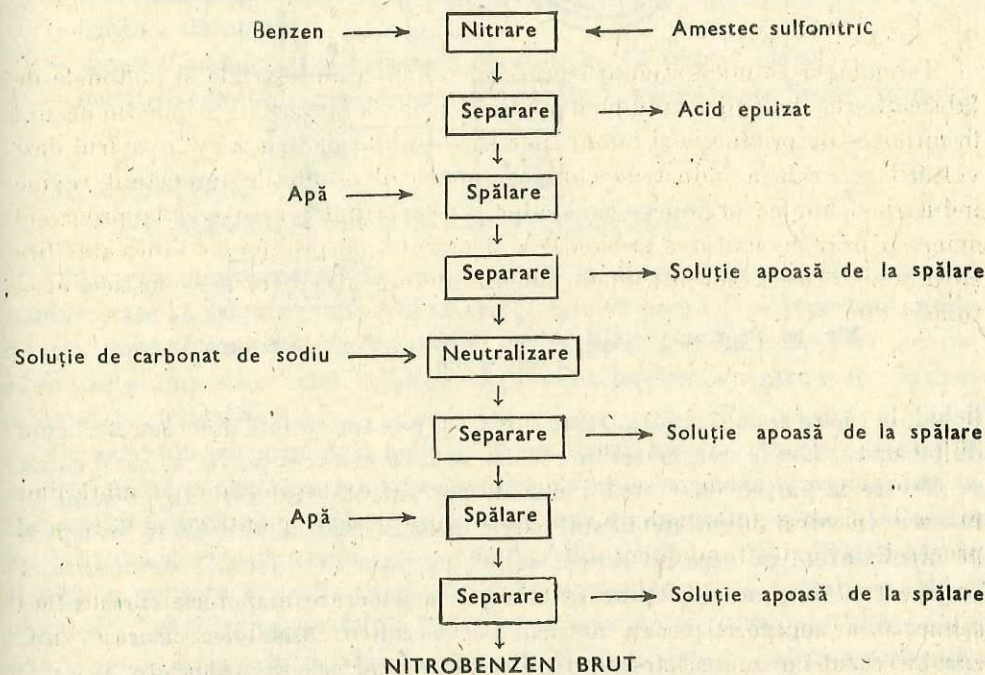


Fig. 15. Schema de operații la fabricarea nitrobenzenului.

Pentru a arăta structura instalației se folosește o *schemă a instalației* care cuprinde, respectînd succesiunea operațiilor, utilajele în care se produc procesele chimice și fizice respective. Reprezentarea grafică a utilajelor se face prin simboluri sau semne convenționale, care sugerează uneori forma și funcțiile acestora (vezi tabelul de la sfîrșitul manualului).

Utilajele pot fi *reactoare chimice*, în care au loc procese chimice, sau *aparate* în care se realizează numai operații fizice.

În schema instalației utilajele trebuie să fie astfel figurate, încît să se respecte aproximativ poziția lor reciprocă pe verticală, iar legăturile dintre ele se fac tot prin linii drepte prevăzute cu săgeți.

În figura 16 este prezentată, ca exemplu, schema parțială a unei instalații de nitrare discontinuă a benzenului, care corespunde schemei de operații din figura 15.

Reactorul de nitrare 1, așa după cum sugerează semnul său convențional, este prevăzut cu un agitator, cu o serpentină interioară prin care circulă un

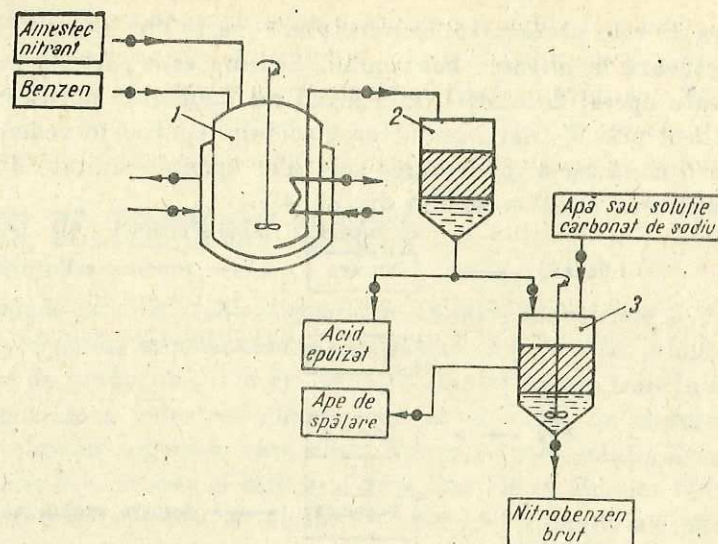


Fig. 16. Schema parțială a unei instalații de nitrare discontinuă a benzenului.

lichid de răcire și cu o manta. Între manta și reactor circulă abur sau un lichid de încălzire. Evacuarea masei de reacție se face printr-o țevă, al cărei capăt se găsește la partea inferioară a reactorului, introducând aer sub presiune în reactor. În vasul 2, amestecul sulfonitric diluat, numit acid epuizat, se separă de nitrobenzen, cu care nu este miscibil, pe bază de diferență de densitate. După cîtva timp, acidul epuizat, care are o densitate mai mare decît nitrobenzenul, se separă la partea inferioară a vasului. În vasul de spălare 3, care este prevăzut cu un agitator, se realizează pe rînd cele trei operații: spălare, neutralizare, separare, vasul fiind folosit și ca separator. În acest caz nitrobenzenul, nemiscibil cu apa sau soluția de carbonat de sodiu, dar avînd o densitate mai mare decît acestea, se separă la partea inferioară a vasului.

Se remarcă faptul că este posibil ca în instalațiile cu funcționare discontinuă un aparat sau un reactor chimic să fie utilizat pentru efectuarea mai multor operații.

Tehnologia chimică poate fi clasificată după diferite criterii, care au în vedere: materia primă, produsele fabricate, condițiile fizico-chimice în care au loc reacțiile, tipurile de reacții sau alte aspecte. Dar, dacă se ține seama de faptul că marile uzine chimice moderne au o producție diversificată, în care se includ materii prime și produse atît anorganice cît și organice și că în procesele tehnologice intervin numeroase tipuri de reacții, care au loc în cele mai diferite condiții, rezultă că orice clasificare este relativă.

Cu toate acestea, din punct de vedere didactic, este acceptată împărțirea în tehnologie chimică anorganică și tehnologie chimică organică, fiecare domeniu ocupîndu-se oarecum distinct de prelucrarea anumitor materii prime și obținerea unor produse anorganice, respectiv organice.

Studiul tehnologiei chimice necesită o serie de cunoștințe fundamentale de chimie, chimie-fizică și fizică, pentru a putea înțelege procesele tehnologice. Pentru cunoașterea unui proces tehnologic trebuie avute în vedere cel puțin următoarele aspecte:

- succesiunea de reacții chimice prin care materia primă este transformată în produs final,
- mecanismul și condițiile în care are loc fiecare reacție chimică,
- schema de operații,
- schema instalației și procesele care au loc în fiecare utilaj,
- condițiile de calitate ce se cer pentru materia primă și produsele obținute.

4.1.1. CRITERII

ÎN ALEGEREA PROCESULUI TEHNOLOGIC

Obținerea unor produse de bună calitate la un preț de cost cît mai mic, produse care să asigure consumul intern și care să poată fi și exportate, pune o serie întreagă de probleme de ordin tehnologic și economic, de care trebuie să se țină seama atunci cînd se alege un proces tehnologic, pentru a se construi o instalație industrială.

De exemplu, ca urmare a activității de cercetare-dezvoltare se realizează o permanentă perfecționare a tehnologiilor aplicate la scară industrială sau se elaborează tehnologii complet noi, ceea ce face ca exploatarea unor instalații existente să devină în unele cazuri nerentabilă, după un timp relativ scurt. Pentru a micșora riscurile implicate de o asemenea uzură morală rapidă a proceselor tehnologice, instalațiile moderne sînt astfel concepute încît, dacă este necesar, cu investiții minime, să poată fi modificate în vederea perfecționării procesului tehnologic sau să poată fi adaptate parțial sau integral la noi tehnologii, care să justifice din punct de vedere economic exploatarea lor în continuare.

Se menționează, fără a intra în detalii, cîteva din criteriile care stau la baza alegerii unui proces tehnologic:

a) *Asigurarea cu materii prime.* În acest sens interesează două lucruri: posibilitățile de aprovizionare permanentă cu materii prime, care să aibă caracteristici constante și obținerea lor la un preț cît mai mic. Este de dorit ca materia primă să se găsească din abundență și să nu fie importată.

b) *Calitățile produsului obținut.* În reacțiile de transformare a materiei prime, pe lîngă produsul dorit, rezultă și alte substanțe, care sînt apoi separate. Obținerea unui produs cu un înalt grad de puritate, comportă repetarea sau aplicarea unor operații mai complicate de purificare, ceea ce duce la o scădere a randamentului și la o creștere a prețului de cost. Ca atare, procesul tehnologic trebuie astfel ales încît să asigure obținerea produsului cu calitățile cerute, printr-un număr minim de operații, realizabile într-o instalație cît mai simplă.

c) *Cantitatea de produs care trebuie obținută într-o unitate de timp.* Cantitățile mici de substanțe se obțin de obicei în instalații cu funcționare discontinuă, în timp ce pentru producții mari se lucrează numai în instalații cu funcționare continuă, ceea ce atrage uneori folosirea unor tehnologii diferite. Instalațiile cu funcționare continuă sînt mai scumpe, dar ele devin cu atît mai rentabile cu cît sînt mai mari. Este posibil totuși ca o substanță să fie obținută industrial prin procedee tehnologice diferite, la prețuri de cost comparabile, dar în instalații cu capacități diferite.

d) *Prețul de cost al produsului finit.* Desigur este preferat procesul tehnologic, prin care produsul finit se obține la un preț de cost cît mai mic. Totuși, dacă prin tehnologii diferite se obține un produs, la aproximativ același preț de cost, se preferă varianta care duce la cît mai puține produse secundare, greu valorificabile, sau fără perspective apropiate de valorificare. Relația preț de cost-proces tehnologic este influențată de foarte mulți factori: începînd cu cei care condiționează randamentul fiecărui proces și pînă la cei care depind de o anumită conjunctură economică (de exemplu creșterea prețului de cost al unei materii prime poate dezavantaja un proces tehnologic, față de un altul care folosește o altă materie primă, care nu s-a scumpit). Toate aceste aspecte dovedesc caracterul complex pe care îl are alegerea unui proces tehnologic.

4.1.2. BILANȚ DE MATERIALE

În studiul proceselor tehnologice o importanță deosebită o prezintă întocmirea bilanțurilor de materiale. Bilanțul de materiale se bazează pe principiul conservării masei și se poate exprima astfel:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{masa subst.} & + & \text{masa subst.} & = & \text{masa subst.} & + & \text{masa subst.} \\ \text{intrate} & & \text{existente} & & \text{ieșite} & & \text{rămase} \end{array}$$

Dacă procesul este continuu atunci masele vor fi raportate la unitatea de timp, adică vor fi înlocuite prin debite de masă măsurate de obicei în kg/oră, iar dacă procesul este discontinuu, bilanțul se exprimă în kg/șarjă. Un bilanț de materiale poate fi general (sau total) și atunci se referă la toată instalația și la toate substanțele, dar poate fi și parțial, în care caz există trei variante, după cum se ia în considerare:

— o parte din instalație, un utilaj sau chiar o parte dintr-un utilaj și o singură substanță;

— o parte din instalație, un utilaj sau chiar o parte dintr-un utilaj și toate substanțele;

— toată instalația și o singură substanță.

La întocmirea bilanțurilor parțiale sau generale, în raport cu o substanță, trebuie să se țină seama și de masa de substanță consumată sau produsă în

reacțiile chimice care au loc. În acest caz bilanțul de materiale pentru o substanță se va exprima prin ecuația:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{masa} & + & \text{masa} & - & \text{masa} & + & \text{masa} \\ \text{intrată} & & \text{existentă} & & \text{consumată} & & \text{produsă} \end{array} = \begin{array}{cc} \text{masa} & + & \text{masa} \\ \text{rămasă} & & \text{ieșită} \end{array}$$

Bilanțul pentru un component poate fi alcătuit și în funcție de cantitatea de component exprimată în moli.

Bilanțurile stabilite experimental, de regulă, nu se „închid“, adică apar mici diferențe între sumele termenilor din cei doi membri ai egalității, ceva mai mare fiind suma termenilor din stînga. Acest lucru se explică prin „pierderile“ de substanțe, care trebuie să fie cît mai mici, dar care trebuie incluse în membrul din dreapta al egalității.

Bilanțurile de materiale pot fi prezentate sub formă de tabele, care cuprind materialele intrate și materialele ieșite din proces raportate la un utilaj sau la întreaga instalație.

Pentru a înțelege mai bine modul în care se întocmesc bilanțurile de materiale se vor analiza cîteva exemple.

A) Într-un vas Erlenmeyer se găsesc 10 g dintr-o soluție de acid sulfuric cu concentrație de 9,8%. Pentru a-l neutraliza complet se adaugă 20 g de soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația 4%. Procesul se realizează printr-o singură operație (de neutralizare) și are un caracter discontinuu. Bilanțul general este următorul:

$$\begin{array}{l} m_{\text{NaOH adăugat}} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ existent}} = m_{\text{amestec rămas}} \\ 10 \text{ g} + 20 \text{ g} = 30 \text{ g} \end{array}$$

Bilanțul apei este:

$$m_{\text{H}_2\text{O din sol. NaOH}} + m_{\text{H}_2\text{O din sol. H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O din reacție}} = m_{\text{H}_2\text{O din amestec}}$$

Din reacție rezultă 0,36 g apă (conform calculului stoechiometric) deci

$$19,2 \text{ g} + 9,02 \text{ g} + 0,36 \text{ g} = 28,58 \text{ g}$$

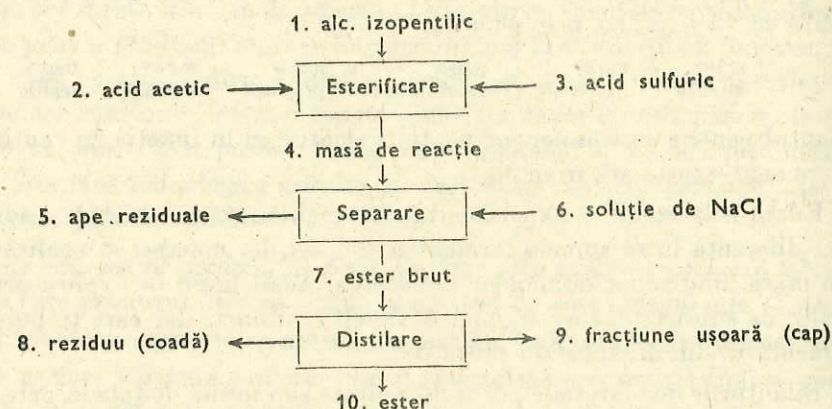
Bilanțul parțial al sodiului este:

$$\begin{array}{l} m_{\text{Na din NaOH}} = m_{\text{Na din amestec}} \\ 0,46 \text{ g} = 0,46 \text{ g} \end{array}$$

În mod analog se pot întocmi bilanțuri parțiale și pentru celelalte elemente.

B) Pentru prepararea acetatului de izopentil se procedează astfel: într-un balon de sticlă se introduc anumite cantități de alcool izopentilic, acid acetic concentrat și acid sulfuric concentrat. Balonul prevăzut cu un refrigerent ascendent se încălzește un anumit timp pe o baie de apă. După răcire, conținutul său se introduce într-o pilnie de separare care conține o soluție de NaCl în apă. După agitare, se separă un strat cafeniu în care se găsește esterul. Pentru purificare, acesta se supune unei distilări, oprindu-se fracțiunea ce distilă la temperatura de fierbere a esterului.

Schema de operații este următoarea:



Bilanțul general este următorul:

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_6 = m_5 + m_8 + m_9 + m_{10}$$

Bilanțul parțial al esterificării pentru alcoolul izopentilic:

$$m_1 - m_{\text{alcool transf.}} = m_{\text{alcool din 4}}$$

Bilanțul parțial al distilării pentru toate substanțele:

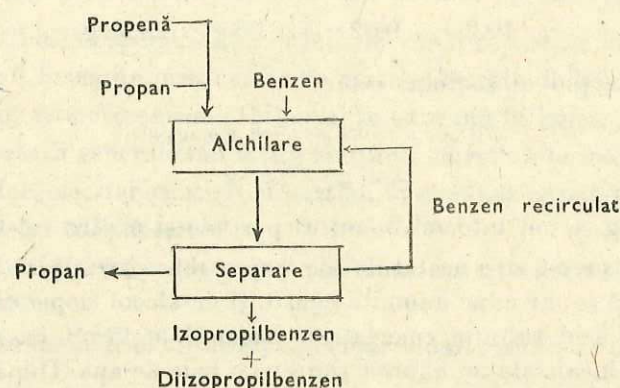
$$m_7 = m_8 + m_9 + m_{10}$$

Bilanțul parțial al alcoolului izopentilic pentru întreg grupul de operații:

$$m_1 - m_{\text{alc. transf.}} = m_{\text{alc. din 5}} + m_{\text{alc. din 8}} + m_{\text{alc. din 9}} + m_{\text{alc. din 10}}$$

Dacă distilarea este bine făcută, în fracțiunile 8 și 10 nu mai trebuie să se găsească alcool.

C) Schema simplificată a operațiilor de fabricare a izopropilbenzenului, într-o instalație cu funcționare continuă, este următoarea:



În reactorul de alchilare se introduce un amestec care conține în procente de volum 44,8% propenă, 55,2% propan, cu debitul de 1 000 m³/h (în condiții normale), precum și benzen într-un raport molar benzen: propenă de 5:1

Știind că 80% din propenă se transformă în izopropilbenzen, iar restul în diizopropilbenzen, se cere:

1) Să se calculeze debitul masic în kg/h de benzen nereacționat, care se recirculă.

2) Să se calculeze debitul masic în kg/h de benzen proaspăt care trebuie introdus în instalație.

3) Să se întocmească bilanțul general de materiale, fără a se ține seama de substanțele „existente” și „rămase”, considerind că masa acestora este egală și rămâne constantă.

$\mu_1 = 42$ kg/kmol masa molară a propenei;

$\mu_2 = 44$ kg/kmol masa molară a propanului;

$\mu_3 = 78$ kg/kmol masa molară a benzenului;

$\mu_4 = 120$ kg/kmol masa molară a izopropilbenzenului;

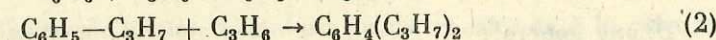
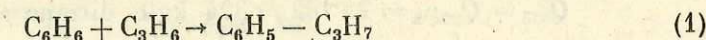
$\mu_5 = 162$ kg/kmol masa molară a diizopropilbenzenului.

Rezolvare

Vom folosi următoarele simboluri:

Q_V = debit volumic; Q_μ = debit molar; Q_m = debit masic; C_V = concentrație volumică; $V_{\mu 0}$ = volum molar în condiții normale; r_μ = raport molar; k' = raport procentual, și următorii indici: 1 — pentru propenă; 2 — pentru propan; 3 — pentru benzen; 4 — pentru izopropilbenzen; 5 — pentru diizopropilbenzen.

Ecuatiile reacțiilor chimice sînt:



1) Debitul masic de benzen nereacționat este egal cu diferența dintre debitul masic de benzen intrat în reactor și debitul masic de benzen care a reacționat cu propenă. Aceasta depinde însă de debitul de izopropilbenzen și diizopropilbenzen format.

Ținînd seama de datele problemei rezultă că în reactorul de alchilare intră:

$$Q_{\mu 1} = \frac{Q_{V1-2} C_{V1}}{V_{\mu 0}} = \frac{1\,000 \cdot 44,8}{22,4 \cdot 100} = 20 \text{ kmol/h propenă,}$$

$$Q_{\mu 3} = r_\mu \cdot Q_{\mu 1} = 5 \cdot 20 = 100 \text{ kmol/h benzen.}$$

Conform ecuației reacției chimice (1) debitul molar de izopropilbenzen rezultat este:

$$Q_{\mu 4} = k' \cdot Q_{\mu 1} = \frac{80}{100} 20 = 16 \text{ kmol/h izopropilbenzen}$$

Conform ecuațiilor reacțiilor chimice (1) și (2) din care se constată că un mol de diizopropilbenzen se formează din doi moli de propenă, rezultă că debitul molar de diizopropilbenzen este:

$$Q_{\mu 5} = \left(1 - \frac{k'}{100}\right) \frac{Q_{\mu 1}}{2} = \left(1 - \frac{80}{100}\right) \frac{20}{2} = 2 \text{ kmol/h diizopropilbenzen,}$$

iar debitul molar de benzen nereacționat, ce se recirculă este:

$$Q'_{\mu 3} = Q_{\mu 3} - (Q_{\mu 4} + Q_{\mu 5}) = 100 - (16 + 2) = 82 \text{ kmol/h,}$$

respectiv debitul masic este:

$$Q'_{m 3} = Q_{\mu 3} \mu_3 = 82 \cdot 78 = 6396 \text{ kg/h benzen recirculat.}$$

2) Debitul masic de benzen proaspăt, care va fi introdus în instalație este egal cu cel consumat, adică:

$$Q_{m 3} = (Q_{\mu 4} + Q_{\mu 5}) \mu_3 = (16 + 2) \cdot 78 = 1404 \text{ kg/h benzen proaspăt.}$$

3) Pentru întocmirea bilanțului general de materiale, pe care îl prezentăm sub formă de tabele, mai sînt necesare o serie de date pe care le calculăm:

— debitul masic de propenă

$$Q_{m 1} = Q_{\mu 1} \mu_1 = 20 \cdot 42 = 840 \text{ kg/h propenă;}$$

— debitul masic de propan

$$Q_{m 2} = \frac{Q_{V 1-2} C_{V 2}}{V_{\mu 0}} \mu_2 = \frac{1000 \cdot 55,2}{22,4 \cdot 100} 44 = 1084 \text{ kg/h propan;}$$

— debitul masic de izopropilbenzen

$$Q_{m 4} = Q_{\mu 4} \mu_4 = 16 \cdot 120 = 1920 \text{ kg/h izopropilbenzen;}$$

— debitul masic de diizopropilbenzen

$$Q_{m 5} = Q_{\mu 5} \mu_5 = 2 \cdot 162 = 324 \text{ kg/h diizopropilbenzen.}$$

Bilanț general:

Nr. ord.	Substanțe intrate	
	Denumirea substanței	Debitul (kg/h)
1.	propenă	840
2.	propan	1084
3.	benzen	1404
Total		3328

Nr. ord.	Substanțe ieșite	
	Denumirea substanței	Debitul (kg/h)
1.	propan	1084
2.	izopropilbenzen	1920
3.	diizopropilbenzen	324
Total		3328

Se constată că debitul masic al substanțelor intrate este egal cu debitul masic al substanțelor ieșite, adică bilanțul se „închide“, ceea ce constituie o confirmare a corectitudinii calculelor efectuate anterior.

*
* *
*

Întocmirea bilanțurilor de materiale prezintă o mare importanță în proiectarea instalațiilor, întrucît pe baza lor se stabilesc consumurile de substanțe (materii prime și auxiliare) și masele produselor care circulă prin fiecare utilaj al instalației, adică datele principale necesare dimensionării utilajelor.

În cadrul studiului unui proces tehnologic se întocmesc și bilanțuri de energie, care se bazează pe principiul conservării energiei. Ca și bilanțurile de materiale, ele pot fi întocmite pentru toată instalația, pentru un utilaj sau pentru o componentă a unui utilaj, pe durata prelucrării unei șarje, la procese discontinue, sau pentru o unitate de timp, la procese continue.

4.1.3. CONVERSIE, RANDAMENT

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

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

Conversia utilă (C_u) se calculează pe baza relației:

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

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

Conversia totală (C_t) se calculează pe baza relației:

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

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

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

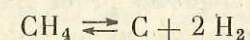
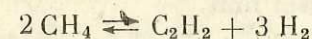
$$\eta = C_u / C_t \cdot 100$$

Conversiile și randamentul se pot calcula și în funcție de masele care corespund cantităților respective de materie primă, exprimate în moli.

În reacțiile în care se stabilește un echilibru, conversia depinde de constanta de echilibru și implicit de concentrație, temperatură și presiune.

Toate aceste probleme pot fi mai ușor înțelese cu ajutorul câtorva exemple concrete de calcul.

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



Să se calculeze: conversia utilă, conversia totală și randamentul.

Conform primei reacții rezultă că cei 18 moli de acetilenă provin din 36 moli de metan din care se mai formează și 54 moli de hidrogen. Restul de

126 - 54 = 72 moli de hidrogen au rezultat, conform reacției a doua, din 36 moli din metan.

În total s-au transformat $36 + 36 = 72$ moli de metan.

Considerind ca produs util acetilena, conversia utilă (C_u) este dată de relația:

$$C_u = 36/100 \cdot 100 = 36\%$$

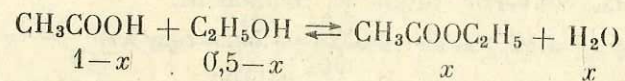
Conversia totală (C_t) va fi:

$$C_t = 72/100 \cdot 100 = 72\%$$

Randamentul se calculează din raportul conversiilor:

$$\eta = 36/72 \cdot 100 = 50\%$$

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



$$x^2/(1-x)(0,5-x) = 4; \text{ soluția posibilă este } x = 0,422$$

Conversia acidului acetic, la echilibru este:

$$C_1 = 0,422/1 \cdot 100 = 42,2\%$$

Conversia alcoolului etilic la echilibru este:

$$C_2 = 0,422/0,5 \cdot 100 = 84,4\%$$

4.2. SURSE DE MATERII PRIME PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ

Prin materie primă se înțelege o substanță care poate fi transformată, printr-un proces tehnologic, într-o altă substanță, numită produs.

Dintr-o materie primă (de exemplu petrolul, metanul) se pot obține mai multe produse, după cum este posibil ca un anumit produs să fie obținut din diferite materii prime.

Uneori aceeași substanță poate fi produs sau materie primă. De exemplu, acidul azotic este produs într-o fabrică de acid azotic, dar este și o materie primă pentru obținerea nitroderivaților.

Materiile auxiliare intervin în procesul tehnologic, însă nu se regăsesc sub nici o formă în produsul finit.

După natura lor chimică materiile prime sînt de două feluri: anorganice și organice. Din prima categorie fac parte: minereurile, sărurile minerale, silicații, apa și aerul; în cea de a doua categorie sînt cuprinse materii prime, ca: petrolul, cărbunii naturali, gazele naturale, materiile prime vegetale și materiile prime animale.

Petrolul și gazele naturale sînt principalele materii prime pentru petrochimie, iar cărbunii de pămînt pentru carbochimie, ramuri importante ale industriei chimice organice. Prin chimizare, care constă în aplicarea unor procedee fizico-chimice, aceste trei materii prime sînt transformate într-un număr mare de produse utile: fire și fibre sintetice, mase plastice, cauciuc sintetic, coloranți, detergenți, medicamente etc., realizîndu-se totodată și o valorificare superioară în comparație cu utilizarea lor drept combustibili.

Lemnul, stuful și paiele sînt materii prime de origine vegetală, cu o deosebită importanță pentru fabricarea celulozei și hîrtiei.

Alte materii prime vegetale sînt grăsimile, de obicei lichide, obținute din semințe (floarea soarelui, in, cînepă, rapiță), simburii (struguri, prune), fructe (nuci de cocos, măsline), tuberculi (arahide) și germeni (porumb). Dintre ele doar uleiurile sicative sînt întrebuintate la fabricarea vopselelor, celelalte grăsimi vegetale fiind folosite în alimentație.

Principalele materii prime de origine animală sînt tot grăsimile; ele se utilizează la fabricarea săpunului, a acizilor grași, a glicerinei și a unor produse cosmetice. Cele mai mari cantități de grăsimi animale sînt însă consumate în alimentație.

Pielea animalelor se prelucurează chimic, fie prin procedee de argăsire, fie prin procedee de tăbăcire, în vederea obținerii unor produse finite rezistente la putrefacție și cu anumite proprietăți fizico-mecanice.

ÎNTREBĂRI RECAPITULATIVE

- Ce studiază tehnologia chimică?
- Ce este un proces tehnologic?
- Ce este o schemă de operații și cum se elaborează?
- Prin ce aspecte este caracterizat un proces tehnologic?
- Care sînt criteriile de alegere a unui proces tehnologic?
- Ce reprezintă un bilanț de materiale?
- Ce este conversia unui proces chimic și de cîte feluri este?
- Care sînt materiile prime naturale folosite în industria chimică organică?

Exerciții și probleme

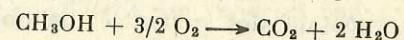
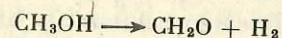
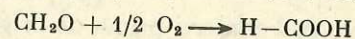
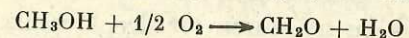
1. Să se calculeze, pe baza bilanțului de materiale, concentrația procentuală a hidroxidului de sodiu dintr-o soluție, care a fost obținută prin amestecarea altor trei soluții de hidroxid de sodiu, cu masele și concentrațiile următoare:

$$m_1 = 6 \text{ kg}; c_1 = 10\%; m_2 = 4 \text{ kg}; c_2 = 30\%; m_3 = 10 \text{ kg}; c_3 = 12\%$$

2. Pentru prepararea a 5 kg dintr-o soluție care trebuie să cuprindă 70% acid sulfuric și 20% acid azotic, se folosesc: o soluție care conține 50% acid sulfuric și 40% acid azotic, o altă soluție cu 95% acid sulfuric și o a treia soluție cu 75% acid sulfuric. Să se calculeze, folosind bilanțul de materiale, masele care trebuie luate din cele trei soluții, pentru a obține amestecul necesar.

3. Într-un vas, în care se găsesc 200 g soluție 10% de hidroxid de sodiu, se adaugă 400 g soluție 4,9% de acid sulfuric. Să se calculeze concentrația hidroxidului de sodiu din soluția rezultată folosind bilanțul de materiale. (Indicație: se va scrie ecuația bilanțului de materiale pentru hidroxidul de sodiu.)

4. Prin oxidarea catalitică a metanolului cu aer, pe lângă aldehida formică se mai formează acid formic, dioxid de carbon și hidrogen, conform reacțiilor:



Considerind că în reactorul de oxidare se introduce un amestec format din 100 moli metanol și 150 moli aer (20% oxigen și 80% azot), că acidul formic și dioxidul de carbon se formează într-un raport molar de 3 : 1, iar conversia utilă este de 60%, și conversia totală este de 80%, să se calculeze:

- randamentul,
- cantitatea în moli de alcool rămas neoxidat,
- cantitatea în moli de acid formic și dioxid de carbon rezultată,
- cantitatea în moli de apă, rezultată,
- compoziția, în procente molare, a amestecului obținut în urma desfășurării procesului.

5. Într-o instalație de fabricare a clorbenzenului, după îndepărtarea catalizatorului și a acidului clorhidric, se obține un amestec care conține în procente de masă 30% benzen, 60% clorbenzen și 10% orto- și para-diclorbenzen. Considerind că nu rămâne clor nereacționat să se calculeze:

- raportul molar clor : benzen la începutul reacției,
- procentul molar de benzen nereacționat,
- conversia utilă și randamentul,
- bilanțul general de materiale, dacă la o șarjă se introduc 780 kg benzen.

5

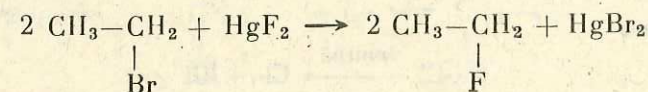
REAȚII ALE COMPUSILOR ORGANICI ȘI APLICĂȚIILE LOR TEHNOLOGICE

Transformarea unei reacții chimice din stadiul de laborator în proces tehnologic înseamnă rezolvarea unui număr important de probleme tehnico-economice; de aceea, din multitudinea de reacții chimice la care pot participa compuşii organici, numai o parte sînt transpuse și practicate la scară industrială. Dintre acestea, în cele ce urmează, vor fi tratate cîteva, și anume cele mai importante reacții organice întîlnite în sinteza industrială, reacții care fac parte din categoria proceselor chimice fundamentale (vezi 2.2).

5.1. REACȚIA DE HALOGENARE

Reacția de halogenare reprezintă procesul chimic de introducere a unui sau mai multor atomi de halogen într-o moleculă organică. Halogenarea este o reacție complexă datorită, pe de o parte, naturii diferite a celor patru halogeni (F, Cl, Br, I), iar pe de altă parte, diversității căilor practice de lucru. Cu excepția fluorului, ceilalți trei halogeni pot fi introduși în moleculele organice mai mult sau mai puțin direct.

Introducerea fluorului se face numai pe căi indirecte, din cauza agresivității sale față de moleculele organice. În acest scop se folosește schimbul de halogeni între o clorură sau bromură organică și o fluorură minerală; de exemplu obținerea fluorurii de etil se face prin tratarea bromurii de etil cu fluorură de mercur:



Introducerea celorlalți halogeni în moleculele organice se face pe următoarele căi:

- substituția hidrogenului (unul sau mai mulți atomi) din molecule saturate sau aromatice,
- adiția halogenilor sau a hidracizilor la molecule nesaturate,
- înlocuirea unor grupări funcționale cu halogeni prin intermediul anumitor reactivi.

Toate aceste posibilități sînt reunite, pentru sistematizare în tabelul nr. 10.

Reacții de halogenare

Tabelul nr. 10

Metoda	Substrat	Reactant		Produce	Tipul reacției
		Tipul	Halogenul		
Substituiția hidrogenului	R—H	X ₂	Cl, Br	R—X	SR
	Ar—H	X ₂	Cl, Br	Ar—X	SE
	Ar—CH ₃	X ₂	Cl, Br	Ar—CH ₂ X	SR
Adiție	R—CH = CH ₂	X ₂	Cl, Br	R—CHX—CH ₂ X	AE
		HX	Cl, Br, I	R—CHX—CH ₃	AE
	R—C ≡ CH	X ₂	Cl, Br	R—CX ₂ —CHX ₂	AE
		HX	Cl, Br, I	R—CX ₂ —CH ₃	AE
	C ₆ H ₆	X ₂	Cl, Br	C ₆ H ₆ X ₆	AR
Substituiția unor grupări	R—OH	HX	Cl, Br, I	R—X	SN
		PX ₅	Cl, Br, I	R—X	SN
	R—CHO	PX ₅	Cl, Br, I	R—CHX ₂	—

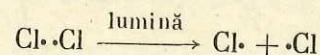
5.1.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE HALOGENARE

Datorită diversității acestor reacții mecanismul lor nu poate fi unic; din tabelul nr. 10, se poate observa varietatea tipurilor de reacții (SN, SR, SE, AR) reunite sub termenul general de halogenare.

A) Halogenarea alcanilor și a cicloalcanilor este o reacție de substituție radicalică (SR), care se desfășoară la atomul de carbon saturat, cu stare de hibridizare sp³. Ea are loc în condiții fotochimice și parcurge cele trei etape ale unui mecanism radicalic: inițierea, propagarea și întreruperea lanțului de reacție. Ca reactanți se folosesc curent clorul și bromul; ceilalți halogeni, fluorul și iodul, nu pot fi folosiți în reacții SR datorită electronegativității lor (prea mare la fluor și prea mică la iod).

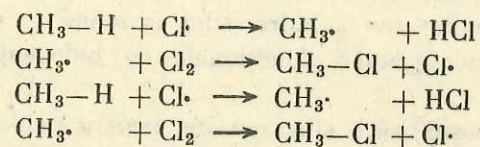
De exemplu, clorurarea metanului se face prin intermediul următoarei succesiuni de etape.

I. Inițierea



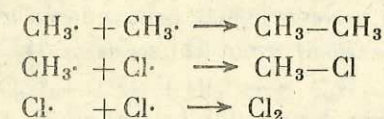
realizată în condiții fotochimice (sau termice) — are ca scop scindarea homolitică a moleculelor de reactant; rezultatul îl constituie apariția atomilor liberi de clor, stare în care reactivitatea clorului este mult mai mare decât în starea moleculară.

II. Propagarea



este etapa în care atomii de clor formați în sistem reacționează cu moleculele de metan, formind acid clorhidric și un radical metil (·CH₃); acesta avînd o stare energetică ridicată atacă moleculele de clor nescindate și formează produsul de reacție (clorura de metil, CH₃Cl) și un nou atom de clor. Procesul se repetă continuu atît timp cît în sistem se formează particule cu caracter radicalic (atomi de clor sau radicali metil).

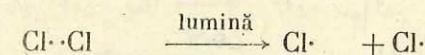
III. Întreruperea



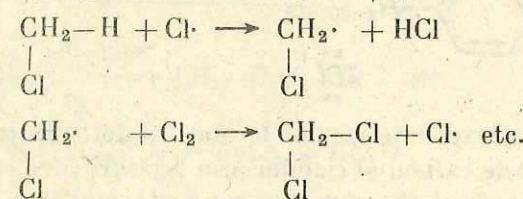
reprezintă etapa în care, din motive determinate sau întîmplătoare, particulele cu caracter radicalic din sistem reacționează între ele formînd produse ce nu mai pot continua lanțul de reacții din etapa de propagare; sistemul își pierde caracterul radicalic și nu mai evoluează.

Produsul de reacție îl constituie clorura de metil; în tot timpul cît decurge procesul, ca urmare a condițiilor create, în fiecare din moleculele de metan din sistem se substituie un singur atom de hidrogen. Obținerea derivatului disubstituit, clorura de metilen, CH₂Cl₂, se face printr-un mecanism asemănător, dar la alt raport molar metan-clor și nu mai reprezintă de fapt o halogenare a unui alcan, ci a unui derivat halogenat.

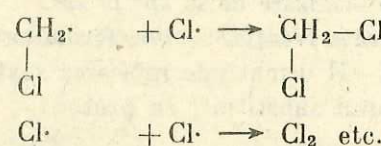
I. Inițierea



II. Propagarea



III. Întreruperea



Același aspect îl prezintă obținerea cloroformului, CHCl₃, sau a tetraclorurii de carbon, CCl₄; procesele sînt reacții de substituție radicalică, ce decurg fotochimic, la diferite raporturi molare, prin participarea unui derivat dihalogenat, respectiv trihalogenat, în prealabil.

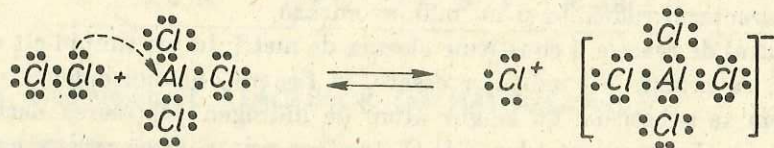
B) Halogenarea arenelor, prin înlocuirea hidrogenului de la nucleul benzenic cu atomi de halogen, este o reacție de substituție electrofilă (SE) desfășurată la atomul de carbon aromatic cu stare de hibridizare sp². Această reacție are loc prin acțiunea directă a unui halogen (Cl sau Br, mai rar I) asupra unei hidrocarburi aromatice. Reacția este catalizată de halogenuri de

metale trivalente (AlCl_3 , FeBr_3 etc.) care funcționează ca acizi Lewis. Reactantul electofil al procesului îl constituie cationul de halogen, format prin interacția halogen-catalizator.

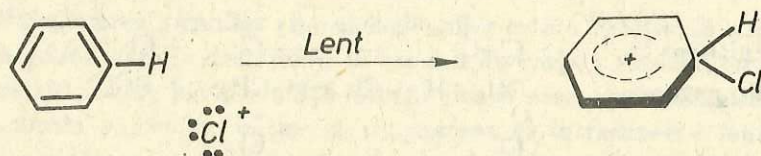


În prima etapă acesta va ataca, în nucleul aromatic, una din legăturile carbon-hidrogen; sextetul aromatic se perturbă, substratul se polarizează și leagă reactantul electofil, formînd un complex intermediar cu stabilitate redusă. În a doua etapă procesul se desăvîrșește prin cedarea hidrogenului, ca proton, unei baze din mediu. Sextetul aromatic se reface și se formează derivatul halogenat respectiv.

De exemplu, clorurarea benzenului la stadiul de monoclorbenzen decurge după următorul mecanism: clorura de aluminiu, ca acid Lewis, scindează heterolitic molecula de clor coordînd anionul, ceea ce duce la formarea reactantului electofil:

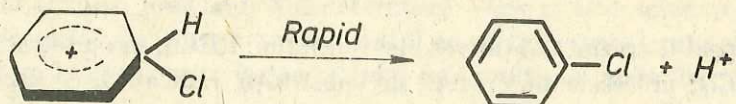


Acesta atacă molecula de benzen pe care o polarizează și formează complexul σ , o dată cu perturbarea sextetului aromatic:

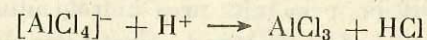


În complexul intermediar format cei doi substituenți (H și Cl) sînt legați de atomul de carbon al ciclului prin legături covalente de tip σ , motiv pentru care a fost denumit complex sigma. Atomul de carbon atacat își modifică temporar starea de hibridizare de la sp^2 la sp^3 .

În etapa următoare a reacției are loc formarea monoclor-benzenului prin heteroliza legăturii C—H urmată de refacerea sextetului aromatic, simultan cu cedarea hidrogenului substituit, ca proton:



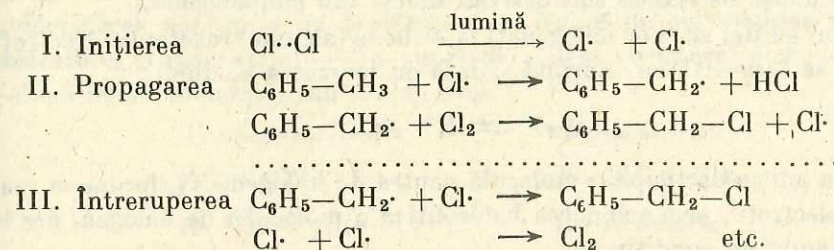
Acesta reface catalizatorul, prin intermediul bazei conjugate din sistem, conform reacției:



Caracteristic pentru reacția de substituție electofilă a sistemelor aromatice este faptul că noua legătură substrat-reactant se formează înainte ca legătura substrat-hidrogen să se fi desfăcut.

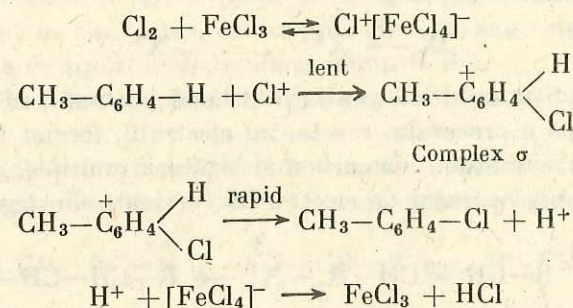
O reacție de halogenare interesantă este cea la care participă toluenul; ea exemplifică, în cea mai directă formă, importanța condițiilor în care este plasat un sistem chimic, pentru mersul reacției în general.

Halogenarea toluenului cu clor, în condiții fotochimice se desfășoară ca o reacție de substituție radicalică, de înlocuire a hidrogenului din catena laterală cu clor, printr-un mecanism radicalic în care cele trei etape specifice au următorul aspect:



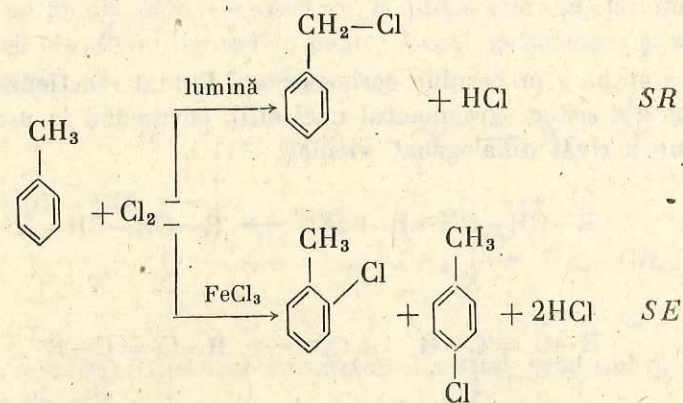
Produsul de reacție îl constituie clorura de benzil $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—Cl}$.

Halogenarea toluenului, tot cu clor, dar la întuneric și în prezența unui catalizator de tip acid Lewis, cum este clorura de fier (III), decurge ca o reacție de substituție electofilă, SE, de înlocuire a hidrogenului de la nucleul aromatic.



Produsul de reacție îl constituie, în acest caz, monoclorotoluenul (amestec de izomeri *orto* și *para*).

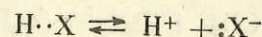
Exprimînd global cele două procese, se poate scrie:



Din acest exemplu se poate ușor înțelege importanța cunoașterii precise a condițiilor în care se desfășoară o reacție; acestea definesc natura reactantului, hotărâsc mecanismul de reacție precum și natura produșilor rezultați.

C) **Halogenarea alchenelor, ca și a alchinelor**, decurge ca reacție de adiție electrofilă la atomul de carbon nesaturat, alifatic, cu stare de hibridizare sp^2 sau sp . Reactanții folosiți sînt fie acizi halogenați, fie halogeni ca atare (vezi tabelul nr. 10); produșii de reacție sînt derivați mono- sau polihalogenați.

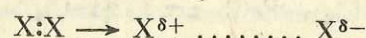
În cazul adiției acizilor halogenați la alchene (alchine) reactantul electrofil, protonul, se formează cu ușurință, o dată cu ionizarea acidului:



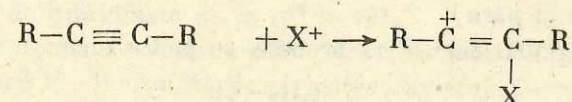
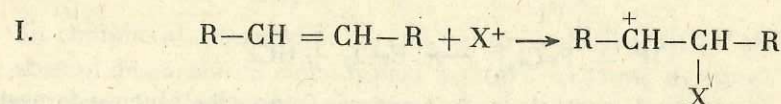
Cînd la adiție participă o moleculă neutră de halogen, X_2 , formarea reactantului electrofil, prin scindarea heterolitică a moleculei de halogen, are loc numai în anumite condiții, ca:

- interacția cu un solvent protic,
- intervenția unui catalizator de tip acid Lewis ($AlCl_3$, $FeBr_3$ etc.),
- ciocnirea cu o moleculă activată de alchenă.

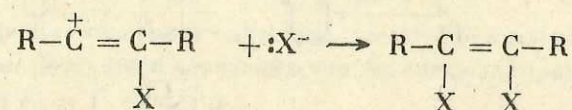
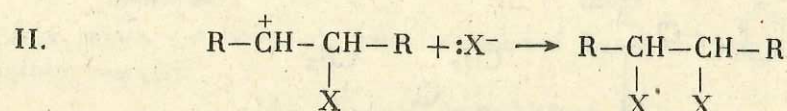
Ținînd seama de aceste condiții, polarizarea moleculei de halogen se poate reprezenta, în general, astfel:



Considerînd adiția unui halogen la o alchenă (alchină), ea decurge astfel: într-o primă etapă a procesului reactantul electrofil, format în sistem, atacă substratul la unul din atomii de carbon ai legăturii multiple, de care se leagă prin intermediul unei perechi de electroni π , preluate din legătura multiplă:



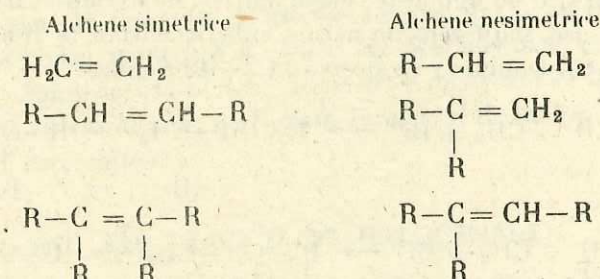
În a doua etapă a procesului, carbocationul format reacționează cu celălalt fragment din sistem (fragmentul nucleofil), conducînd la produsul final de reacție, un derivat dihalogenat vicinal:



Acest mecanism de reacție, al adiției electrofile, a fost demonstrat pe baza a numeroase date experimentale, formarea, ca intermediar a unui carbocation fiind o certitudine. În legătură cu acest intermediar se pun următoarele două probleme:

- care din cei doi atomi de carbon ai dublei legături devine carbocation;
- de ce în prima etapă a adiției substratul nu este atacat de fragmentul de reactant cu caracter nucleofil?

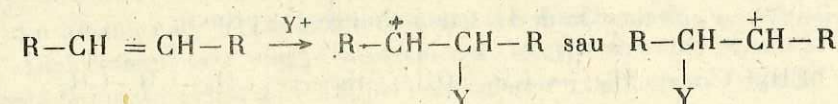
Elucidarea acestor două probleme, este legată de cunoașterea structurii substratului și reactantului. Din punct de vedere structural alchenele pot fi de două feluri: simetrice sau nesimetrice.



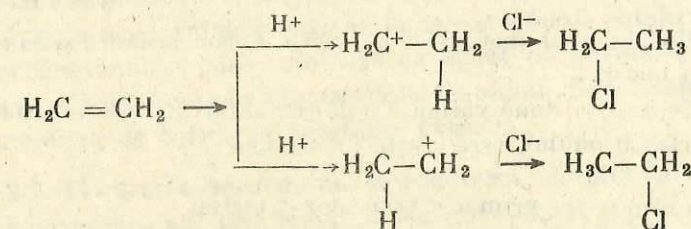
De asemenea, reactantul inițial poate fi omogen (dacă formează, la heteroliză, fragmente de un singur tip, de exemplu $Br-Br$) sau eterogen (dacă formează fragmente de tipuri diferite, de exemplu $H-Br$).

Experimental se demonstrează că adiția electrofilă poate fi sau nu orientată, și anume:

a) Cînd substratul este o alchenă simetrică, formarea carbocationului poate avea loc la oricare din cei doi atomi de carbon ai dublei legături:

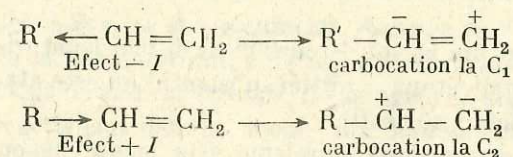


cei doi carbocationi formulați mai sus fiind de fapt unul singur; din acest motiv, oricare ar fi natura reactantului — omogen sau eterogen — rezultă întotdeauna un produs unic. De exemplu, la adiția acidului clorhidric la etenă, oricare din cei doi atomi de carbon poate deveni carbocation și să fixeze, în final, halogenul.

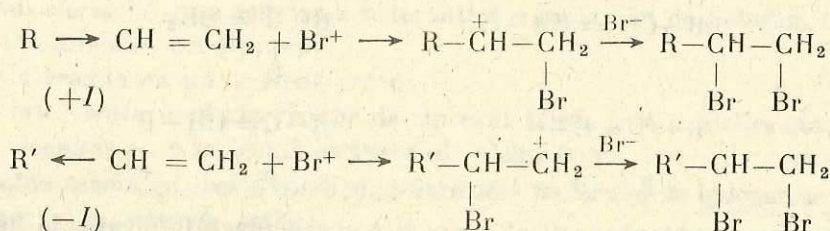


În acest caz, oricare ar fi sensul considerat al adiției, produsul de reacție este unic, clorura de etil.

b) Cînd substratul este o alchenă nesimetrică, prin intervenția efectelor inductive (+I sau -I) ale substituenților are loc o polarizare orientată a atomilor de carbon ai dublei legături:

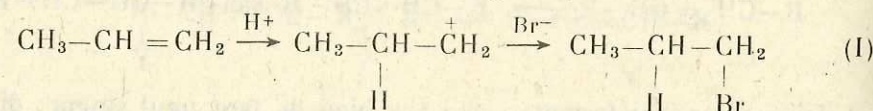


Dacă reactantul este omogen, polarizarea rămîne fără consecință; în acest caz orientarea polarizării nu definește sensul adității; de exemplu, bromurarea unei alchene nesimetrice, indiferent de natura substituenților (și a efectelor induse de ei), conduce totdeauna la un derivat 1,2-dibromurat:

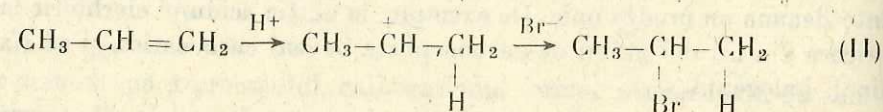


Dimpotrivă, cînd reactantul este eterogen, aditia la o alchenă nesimetrică este orientată. De exemplu, în cazul adității acidului bromhidric (reactant neomogen) la propenă (alchenă nesimetrică), făcînd abstracție de efectul +I al radicalului metil, ar fi posibile, formal, două variante de atacare a dublei legături: cu formarea unui carbocation la atomul de carbon marginal (I) sau la cel din interiorul catenei (II).

Varianta I ar conduce la derivat monohalogenat primar:



Varianta a II-a furnizează un derivat monohalogenat secundar:



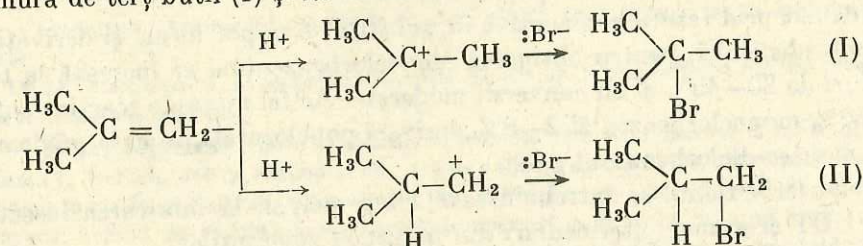
care este produsul real al unei astfel de reacții, în concordanță și cu efectul +I al radicalului metil.

Concurența acestor două variante mai este rezolvată și de factorul de stabilitate al carbocationului, care crește în ordinea

primar < secundar < terțiar

și care, din acest motiv, exclude varianta I, carbocationul secundar fiind mai stabil decît cel primar.

Din aceleași motive (sensul efectelor inductive și stabilitatea carbocationilor), de exemplu, la aditia acidului bromhidric la izobutenă se va obține bromura de terț-butil (I) și nu bromură de izobutil (II).



Toate aceste aspecte teoretice, în perfectă concordanță cu datele experimentale, alcătuiesc baza științifică a *regulii lui Markovnikov*, conform căreia: *la aditia acizilor halogenați la alchene nesimetrice halogenul se leagă la atomul de carbon cel mai substituit sau, mai exact, la atomul de carbon care poate genera cel mai stabil carbocation.*

5.1.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE HALOGENARE

5.1.2.1. **Clorurarea etenei.** Se poate realiza fie prin aditia clorului, cînd se obține diclorețan, fie prin aditia acidului clorhidric, în care caz se obține monoclorețanul.

Aditia clorului este o reacție exotermă. Datorită creșterii temperaturii, pe lîngă aditie, se poate produce în continuare o reacție de substituție din care rezultă tetraclorețan. De aceea, ca să aibă loc numai aditia, trebuie luate măsuri ca temperatura să nu depășească 25°C. Se poate folosi etenă cu o puritate de 20-100%, cu condiția ca impuritățile să nu fie formate din alchene, ci din alcani, care în condițiile de lucru nu reacționează cu clorul.

Diclorețanul este unul dintre cei mai folosiți solvenți organici. Din el se poate prepara clorura de vinil, prin eliminarea unei molecule de acid clorhidric (dehidroclorurare) la temperaturi ridicate. Clorura de vinil se mai obține și prin aditia acidului clorhidric (hidroclorurare) la acetilenă în prezența clorurii mercurice depusă pe cărbune activ, drept catalizator.

Aditia acidului clorhidric la etenă este tot o reacție exotermă, catalizată de clorura de aluminiu. Deoarece clorura de aluminiu hidrolizează foarte ușor, trebuie ca atît etena cît și acidul clorhidric să fie perfect uscate, înainte de a fi introduse în reactorul de clorurare, în care se găsește catalizatorul.

Monoclorețanul se întrebuințează ca agent de alchilare, de exemplu la fabricarea etil-celulozei sau a tetraetilului de plumb. Se folosește și în medicină sub denumirea de kelen, ca anestezic local.

5.1.2.2. **Clorurarea benzenului.** Introducerea clorului în molecula benzenului se poate face atît prin reacții de substituție, cît și prin reacții de aditie.

Dintre derivații de substituție, cel mai important este monoclorbenzenul, care se obține din benzen și clor în prezența unui catalizator de clorură de fier.

În unele procedee se folosește șpanul de fier, care reacționează cu clorul formând clorura de fier. Reactanții trebuie să fie bine uscați pentru a evita procesele de coroziune.

Intrucit prin reacții consecutive de substituție se pot forma și derivați di- sau polisubstituiți, pentru obținerea monoclorbenzenului se lucrează la temperaturi de 20–45°C și cu conversii moderate. Astfel masa de reacție conține cca 50% monoclorbenzen și 2–8% derivați policlorurați, în care predomină orto- și para-diclorbenzenul.

Monoclorbenzenul se întrebuințează, în principal, la fabricarea insecticidului DDT și a unor intermediari din industria coloranților.

Clorurarea benzenului prin adiție duce la un amestec format din cinci stereoisomeri geometrici ai hexaclorciclohexanului. Dintre aceștia numai unul singur, și anume izomerul gamma, prezintă o importanță practică, el fiind folosit ca insecticid sub denumirea de gamexan sau lindan.

În industrie, hexaclorciclohexanul se obține prin clorurarea fotochimică a benzenului, în fază lichidă. Ca surse de radiații se folosesc lămpile de cuarț, cu vapori de mercur, care dau un spectru bogat în radiații ultraviolete. Reacția este exotermă, dar temperatura nu trebuie să depășească 30°C și de aceea vasul în care are loc reacția trebuie să fie prevăzut cu un sistem de răcire.

Activitate experimentală

Adiția bromului la etenă

Într-o eprubetă curată se introduc 25 ml soluție apoasă de brom, de concentrație 5%. Se va utiliza o eprubetă (eventual confecționată anume) cu dimensiunile 25 cm lungime, 1,5 cm diametru pentru ca înălțimea coloanei de lichid să fie convenabilă (15–20 cm). Cu ajutorul unui tub de aducțiune efilat la capăt, care pătrunde (cu capătul efilat) până la baza eprubetei, se barbotează etenă preparată separat din alcool etilic și acid sulfuric (vezi manualul de chimie pentru clasa a X-a). Soluția de culoare roșu-brun (la început) se decolorează până la incolor, ca urmare a legării chimice a bromului elementar din soluție. După decolorare se întrerupe curentul de etenă, se scoate tubul de aducțiune din eprubetă și se lasă să stea liniștită câteva minute. La baza eprubetei se separă circa 0,5 ml de produs de reacție: 1,2-dibrometan.

Adiția bromului la acetilenă

Se prepară separat acetilenă din carbură de calciu și apă și, folosindu-se aceeași eprubetă ca în experiența anterioară, se barbotează în soluția apoasă 5% Br₂. După decolorarea soluției, la baza eprubetei de barbotare se separă circa 0,5 ml derivat tetrabromat: 1,1,2,2-tetrabrometan.

Bromurarea hidrocarburilor aromatice

a) Într-o eprubetă curată și uscată se introduc 2 ml de benzen. Se adaugă apoi 2 ml soluție 5% de brom în tetraclorură de carbon și se agită bine. După un minut de repaus, conținutul eprubetei este împărțit în două părți, turnând jumătate din volumul său într-o altă eprubetă curată și uscată. Una din eprubete este lăsată în continuare în repaus (în stativ), cealaltă se încălzește, într-o baie de apă, la fierbere; se lasă apoi în repaus, în stativ. Paralel se execută aceeași suită de operații cu o probă de 2 ml de toluen. Indiciile că reacția de

bromurare are loc sînt: decolorarea soluției și degajarea de acid bromhidric (fumează la aer). În condițiile experienței se constată că:

- bromurarea benzenului nu are loc nici la cald, nici la rece,
- bromurarea toluenului are loc la rece cu viteză mică (încet), iar la cald destul de repede.

De aici concluzia că, în asemenea condiții, nu are loc bromurarea la nucleul aromatic, ci doar la catena laterală.

b) În două eprubete curate și uscate se introduc câte 3 ml benzen, 3 ml soluție 5% de brom în tetraclorură de carbon și câte 1 g de pilitură de fier. Una din eprubete se lasă în repaus în stativ, cealaltă se încălzește 1 minut la fierbere, pe o baie de apă, și apoi se lasă în repaus. Paralel se execută aceeași suită de operații cu o probă de 3 ml toluen.

Datorită condițiilor de reacție (prezența catalizatorului de fier) se constată că:

- bromurarea benzenului decurge destul de încet la rece, dar vizibil la cald,
- bromurarea toluenului decurge bine la rece și destul de energic la cald.

Deoarece în aceste condiții are loc și bromurarea benzenului, rezultă că în prezența catalizatorului de fier, reacția a decurs la nucleul aromatic. Diferența de comportare dintre cele două hidrocarburi aromatice poate fi făcută și mai vizibilă dacă în locul catalizatorului de fier se folosește catalizatorul de aluminiu activat.

Observație. Deoarece din aceste reacții de substituție se degajă acid bromhidric se recomandă folosirea nișei sau, cel puțin, asigurarea unei bune ventilații.

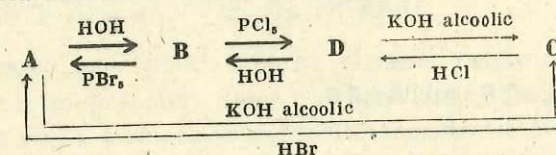
Exerciții și probleme

1. Se supun clorurării, în condiții catalitice, cei trei xileni izomeri.

Să se indice:

- structura și numele produșilor monoclorurați care rezultă,
- mecanismul reacțiilor respective (un exemplu),
- structura produsului monoclorurat care se obține cel mai ușor, motivînd concluzia respectivă (scurte explicații).

2. Se consideră următoarea schemă de reacție:



Să se stabilească structura compușilor A, B, C, D știind că substanța C este o alchină cu formula moleculară C₆H₁₀. Să se indice tipul reacțiilor de halogenare din schemă.

3. Izomerul γ al hexaclorciclohexanului este un insecticid puternic, cunoscut sub numele de lindan. Cunoscînd că acesta se găsește în procent de 13% în hexaclorciclohexan, să se calculeze masele de benzen și clor necesare obținerii a 1 040 kg lindan.

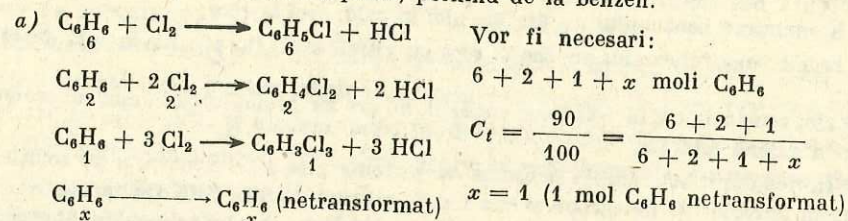
Să se stabilească tipul reacției și să se formuleze mecanismul său.

4. La obținerea clorbenzenului se obține o masă de reacție care conține monoclorbenzen, diclorbenzen, triclorbenzen în raport molar 6 : 2 : 1, precum și benzen nereacționat. Conversia totală fiind 90%, se cere:

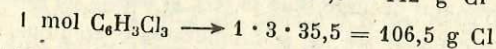
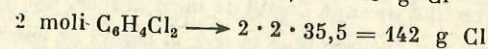
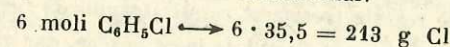
- să se determine procentul de clor din masa de reacție;
- ce masă de monoclorbenzen se obține din 1 950 litri de benzen cu $\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$?

Rezolvare

Indicație: reacțiile se scriu separat, pornind de la benzen.



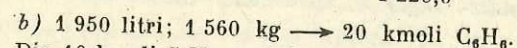
Se determină masa totală de clor în amestecul final:



Total : 461,5 g Cl. Total masă de reacție:

$$6 \cdot 112,5 + 2 \cdot 147 + 1 \cdot 181,5 + 78 = 1228,5 \text{ g}$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{461,5}{1228,5} \cdot 100 = 37,56\%$$



Din 10 kmoli C_6H_6 se obțin 6 kmoli $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; din cei 20 kmoli se vor obține 12 kmoli $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Atenție! Pentru a se obține cei 6 kmoli de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (vezi reacțiile) se iau în lucru 10 kmoli de C_6H_6 , deoarece masa de reacție conține și alți compuși care se obțin simultan. Deci 12 kmoli $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \longrightarrow$ 1 353 kg $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

5. În reacția de clorurare fotochimică a toluenului rezultă trei produși A, B, C, care conțin A = 28% Cl; B = 44,1% Cl și C = 54,5% Cl. Se cere:

- mecanismul de obținere a compusului C din compusul B,
- numărul și structura izomerilor posibili ai substanței B,
- procentul de clor conținut într-un amestec de derivați halogenați aflați în raportul molar A : B : C = 0,5 : 1 : 1,5,
- produșii care se obțin la hidroliza celor trei compuși halogenați.

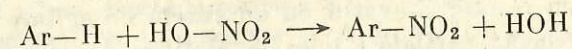
5.2. REACȚIA DE NITRARE

Reacția de nitrare reprezintă procesul chimic prin intermediul căruia se introduce una sau mai multe grupări nitro, $-\text{NO}_2$, într-o moleculă organică (cel mai adesea o hidrocarbură).

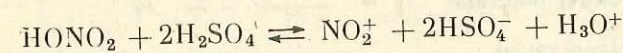
5.2.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE NITRARE

Dintre diferitele reacții de nitrare cunoscute în laborator și utilizate, de la caz la caz, în sinteze speciale, o importanță deosebită o au cele legate de transformarea hidrocarburilor aromatice, știută fiind importanța practică a nitroderivaților aromatici.

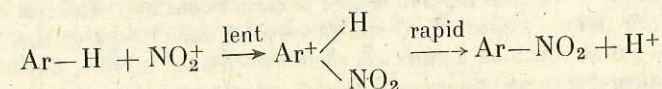
La tratarea unei hidrocarburi aromatice cu acid azotic concentrat are loc substituția unui atom de hidrogen cu o grupare nitro, proces care se poate reprezenta, global, astfel:



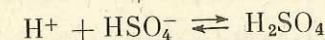
În realitate are loc o reacție de substituție electrofilă la care participă un substrat de natură aromatică, un agent de nitrare și, pentru formarea din acesta a reactantului electrofil necesar, un catalizator cu valoare pK_a mai mică decât a agentului de nitrare (vezi 3.2). Astfel agentul de nitrare (acidul azotic) în interacție cu catalizatorul (acidul sulfuric), printr-un schimb protonic (un echilibru acido-bazic), formează reactantul real, ionul de nitroniu:



Odată format, ionul de nitroniu atacă substratul aromatic, pe calea cunoscută (vezi 5.1.1.B), cu formarea unui complex σ , din care, prin cedarea unui proton, se formează nitroderivatul corespunzător:



Protonul cedat, în interacție cu baza conjugată a catalizatorului, determină refacerea acestuia:



Conform acestui mecanism rezultă că, la nitrarea sistemelor aromatice hidrogenul substituit în substrat nu participă la formarea apei (ca în formularea clasică) ci la refacerea catalizatorului.

5.2.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE NITRARE

5.2.2.1. Nitrarea benzenului. Pentru nitrarea benzenului trebuie să se țină seama de o serie de factori. Dacă s-ar lucra doar cu acid azotic, ar trebui să se folosească un exces mare, astfel încât concentrația acidului azotic, care se micșorează pe măsură ce rezultă apă din reacția de nitrare, să nu scadă totuși sub o anumită valoare, la care viteza de reacție devine mult prea mică. Un exces mare de acid azotic va determina însă formarea unor polinitroderivați. Pentru a elimina acest inconvenient, nitrarea se realizează cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric, numit amestec sulfonitric. (Acidul azotic întrebuițat are concentrația de 60–65% sau de 97–98%, iar acidul sulfuric de 92–94%, 100% sau oleum cu 25% SO_3 .)

Reacția de nitrare este exotermă. Căldura rezultată trebuie eliminată destul de repede din masa de reacție, pentru că, dacă temperatura depășește o anumită limită se formează polinitroderivați, iar reacția poate deveni atât de violentă încât există pericolul producerii unei explozii.

În vederea eliminării căldurii, dar și pentru a crea condiții de mai bună omogenizare a masei de reacție, care în mod normal s-ar separa în două straturi (benzenul este insolubil în amestecul sulfonitric), reacția trebuie să se desfășoare într-un reactor prevăzut cu un sistem de agitare. (În capitolul 4, a fost indicată schema parțială a unei instalații cu funcționare discontinuă.)

Nitrobenzenul este întrebuințat la fabricarea anilinei și a unor intermediari din industria coloranților și medicamentelor. Cantități mai mici se folosesc în industria parfumurilor, datorită mirosului său specific de migdale amare.

Activitate experimentală

Sinteza nitrobenzenului

Într-un balon de 50–100 ml capacitate, cu fundul rotund, se introduce 3 ml acid azotic concentrat ($\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$), peste 4 ml acid sulfuric conc. ($\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$). Amestecul se încălzește de la sine și de aceea trebuie răcit în apă. După răcire la temperatura camerei se adaugă, în picături, 2 ml benzen agitând și răcind continuu. Reacția este intens exotermă și de aceea trebuie asigurată o bună răcire și agitare. După ce toată cantitatea de benzen s-a adăugat se continuă agitarea și răcirea încă 3–5 minute, după care amestecul de reacție este turnat într-un pahar ce conține 25 ml apă rece. Nitrobenzenul se separă sub forma unui ulei greu, slab gălbui, tulbure din cauza picăturilor de apă. Se separă cu o pilnie de separare și se lasă să stea apoi pe clorură de calciu anhidră pentru uscare.

Sinteza dinitrobenzenului

Se prepară un amestec nitrant de aceeași compoziție ca în experiența anterioară; fără a mai fi necesară răcirea, în amestecul de acizi se introduce 3 ml de nitrobenzen uscat, obținut separat. Balonul cu amestecul de reacție se încălzește 15 min într-o baie de apă care fierbe, agitând continuu.

Se răcește apoi la temperatura camerei și se toarnă într-un volum de 30–40 ml apă rece. Produsul de reacție, *m*-dinitrobenzenul, se separă sub forma unui strat uleios care cristalizează repede. În stratul apos apar, de asemenea, multe cristale frumoase de *m*-dinitrobenzen, colorate în galben din cauza impurităților. Produsul brut se separă prin filtrare și se poate purifica prin recristalizare din alcool etilic.

Ca mecanism de reacție cele două reacții de nitrare decurg asemănător; cea de a doua substituție este orientată în meta deoarece substituentul existent în substratul aromatic (gruparea nitro din nitrobenzen) este un substituent de ordinul II.

Exerciții și probleme

1. O substanță A cu următoarea compoziție: 42,85% C, 2,38% H, 38,06% O, 16,71% N are masa moleculară 168. Ea poate exista sub forma mai multor izomeri.

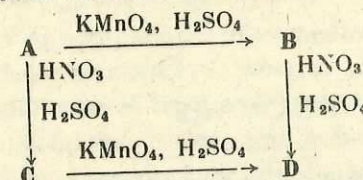
Se cere să se precizeze:

- formula moleculară a substanței A,
- izomerii posibili,
- care din aceștia este substanța A dacă prin clorurare se obține un singur derivat monoclorurat,
- care din aceștia se poate obține cel mai ușor și pe ce cale.

2. Un compus A cu formula brută C_8H_{10} , prin tratare cu amestec nitrant, conduce la doi izomeri: B și B' cu formula $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Prin oxidarea lui A se obține compusul C cu formula $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$; prin oxidarea izomerilor B, B' se obțin compușii D și D' izomeri cu E, produsul de nitrare directă al compusului C. Se cere:

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

3. Se consideră următoarea schemă de reacție:



Se știe că:

- compusul A conține 90,56% C, 9,44% H și are o densitate în raport cu aerul de 3,66,
 - compusul B este un acid din care 0,332 g se neutralizează cu 40 ml soluție NaOH 0,1 N și are masa moleculară 166,
 - nitrarea lui A conduce la un singur mononitroderivat care conține 9,26% N,
 - compusul D este produsul unic al oxidării lui C sau al nitrării lui B.
- Să se precizeze structura compușilor A, B, C și D.

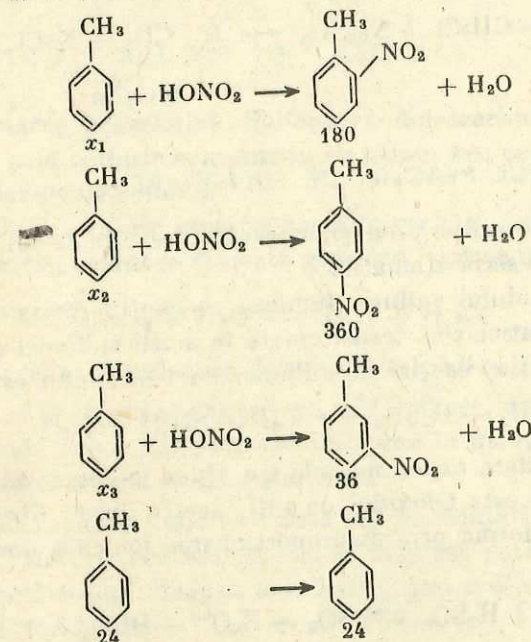
4. Cum se poate obține din benzen 3,5-dinitroclorbenzenul? Să se indice reacții folosiți și mecanismele reacțiilor care au loc.

5. La nitrarea toluenului se obține, după îndepărtarea amestecului nitrant, un amestec cu $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$, care conține 30% derivat orto-, 60% para-, 6% meta- și 4% toluen nereacționat.

a) Ce volum de toluen ($\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$) a fost luat în lucru pentru a obține 500 litri amestec cu compoziția de mai sus?

b) Calculați C_u , C_t și randamentul acestui proces.

Rezolvare



Amestecul final conține 180 kg orto-, 360 kg para-, 36 kg meta- și 24 kg toluen nereacționat. S-au luat în lucru: $x_1 + x_2 + x_3 + 24 = 410,8$ kg toluen; $V = 456,45$ litri.

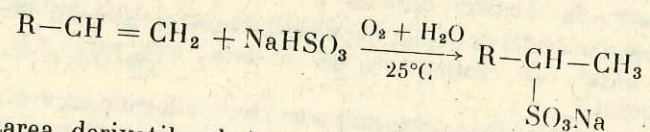
$$C_u = \frac{x_2}{410,8} \cdot 100 = 58,85\%; \quad C_l = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{410,8} \cdot 100 = 94,16\% \text{ (produs util, para-nitrotoluen).}$$

$$\eta = \frac{C_u}{C_l} \cdot 100 = 62,5\%.$$

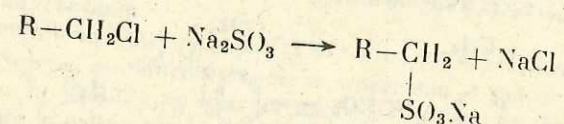
5.3. REACȚIA DE SULFONARE

Reacția de sulfonare reprezintă procesul chimic prin care se introduce o grupare sulfonică, $-\text{SO}_3\text{H}$, în molecula unui compus organic. Sulfonarea se realizează, în general, prin acțiunea acidului sulfuric oleum, conținând 5–20% trioxid de sulf liber, asupra hidrocarburilor sau unor derivați ai acestora.

În seria alifatică un astfel de procedeu conduce la un amestec de compuși, deoarece în condițiile de reacție au loc, alături de sulfonare, și alte procese (oxidare, izomerizare etc.). De aceea derivații sulfonici alifatici se obțin fie prin adăugarea activată de oxigen, a sulfitului acid de sodiu, la alchene (reacție de tip AE):



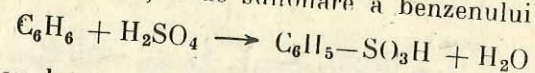
fie prin tratarea derivaților halogenați corespunzători, cu sulfit de sodiu, reacție de tip SN:



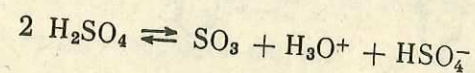
5.3.1. MECANISMUL REACȚIEI DE SULFONARE

Ca urmare a importanței produșilor rezultați reacția de sulfonare este aplicată cu precădere în seria aromatică.

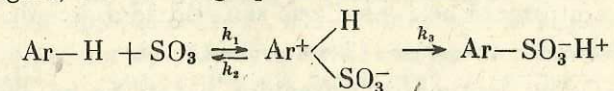
Sub acțiunea acidului sulfuric fumant, ce conține trioxid de sulf liber, hidrocarburile aromatice sînt transformate în acizii sulfonici respectivi. Formulată global, ecuația reacției de sulfonare a benzenului este:



Pe baza multor date experimentale s-a ajuns la concluzia că agentul de sulfonare propriu-zis este trioxidul de sulf; acesta există liber în sistem (în exces) sau se poate forma prin disproporționarea ionică a două molecule de acid sulfuric.



Datorită deficitului său de electroni, trioxidul de sulf, ca acid Lewis, atacă electrofil nucleul aromatic; prin perturbarea sextetului aromatic se formează un complex sigma, ionizat la gruparea nou introdusă.



Caracterul de amfion al complexului intermediar face ca, spre deosebire de alte reacții de substituție electrofilă la nucleul aromatic (nitrarea, halogenarea, alchilarea etc.), sulfonarea să fie o reacție reversibilă. Deoarece cele două constante de viteză k_2 și k_3 au valori comparabile înseamnă că din complexul sigma se poate elimina cu aceeași probabilitate fie protonul (obținându-se acidul sulfonic), fie gruparea sulfonică (refăcându-se substratul aromatic). Dacă la sulfonare substratul aromatic permite formarea mai multor derivați sulfonici izomeri, datorită reversibilității procesului, se va forma totdeauna un singur produs, fie cel determinat cinetic fie cel determinat termodinamic de condițiile de reacție adoptate. De exemplu, prin sulfonare, naftalina poate forma doi derivați sulfonici izomeri: acidul α -naftalinsulfonic și acidul β -naftalinsulfonic; dacă reacția decurge la 100°C se obține numai izomerul α , pentru că, în condițiile date aceasta are cea mai mare viteză de formare.

Dacă reacția are loc la 160°C se formează preferențial izomerul β care, din punct de vedere termodinamic, este mai stabil în aceste condiții decât izomerul α . În primul caz reacția este controlată cinetic, în cel de-al doilea caz termodinamic.

5.3.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE SULFONARE

5.3.2.1. Sulfonarea benzenului. Sulfonarea hidrocarburilor aromatice se poate efectua cu acid sulfuric concentrat, cu oleum sau cu trioxid de sulf, ca agenți mai importanți de sulfonare.

Folosirea acidului sulfuric impune anumite cerințe. Astfel din cauza apei ce rezultă din reacție, acidul se diluează generînd baza sa conjugată,



care nefiind un agent de sulfonare determină o scădere a vitezei de reacție.

Rezultă deci că în cazul sulfonării cu acid sulfuric, concentrația acestuia nu trebuie să scadă sub o anumită valoare, pînă în momentul în care toată cantitatea de hidrocarbură a fost sulfonată.

Pentru a realiza această condiție există trei posibilități: sau se lucrează cu un exces de acid sulfuric concentrat, sau se lucrează cu acid sulfuric oleum, care conține trioxid de sulf liber, de obicei 20%, sau se elimină apa de reacție, pe măsură ce se formează.

Evident, în cazul folosirii trioxidului de sulf, toate aceste inconveniente sînt înlăturate, deoarece din reacție nu rezultă apă.

Sulfonarea benzenului se realizează atît prin procedee continue cît și discontinue, în care se utilizează acidul sulfuric sau trioxidul de sulf.

În scop informativ în figura 17. se prezintă schema simplificată a unei instalații de sulfonare continuă a benzenului, bazată pe un procedeu în care se îndepărtează permanent apa rezultată din reacție. Procedul se aplică și la noi în țară la Combinatul Chimic Făgăraș.

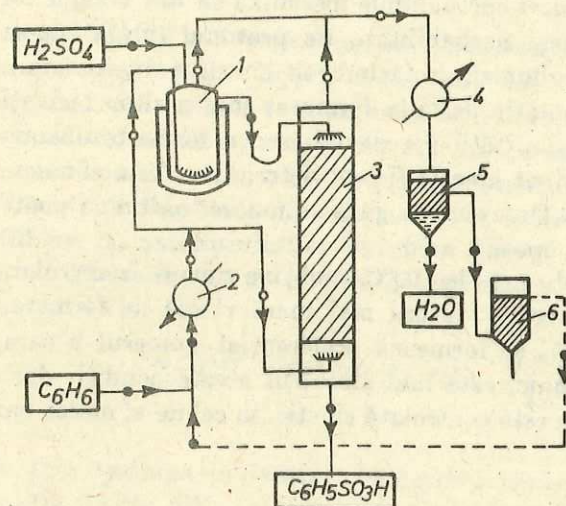


Fig. 17. Schema instalației de sulfonare continuă a benzenului:

1 — sulfonator, 2 — încălzitor-evaporator, 3 — turn de sulfonare, 4 — condensator, 5 — separator, 6 — vas de neutralizare și uscare.

amestecul este trecut în turnul de sulfonare (3), unde circulă în contracurent cu vaporii de benzen. Pe la partea inferioară a turnului se evacuează în mod continuu acidul benzensulfonic, care mai conține cca 3% acid sulfuric nereacționat și cca 2—3% produse secundare. Pe la partea superioară a reactorului (1) și a turnului de sulfonare (3) se evacuează, tot în mod continuu, un amestec de apă de reacție și benzen care nu a reacționat. Amestecul este condensat în condensatorul (4) și apoi este introdus în vasul de separare (5). Pe bază de diferență de densitate cele două lichide nemiscibile, apa și benzenul, se separă. Apa este eliminată pe la partea inferioară a separatorului, iar benzenul este trecut în vasul de neutralizare și uscare (6), după care se reintroduce în circuit.

Acidul benzensulfonic se folosește la fabricarea fenolului și în industria coloranților.

Activitate experimentală

Sinteza acidului benzensulfonic

Într-un balon de 100 ml capacitate, cu fundul rotund, se introduc 6 ml acid sulfuric fumans cu 20% SO_3 liber și se răcește în exterior cu apă. Se adaugă apoi, în porțiuni mici, 4 ml benzen agitînd puternic și continuu. La adăugarea benzenului se va avea grijă să nu se introducă o nouă porțiune de benzen pînă ce porțiunea adăugată anterior nu s-a dizolvat complet. După ce adăugarea benzenului s-a terminat, se încălzește amestecul de reacție pe o baie de apă la 60—70°C timp de 10—15 minute. (Dacă există benzen liber în sistem se va avea grijă să nu intre în fierbere.) Pentru separarea produsului de reacție conținutul balonului este transferat într-o pilnie de picurare și se toarnă, picătură cu picătură, într-un pahar Berzelius ce conține 50 ml soluție saturată de clorură de sodiu, răcită în exterior cu gheață. Prin agitare cu o baghetă de sticlă precipită sarea de sodiu a acidului benzensulfonic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_3\text{Na}$) sub formă de foițe sîdefate. După filtrare cristalele obținute pot fi recristalizate din alcool.

Sinteza acidului sulfanilic (pentru cercul de chimie)

Acidul *p*-aminobenzensulfonic sau acidul sulfanilic se obține prin încălzirea timp îndelungat (2—4 ore) a sulfatului de anilină rezultat la tratarea anilinei cu acid sulfuric. În acest scop se procedează după cum urmează.

Într-o eprubetă mai largă, curată și perfect uscată se introduc 10 ml acid sulfuric concentrat 96% peste care se toarnă, în picături, 3 ml anilină proaspăt distilată agitînd continuu. Se încălzește apoi amestecul pe o baie de nisip la 180—200°C timp de 2—4 ore. Amestecul de reacție se răcește parțial și apoi se toarnă într-un pahar ce conține 20 ml apă rece. Acidul sulfanilic format se depune sub formă de cristale care se filtrează și se spală, pe filtru, cu apă rece. Se poate purifica prin recristalizare din apă.

Exerciții și probleme

1. Pentru obținerea acidului sulfanilic se introduc într-un balon 10 ml soluție acid sulfurică 96% în exces și apoi 3 ml anilină ($\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$) încălzindu-se timp de 2—4 ore.

Considerînd că la operațiile de filtrare, spălare și purificare se pierde 25% din substanța obținută, determinați care va fi masa de acid sulfanilic obținută. Formulați mecanismul reacției din punctul de vedere al caracterului acido-bazic al sistemului și al efectelor de orientare.

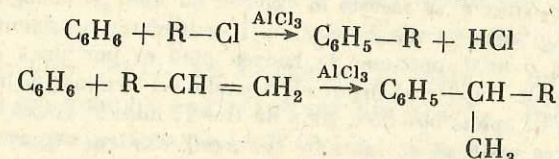
2. Pentru sulfonarea toluenului se folosește H_2SO_4 98% în exces. Știînd că numai 40% din H_2SO_4 reacționează și că s-a obținut 1720 g produs de reacție, să se calculeze masa de H_2SO_4 luată în lucru și masa de oleum ce conține 20% SO_3 liber, necesar pentru a-l face reutilizabil în condițiile sulfonării de mai sus.

3. La temperatura de 160°C are loc sulfonarea naftalinei cu H_2SO_4 de concentrație 98% acid folosit în exces de 40% față de cantitatea necesară. Știînd că raportul molar între acidul α -naftalinsulfonic și β -naftalinsulfonic este de 1 : 6 să se determine compoziția masei de reacție obținută din 1 792 kg naftalină, care se consumă integral. Se va considera că apa rezultată din reacție se elimină.

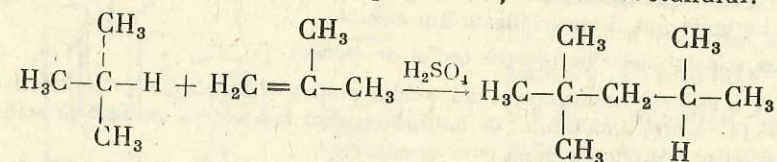
5.4. REACȚIA DE ALCHILARE

Procesul chimic prin care se înlocuiește unul sau mai mulți atomi de hidrogen, în molecula unui compus organic, cu radicali alchil, R, se numește reacție de alchilare. În principal, acest proces se realizează pe următoarele căi:

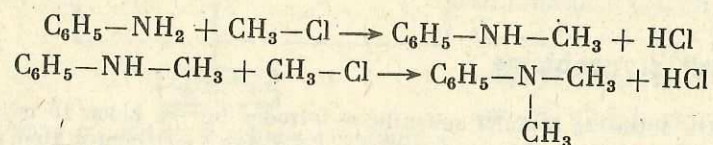
a) Substituirea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon aromatic, cu hibridizare sp^2 ; de exemplu, alchilarea arenelor cu halogenuri de alchil sau cu alchene în prezența unui acid Lewis (clorură de aluminiu anhidră), numită reacția Friedel-Crafts, a cărei formulare globală este:



b) Substituirea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon alifatic terțiar, cu hibridizare sp^3 de exemplu, alchilarea izobutanului cu izobutenă în cataliză acidă (acid sulfuric conc.) pentru obținerea izooctanului:

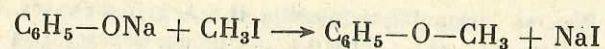


c) Substituirea unui atom de hidrogen legat de un alt atom decât cel de carbon (de azot, de oxigen etc.) cum este cazul alchilării aminelor sau a fenolilor. În primul caz se obțin amestecuri de amine (secundare și terțiare). De exemplu, la alchilarea anilinei cu clorură de metil rezultă metilanilina și, respectiv, dimetilanilina:



ambii compuși fiind intermediari importanți în sinteza unor coloranți.

În cazul fenolilor, care participă la reacție sub formă de fenoxizi alcalini, se obțin eteri micști ca, de exemplu, metil-fenil-eterul sau anisolul, folosit ca solvent:

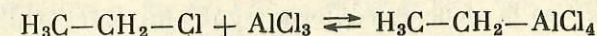


5.4.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE ALCHILARE

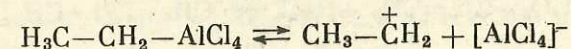
Dintre variantele enumerate mai sus, un interes major îl prezintă alchilarea hidrocarburilor aromatice. Cunoscută sub numele de reacție Friedel-Crafts, ea constă în tratarea unei arene cu o halogenură de alchil, în cataliză acidă, în prezența unui acid Lewis (de exemplu, halogenură de aluminiu, de fier etc.). Produsul de reacție îl constituie un omolog cu catenă laterală al arenei folosite.

Reacția de alchilare a arenelor decurge prin mecanismul obișnuit al substituției electrophile la nucleul aromatic, reactantul fiind carbocationul alchil rezultat din interacția halogenurii de alchil cu catalizatorul. De exemplu, în

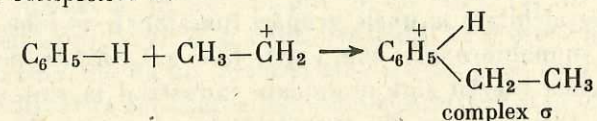
cazul alchilării benzenului cu clorură de etil, în prezență de clorură de aluminiu anhidră, are loc următoarea succesiune de reacții: acidul Lewis (clorura de aluminiu) formează cu clorura de etil o sare,



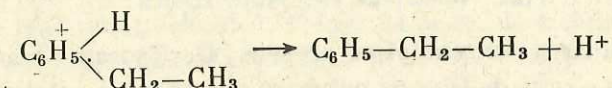
care se scindează heterolitic, cu ușurință, conform reacției:



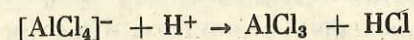
Reactantul electrophil format, carbocationul etil, atacă nucleul aromatic cu care formează complexul σ :



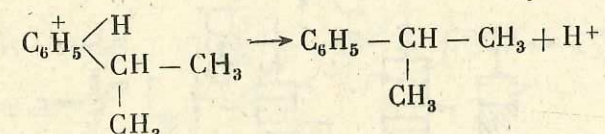
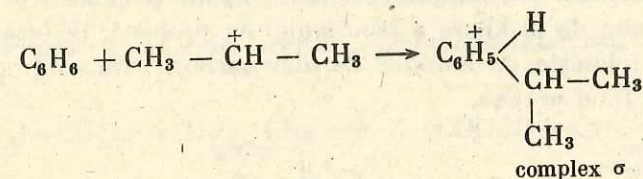
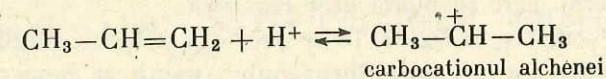
Cedarea, ca proton, a hidrogenului de la centrul de reacție din complexul σ conduce la produsul de reacție — etilbenzenul,



catalizatorul regenerându-se într-un proces de tip acidobazic:



Ca agent de alchilare, în afară de halogenuri de alchil, pot fi folosite și alchenele în prezența acizilor tari (acid sulfuric). Reactantul electrophil este, în acest caz, carbocationul alchenei, rezultat din transferul unui proton de la acid la dubletul electronic π al dublei legături; de exemplu, în cazul alchilării benzenului cu propenă, în prezența acidului sulfuric, au loc reacțiile:



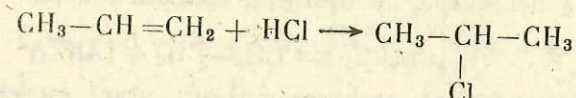
Produsul final de reacție este izopropilbenzenul și nu propilbenzenul deoarece la fixarea protonului alchenei formează un carbocation secundar, care este mai stabil decât cel primar (vezi 5.1.1).

Dacă la alchilarea benzenului cu alchene, clorura de aluminiu nu este perfect anhidră, reacția de alchilare nu mai decurge printr-un carbocation format prin transfer de proton. Cu urme de apă (existentă în mod normal în

orice sistem chimic obișnuit) clorura de aluminiu hidrolizează cu formare de mici cantități de acid clorhidric:



Acesta se adăunează la alchenă, conform regulii lui Markovnikov, formînd o clorură de izoalchil (clorură de izopropil):



care apoi participă la reacția de alchilare în modul descris mai înainte.

În reacțiile de alchilare la unele grupări funcționale se folosesc halogenuri de alchil, alcooli monohidroxic sau, foarte frecvent, sulfați (neutri sau acizi) de alchil. Asemenea reacții sînt practicate industrial la sinteza coloranților în scopul îmbunătățirii unora din proprietățile coloristice ale acestora.

5.4.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE ALCHILARE

5.4.2.1. Alchilarea benzenului cu propenă. Desfășurarea reacției de alchilare depinde de o serie de factori: natura și concentrația catalizatorului, temperatura, presiunea, raportul reactanților etc., factori care influențează atât viteza de reacție cît și conversiile în produs util și în produse secundare.

În cazul alchilării benzenului cu propenă, dacă se lucrează în fază lichidă, trebuie folosiți catalizatori mai activi, ca de exemplu clorura de aluminiu, acidul fluorhidric sau acidul sulfuric.

La alchilarea benzenului în fază de vapori, se poate lucra cu un catalizator mai puțin activ, de exemplu acidul fosforic, depus pe un suport de kieselgur (dioxid de siliciu), care se poate ușor regenera.

În scop informativ în figura 18 se prezintă schema simplificată a unei instalații de fabricare a izopropilbenzenului, numit și cumen, pe baza unui procedeu continuu de alchilare a benzenului cu propenă, în fază de vapori.

Practic, se folosește un amestec de hidrocarburi care conține cca 40% propenă, restul fiind propan.

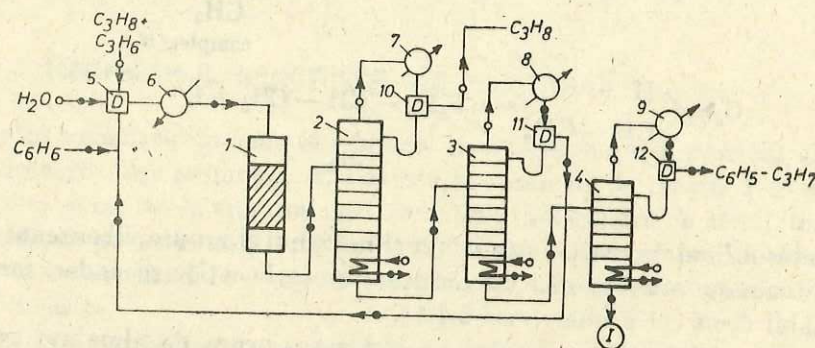


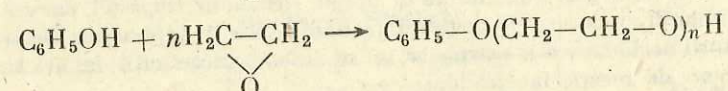
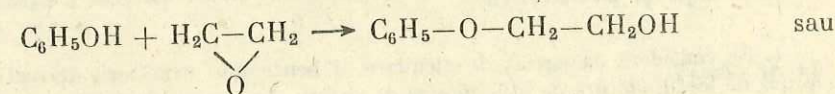
Fig. 18. Schema instalației de fabricare continuă a cumenului:
1 - reactor de alchilare; 2, 3, 4 - coloane de distilare; 5, 10, 11, 12 - dozatoare;
6 - încălzitor; 7, 8, 9 - condensatoare; 1 - reziduu.

Catalizatorul se găsește „în strat fix” în reactorul (1) și conține cca 65% P_2O_5 și 25% SiO_2 . Cu ajutorul dozatorului (5) se amestecă benzenul cu propenă în raport molar de 5:1 (printr-un exces mare de benzen se evită formarea diizopropilbenzenului) adăugîndu-se totodată și mici cantități de apă, pentru activarea catalizatorului.

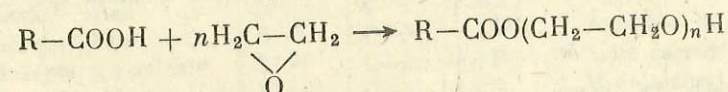
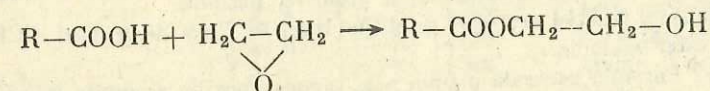
Amestecul este încălzit în încălzitorul (6) și apoi este introdus în reactorul de alchilare, în care se menține o temperatură de cca 250°C și o presiune de cca 25 atm.

Masa de reacție, care iese pe la partea inferioară a reactorului, este apoi separată în componente, în trei coloane de distilare: (2) (3) și (4). În prima coloană se separă propanul, în a doua benzenul, care este recirculat, iar în a treia se separă cumenul de un reziduu alcătuit din produse secundare. Cumenul este întrebuințat la fabricarea fenolului și acetonei și la obținerea α -metilstirenului (monomer de bază la fabricarea cauciucului sintetic).

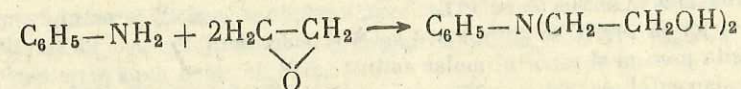
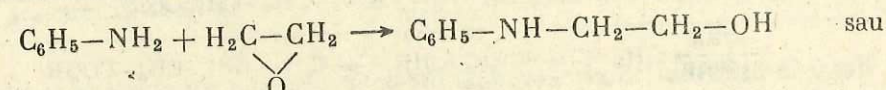
5.4.2.2. Alchilări cu oxid de etenă. Oxidul de etenă se caracterizează printr-o mare reactivitate chimică. Folosit ca agent de alchilare al unor substanțe care conțin un atom de hidrogen activ, de exemplu: alcooli, fenoli, acizi, amine, el permite formarea unor noi legături O—C sau N—C. Întrucît în aceste reacții se introduce gruparea etoxi, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, într-o altă moleculă, ele se mai numesc și reacții de etoxilare sau etoxilări, iar în cazul introducerii mai multor grupări, polietoxilări. Prin etoxilarea fenolului se obține un hidroxi-eter sau un hidroxi-polieter:



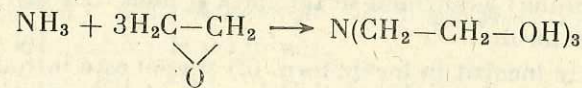
Prin etoxilarea acizilor se formează un hidroxi-ester sau un hidroxi-ester polietoxilat:



Prin etoxilarea aminelor rezultă:



adică N-(beta hidroxietyl)-anilină sau N,N-di(beta-hidroxietyl)-anilină, substanțe în care apare o nouă legătură azot-carbon. Analog poate fi etoxilat și amoniacul, în care caz se formează mono-, di- sau trietanolamina.



trietanolamină

Din grupa produselor polietoxilate fac parte agenții activi de suprafață neionici. Aceștia sînt substanțe care modifică proprietățile superficiale ale lichidelor în care sînt dizolvați. În funcție de proprietățile și întrebunțările pe care le au, agenții activi de suprafață se împart în: detergenți sau agenți de spălare, agenți de dispersie, agenți de spumare etc. Potrivit unei alte clasificări, care are drept criteriu capacitatea de ionizare a acestor substanțe, agenții activi de suprafață se împart în neionici și ionici. Cei ionici se subîmpart, la rîndul lor, în anionici, cationici și amfolitici.

Ca materii prime, care se supun etoxilării în vederea obținerii unor agenți activi de suprafață, menționăm alcoolii grași, acizii grași, grăsimile, aminele și alchilfenolii.

Catalizatorii folosiți în reacțiile de polietoxilare sînt, de obicei, hidroxizii alcalini.

Exerciții și probleme

1. Se consideră ca agenți de alchilare ai benzenului următorii derivați halogenați: clorură de metil, clorură de etil, clorură de propil, clorură de izopropil, clorură de *n*-butil, clorură de izobutil și clorură de *tert*-butil. Ținînd seama de interacțiile electronice și de variația naturii acido-bazice a sistemelor, să se ordoneze reactanții de mai sus în sensul creșterii vitezei de reacție la alchilare.

2. Printr-o reacție de alchilare a fost obținut un acid monocarboxilic aromatic care conține 72% C. Se cere:

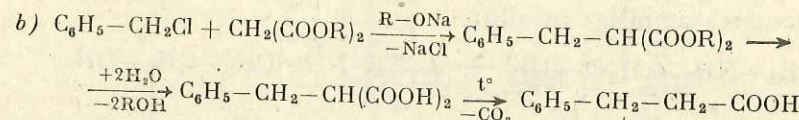
a) formula moleculară a acidului și izomerii posibili;

b) mecanismul reacției prin care se obține izomerul lipsit de grupări $-\text{CH}_3$, folosind varianta cu ester malonic.

Rezolvare: Formula generală a unui acid monocarboxilic aromatic este $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$

$$\begin{array}{rcl} 100 & \dots\dots\dots & 72 \\ 14n + 24 & \dots\dots\dots & 12n \end{array} \quad n = 9$$

a) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$; 14 izomeri



3. Prin alchilarea anilinei cu oxid de etenă, lucrîndu-se cu 25% (procent de masă) exces de oxid de etenă, la 200° C se obțin 1 370 kg N-(β-hidroxietyl)-anilină. Să se afle masa de anilină folosită precum și raportul molar anilină : oxid de etenă după terminarea reacției, știind că randamentul reacției este 75%, iar puritatea anilinei este de 90%.

5.5. REACȚIA DE HIDROLIZĂ

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

Reacția de hidroliză poate fi aplicată unui mare număr de clase de compuși organici, ca: derivați funcționali ai acizilor carboxilici, ai compușilor carbonilici, derivați halogenați, produși ai reacției de condensare (sau policondensare) care, a fost însoțită de eliminare de apă, derivați organo-metalici.

În reacțiile de hidroliză au loc numai scindări heterolitice ale unor legături heterogene de tipul:



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

Ca urmare a diversității de compuși ce pot fi hidrolizați, și a naturii diferite a mediilor de reacție, reacția de hidroliză nu va putea decurge după un mecanism unic; de la caz la caz, hidroliza poate fi o reacție de substituție nucleofilă sau electrofilă sau o reacție de adiție nucleofilă urmată de o eliminare. O imagine globală a acestor multiple posibilități se poate desprinde din datele tabelului nr. 11.

Tabelul nr. 11

Reacții de hidroliză

Clasa de compuși organici	Catalizator*	Legătura scindată	Tipul reacției	Produși
Esteri	A, B	C—O	SN	Alcoolii + acizi
Amide	A, B	C—N	SN	Acizi carboxilici
Nitrili	A, B	C—N	AN	Acizi carboxilici
Amine acilate	A	C—N	SN	Amine + acizi
Deriv. monohalogenati	B	C—X	SN	Alcoolii
Deriv. dihalogenati geminali	B	C—X	SN	Aldehyde-cetone
Deriv. trihalogenati geminali	B	C—X	SN	Acizi carboxilici
Comp. organo-metalici	A	C—M	SE	Hidrocarburi

* A = acid, B = bază.

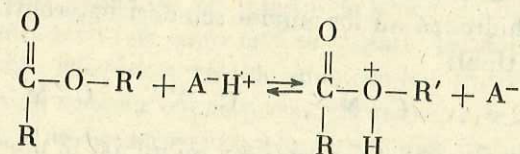
Deoarece apa este un reactant nucleofil slab, reacția de hidroliză necatalizată decurge extrem de încet; de aceea la hidroliză se folosesc catalizatori acizi (HCl, HBr, H_2SO_4 , H_3PO_4 etc.) sau bazici (NaOH, KOH, Na_2CO_3 etc.) care măresc apreciabil viteza de reacție.

5.5.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE HIDROLIZĂ

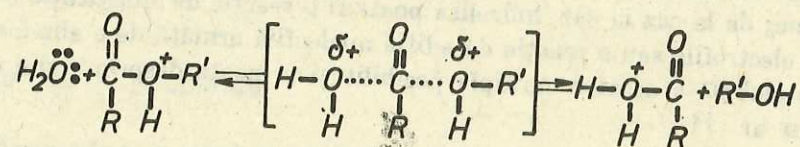
Cel mai adesea, reacțiile de hidroliză decurg ca reacții de substituție nucleofilă dimoleculară, cu mecanism de tip SN_2 , deși, așa cum se observă din tabelul nr. 11, sînt posibile și alte mecanisme.

A) În cazul derivaților funcționali ai acizilor carboxilici, de exemplu un ester, reacția de hidroliză, în cataliză acidă, decurge ca o substituție nucleofilă, în modul următor:

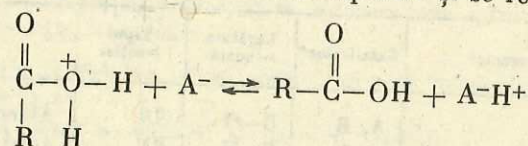
— sub acțiunea catalizatorului, prin transferarea unui proton, esterul formează un ion oxoniu:



În continuare procesul decurge într-o succesiune de etape care, fiecare în parte, reprezintă un echilibru acido-bazic. În etapa determinantă de viteză, ionul oxoniu (acid conjugat) reacționează cu apa (bază) formînd starea de tranziție; din acesta se elimină o moleculă de alcool (o nouă bază) și se formează un nou ion oxoniu (un nou acid conjugat).



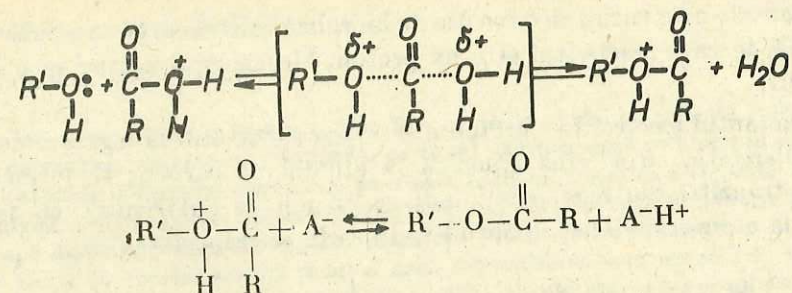
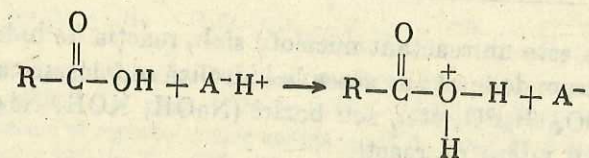
Sub acțiunea bazei conjugate din mediu ionul oxoniu nou format eliberează un proton; se formează acidul carboxilic respectiv și se reface catalizatorul:



În cataliză acidă hidroliza esterilor este un proces reversibil, sistemul ester-apă fiind în echilibru cu sistemul acid-alcool:



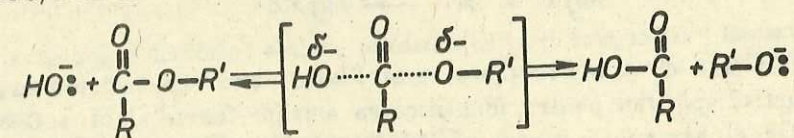
În acest sens hidroliza unui ester este procesul opus esterificării, care la rîndul său este tot o reacție de tip SN , ce decurge după același mecanism, dar inversat, și anume:



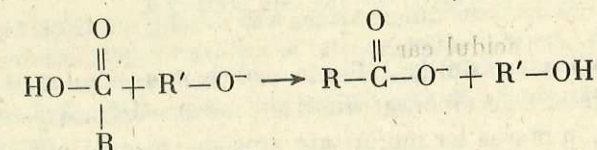
Echilibrul, exprimat mai sus, este deplasat în sensul dorit prin folosirea unui exces dintr-unul din reactanți: apă în cazul hidrolizei (deplasarea echilibrului spre stînga), respectiv alcool în cazul esterificării (deplasarea echilibrului spre dreapta).

În cataliza bazică, reversibilitatea reacției de hidroliză a unui ester este eliminată din cauza formării ionului carboxilat. Mecanismul hidrolizei bazice a unui ester poate fi reprezentat astfel:

— reactantul nucleofil (ionul hidroxil) atacă substratul la atomul de carbon carbonilic, formînd cu acesta o stare de tranziție care elimină un ion alcoxid:



— deoarece ionul alcoxid format este o bază tare, el acceptă un proton de la acidul carboxilic format:



Se obține astfel alcoolul corespunzător și sarea acidului carboxilic cu metalul bazei folosite (ionul carboxilat). Deoarece această ultimă etapă a procesului este ireversibilă, întreg procesul de hidroliză bazică a unui ester decurge ireversibil.

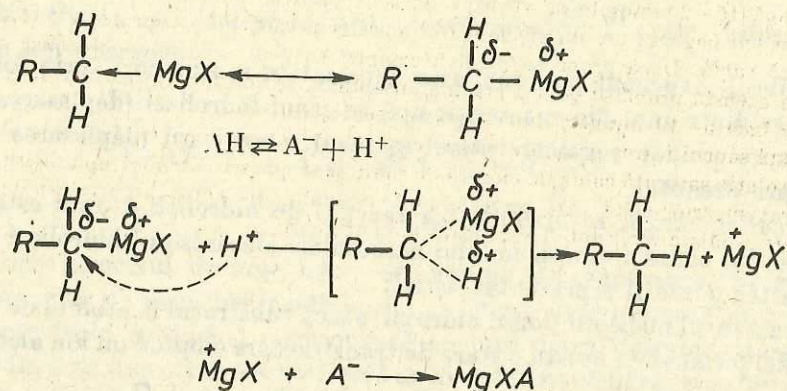
Hidroliza bazică a esterilor este cunoscută și sub denumirea de *saponificare*, termen extins apoi, incorect, și la alte procese hidrolitice. Această denumire provine de la reacția de hidroliză bazică a grăsimilor (esteri ai glicerinei cu acizi grași superiori), cînd produsul de reacție îl constituie glicerina (alcoolul corespunzător) alături de săpun (sărurile acizilor grași superiori) a cărui importanță este cunoscută.

B) O caracteristică cunoscută a compușilor organomagnezieni o constituie marea lor sensibilitate față de urmele de apă care îi descompun cu formarea hidrocarburii respective.



În realitate este vorba de o reacție de hidroliză care decurge ca o substituție electrofilă, în care reactantul este un proton. Mecanismul acestei reacții este următorul:

— reactantul electrofil — protonul — atacă substratul la legătura carbon-metal polarizată, cu sarcină anionică la atomul de carbon; se formează o stare de tranziție din care, eliminându-se un ion de halogenură, cu sarcină pozitivă la atomul metalic, se obține hidrocarbura respectivă:



Reacția este de o foarte mare sensibilitate, derivații organomagnezieni fiind reactivi specifici pentru identificarea acizilor foarte slabi, sau chiar a subacizilor, de exemplu a acetilenei ($pK_a = 25$).

5.5.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE HIDROLIZĂ

5.5.2.1. Hidroliza grăsimilor. Pentru obținerea săpunurilor, cunoscute încă din antichitate, s-au elaborat diferite procedee bazate pe hidroliza alcalină a grăsimilor, în marea lor majoritate procedee discontinue.

Procedeele moderne sînt continue și se caracterizează prin faptul că într-un interval de timp de ordinul minutelor se realizează atât hidroliza grăsimii cît și separarea acizilor grași (sau săpunului) de glicerină.

În industria săpunurilor se mai exploatează încă instalații bazate pe procedee discontinue care sînt totuși mult perfecționate față de procedeele vechi.

În procedeele discontinue se lucrează fie la presiune atmosferică în prezența unui catalizator, fie sub presiune, atât catalitic cît și necatalitic. În procedeele continue se lucrează numai sub presiune, necatalitic sau catalitic. Dacă prin hidroliza grăsimii se urmărește obținerea acizilor grași și se lucrează catalitic, drept catalizator se folosește acidul sulfuric. Dacă prin hidroliza grăsimii se urmărește obținerea unui săpun, se folosesc catalizatori bazici, de exemplu hidroxidul de sodiu, care, pe lângă acțiunea catalitică, transformă și acizii grași în săruri (săpunuri).

Activitate experimentală

Hidroliza unei grăsimi

Într-o capsulă de porțelan se pun 3–5 g dintr-o grăsime animală (untură de porc, seu de vacă sau de oaie etc.) împreună cu 10 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 30%. Se încălzește la fierbere amestecul, pe o baie de nisip, amestecînd continuu cu o baghetă de sticlă, pentru a evita șocurile de fierbere. Din timp în timp se adaugă mici cantități de apă distilată pentru a compensa pierderile provocate de evaporare.

După 15–20 minute se verifică dacă saponificarea este terminată; se pun câteva picături (cu bagheta de amestecare) din amestecul cald într-o eprubetă cu 5–6 ml apă distilată caldă. Dacă proba se dizolvă complet se poate considera hidroliza terminată; dacă la această probă se separă grăsime insolubilă, se continuă încălzirea amestecului de reacție încă 5–10 minute, după care se verifică din nou.

Cînd saponificarea grăsimii folosite este totală, în amestecul cald de reacție se adaugă 20 ml soluție saturată caldă de clorură de sodiu și se amestecă bine. După răcire, se separă un strat superior solid care este săpunul de sodiu, ale cărui proprietăți (emulsionare, spumare, spălare etc.) pot fi verificate în continuare.

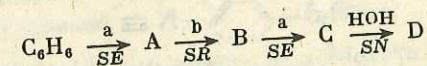
Exerciții și probleme

1. Se supun hidrolizei alcaline următorii derivați halogenați: 1-brometan, 2-bromopropan, 2-metil-2-bromopropan, fenilbrommetan, difenilbrommetan și trifenilbrommetan. Se cere:

- Scrierea ecuațiilor chimice respective.
- Care din acești compuși halogenați va reacționa cel mai ușor și de ce?
- Care din acești compuși halogenați va reacționa cel mai greu și de ce?

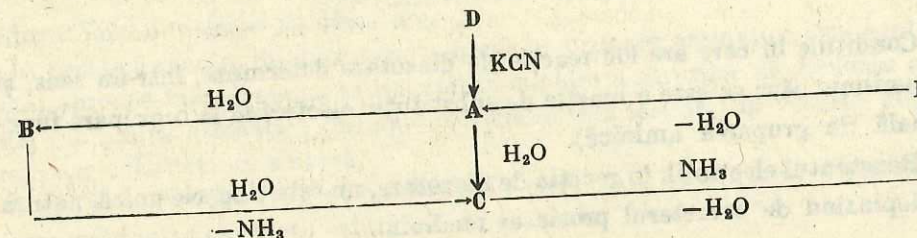
2. O masă de 34,4 g grăsime este supusă saponificării cu 400 cm³ soluție de 0,5 N hidroxid de potasiu. După saponificarea totală a grăsimii, excesul de hidroxid de potasiu este neutralizat de 40 g soluție HCl cu o concentrație 7,3%. Determinați indicele de saponificare al grăsimii, adică numărul de mg hidroxid de potasiu necesar pentru a saponifica 1 g grăsime.

3. Se consideră următoarea schemă de reacție:



Știind că substanța D este un acid monocarboxilic care conține 23,53% oxigen să se indice: izomerii substanței D, structura compușilor A, B, C, natura reactanților a și b, mecanismul reacțiilor respective.

4. Se consideră următoarea schemă de reacție:

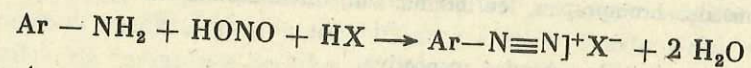


Știind că substanța D este un derivat halogenat monobromurat primar care conține 65% brom, se cere: formula moleculară a compusului D, natura chimică a compuşilor A, B, C; ecuațiile chimice și tipul reacțiilor care au loc; mecanismul reacției prin care A se transformă în C.

5.6. REACȚIA DE DIAZOTARE

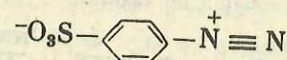
Reacția de diazotare reprezintă procesul de obținere a unei sări de diazoniu dintr-o amină. Această reacție a fost descoperită la 1858 de P. Griess și stă și astăzi la baza unei vaste fabricații industriale, — obținerea coloranților azoici; în egală măsură reacția de diazotare este importantă în sinteza de laborator deoarece datorită proprietăților chimice speciale ale sărurilor de diazoniu se poate realiza transformarea aminelor primare în multe alte clase de compuși organici (hidrocarburi, alcooli, fenoli, derivați halogenați, nitrili, azoderivați, hidrazoderivați etc.).

La reacția de diazotare participă aminele primare aromatice și acidul azotos; caracterul protic al mediului de reacție este asigurat de prezența acizilor minerali tari în soluții apoase. În formă generală reacția de diazotare poate fi reprezentată astfel:



Acidul azotos necesar în reacție este preparat chiar în sistem dintr-o sare a sa (azotit de sodiu) și acidul mineral din mediu.

Sărurile de diazoniu sînt ușor solubile în soluțiile apoase în care apar și în care sînt puternic ionizate. În unele cazuri solubilitatea lor în apă este însă foarte scăzută (de exemplu, perclorații de diazoniu) sau ionizarea are loc intern cu formarea unui amfion, cum este, de exemplu, sarea de diazoniu a acidului sulfanilic:



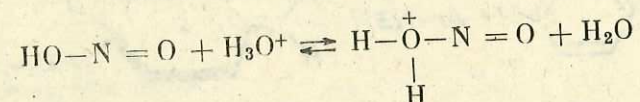
Din mediile în care se formează, sărurile de diazoniu nu sînt, de obicei, izolate ci sînt folosite ca atare, sub formă de soluții apoase.

5.6.1. MECANISMUL REACȚIEI DE DIAZOTARE

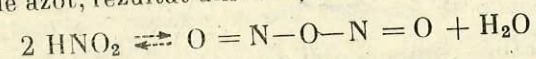
Condițiile în care are loc reacția de diazotare determină, într-un sens, și mecanismul său; ea este o reacție de substituție electrofilă la o grupare funcțională (la gruparea aminică).

Reactantul electrofil, în reacția de diazotare, nu este o specie unică, natura sa depinzînd de caracterul protic al mediului.

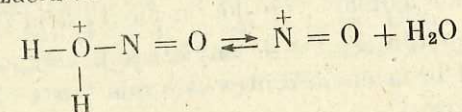
În soluții apoase acide, acidul azotos funcționează ca o bază, acceptă de la acidul mineral un proton și generează reactantul electrofil, sub forma acidului său conjugat, ionul nitrozacidiu:



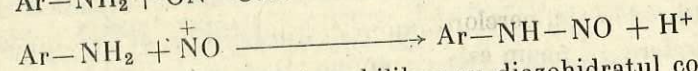
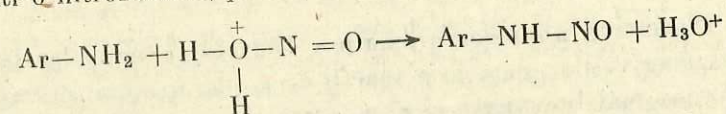
În soluții acide foarte diluate sau chiar în soluții neutre, reactantul electrofil este trioxidul de azot, rezultat din reacția de autoprotoliză a acidului azotos:



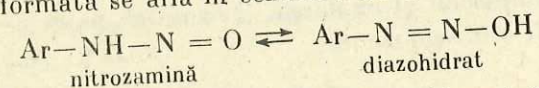
În soluții puternic acide (de exemplu acid sulfuric concentrat) reactantul electrofil al reacției de diazotare este ionul nitrozoni rezultat din eliminarea apei din ionul nitrozacidiu:



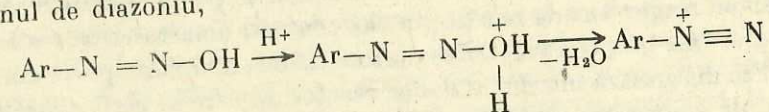
Indiferent de forma sa, reactantul electrofil funcționează ca agent de nitrozare; într-un prim stadiu al procesului acesta transformă amina primară aromatică într-o nitrozamină, principalul intermediar al reacției.



Nitrozamina formată se află în echilibru cu diazohidratul corespunzător:



Prin intervenția unui proton din mediu, diazohidratul elimină apă și generează ionul de diazoniu,

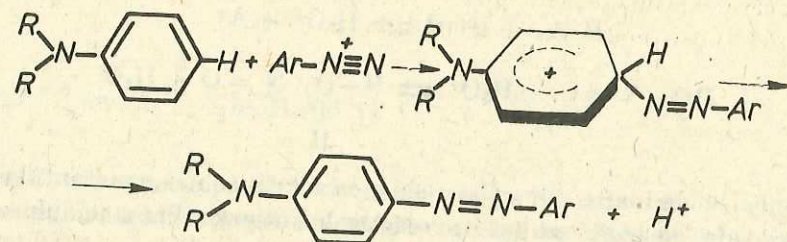


produsul final al reacției de diazotare.

În practică reacția de diazotare a aminelor primare aromatice este continuată, aproape întotdeauna, cu reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu cu fenoli sau amine aromatice (primare, secundare sau terțiare) în vederea obținerii unor coloranți de sinteză.

Reacția de cuplare este tot o substituție electrofilă, ca și cea de diazotare, în care reactantul electrofil este ionul de diazoniu.

Mecanismul acestei reacții este cel obișnuit al unei substituții electrophile în seria aromatică. De exemplu, în cazul cuplării unei sări de diazoniu cu o amină terțiară aromatică, mecanismul de reacție se poate formula astfel:



În funcție de natura componentei de cuplare se vor stabili și condițiile de desfășurare a acestei reacții, și anume:

- în cazul fenolilor cuplarea are loc în mediu alcalin ($pH = 8-9$);
- în cazul aminelor, cuplarea are loc în mediu acid ($pH = 6-2$).

Azoderivații obținuți în reacția de cuplare sînt compuși intens colorați și diversitatea lor stă la bază uneia dintre cele mai vaste clase de coloranți de sinteză — coloranții azoici.

5.6.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE DIAZOTARE

5.6.2.1. Diazotarea aminelor aromatice. Diazotarea aminelor în vederea obținerii diazoderivaților, care prin reacții de cuplare se transformă în coloranți azoici, cea mai însemnată și numeroasă clasă de coloranți, reprezintă unul din importante procese fundamentale ale sintezei organice.

Intrucît diazoderivații se descompun destul de ușor, ei sînt supuși imediat reacției de cuplare cu fenoli sau cu amine. De aceea procedeele tehnologice cuprind atît diazotarea cît și cuplarea. Diazotarea poate fi realizată atît în proces continuu cît și discontinuu.

Dacă aminele au o solubilitate acceptabilă în soluția de acizi, ceea ce asigură o viteză de reacție destul de mare, procesul se poate realiza în mod continuu într-un singur vas de reacție; în caz contrar, diazotarea se realizează în două trepte. Într-un prim reactor se diazotează cea mai mare parte din amină, iar restul se diazotează într-un al doilea reactor, în care se perfectează reacția. Varianta de diazotare continuă decurge astfel: în reactorul de diazotare se introduc concomitent două soluții: una este o soluție sau o suspensie de amină în acid (HCl sau H_2SO_4), iar cea de a doua este o soluție de azotit de sodiu, cu o concentrație de cca 40%. Temperatura masei de reacție trebuie să fie cuprinsă între 0° și $4^\circ C$. În acest scop, și totodată pentru a realiza și omogenizarea cît mai bună a reactanților, vasul de reacție este prevăzut cu un agitator.

Și procedeele discontinue sînt aplicate pe scară largă în industria coloranților, situația explicîndu-se prin faptul că majoritatea coloranților se fabrică în cantități moderate. Diazotarea fiecărei amine se realizează după o „rețetă” proprie, care exprimă desigur soluția optimă din punct de vedere al randamentului, al calității produsului și al prețului de cost.

Activitate experimentală

Diazotarea acidului sulfanilic

Experiența de mai jos reprezintă un exemplu de diazotare indirectă cu obținerea unei sări de diazoniu insolubile. Deoarece mersul procesului de diazotare trebuie controlat permanent, activitatea practică trebuie să înceapă cu pregătirea materialului necesar acestui control.

A) Prepararea hirtiei iodamidonate se realizează astfel: se dizolvă 1 g de amidon solubil în 5 ml apă, la cald; se diluează cu 20 ml apă caldă. Se răcește și se adaugă 0,1 g iodură de potasiu. Cu soluția finală se impregnează fișii de hirtie de filtru care, după uscare la aer, se păstrează într-un borcan închis. Hirtia iodamidonată servește la punerea în evidență a acidului azotos liber; prin reacția acestuia cu iodura de potasiu se formează iod liber care, cu amidonul prezent, dă reacție de culoare specifică (albastru):



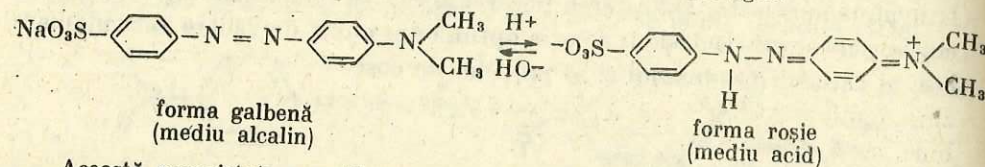
B) Diazotarea acidului sulfanilic (p-aminobenzensulfonic) se efectuează astfel: într-un pahar conic de 250 ml capacitate se introduc 10 g acid sulfanilic, 3 g carbonat de sodiu anhidru și 100 ml apă. Se încălzește acest amestec pînă se obține o soluție clară. Se răcește această soluție într-un curent de apă rece, la cca $15^\circ C$, și i se adaugă o soluție formată din 4 g azotit de sodiu în 10 ml apă. Amestecul format este turnat în porțiuni mici, sub agitare continuă, într-un pahar Berzelius de 500 ml capacitate care conține 10 ml soluție acid clorhidric concentrat (37%) și 60 g gheață pisată. Temperatura la diazotare, măsurată cu un termometru, nu trebuie să depășească $5^\circ C$ (în caz de nevoie se răcește cu gheață în exterior). La intervale de cca 5 minute, în timpul diazotării, se verifică prezența acidului azotos liber cu hirtia iodamidonată; reacția trebuie să fie mereu negativă (în soluție nu trebuie să apară acid azotos liber). Se obține, în final, o suspensie fină de cristale de diazobenzensulfonat, care nu se va separa, urmînd a fi folosit în continuare, ca atare.

Cuplarea sării de diazoniu a acidului sulfanilic

Se dizolvă într-o eprubetă curată 5 ml de dimetilanilină în 3 ml acid acetic glacial. Soluția obținută se adaugă, sub agitare puternică și continuă, în soluția sării de diazoniu a acidului sulfanilic. Amestecul de reacție, colorat în roșu, se lasă în repaus cca 10 minute. Se adaugă apoi, încet și agitînd continuu, 35 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 20%. Amestecul capătă o culoare portocalie omogenă dată de separarea sării de sodiu a colorantului metilorange (orange III).

Separarea produsului din mediul de reacție se realizează astfel: se încălzește masa de reacție pînă aproape de punctul de fierbere cînd faza solidă se dizolvă complet. În soluția limpede și caldă, se adaugă, agitînd bine, 12 g clorură de sodiu solidă. Se răcește apoi amestecul, la început la aer, apoi cu gheață în exterior și se filtrează (eventual la trompă) faza solidă formată la răcire. Se usucă la aer sau la etuvă la $60-70^\circ C$ și se obține o pulbere portocalie de metilorange care poate fi folosit ca indicator acido-bazic.

Proprietatea de indicator a acestei substanțe, manifestată prin modificarea culorii sale în funcție de pH-ul mediului, constă de fapt în capacitatea moleculei sale de a-și modifica structura la variații ale concentrației ionilor de hidrogen.

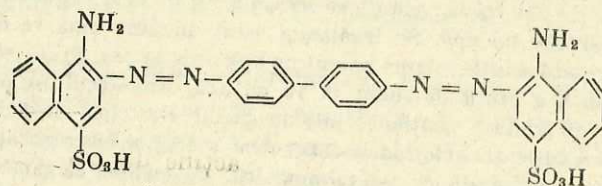


Această proprietate a metilorangelui se poate verifica cu ușurință dizolvând puțină substanță în apă distilată; câteva picături de soluție de indicator sînt introduse într-o soluție alcalină și respectiv acidă. Se constată diferența de culoare a indicatorului în cele două medii.

Exerciții și probleme

1. O monoamină primară aromatică, A, formează prin diazotare compusul B care supus hidrolizei la cald, se transformă în compusul C cu degajare de azot. Dacă s-au folosit 48,4 g compus A se constată că se degajă 8,96 litri azot (condiții normale). Să se precizeze: masa moleculară și formula moleculară a aminei A; structura compuşilor A, B și C știind că prin oxidarea lui C se obține acid salicilic; ecuația chimică și mecanismul reacției dintre compusul B și produsul de oxidare al compusului C.

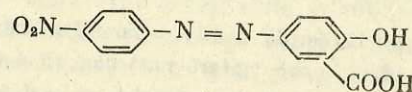
2. Indicați compuşii necesari și succesiunea reacțiilor chimice prin care se poate prepara compusul cu formula:



numit roșu de Congo.

3. Scrieți formula structurală a compuşilor care rezultă din cuplarea clorurii de diazobenzen cu: dimetilamină, acid N, N-dimetil-p-aminobenzoic, acid α-hidroxi-β-naftalin-sulfonic, α-naftol, p-toluidină, indicind pentru fiecare caz în parte și mediul de reacție.

4. Folosind benzen, toluen și reactivi anorganici indicați o cale de obținere a compusului cu structura:



numit galben de alizarină.

5.7. REACȚII DE CONDENSARE

În sens foarte larg, reacția de condensare poate fi definită ca procesul chimic care decurge cu stabilirea unor noi legături chimice între atomi aparținând unor molecule organice diferite. Astfel, reacții chimice ca cea de acilare, de alchilare, de eterificare etc. pot fi considerate reacții de condensare. În sens

restrîns termenul de condensare este folosit pentru reacțiile compuşilor carbonilici care decurg cu formarea unei noi legături C—C între atomi ce aparțin la două molecule distincte, de exemplu, condensarea aldolică. Tot în categoria condensărilor sînt incluse și alte reacții ale compuşilor carbonilici, cum sînt cele pe care aceștia le dau cu compuşii cu azot (amoniac, hidroxilamină, hidrazină, fenilhidrazină, amine etc.) sau cu alți compuşii organici (fenoli, hidrocarburi, acizi carboxilici etc.).

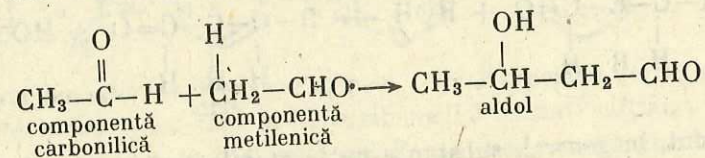
După natura moleculelor ce participă la proces, reacțiile de condensare pot decurge ca reacții de substituție (de obicei nucleofilă, mai rar electrofilă) sau ca reacții de adiție (nucleofilă).

În cazul substituțiilor, condensarea este însoțită de eliminarea unor subproduse (apă, hidracizi etc.), componente care nu mai apar atunci cînd condensarea decurge ca o adiție.

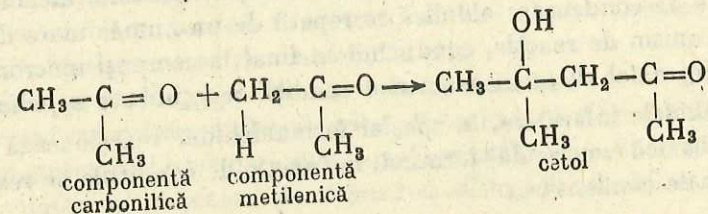
5.7.1. MECANISMUL REACȚIILOR DE CONDENSARE

Din cauza diversității mari de componente ce pot lua parte la reacțiile de condensare acestea nu se pot desfășura pe o cale unică și de aceea nu este posibilă formularea unui mecanism de reacție general. Condițiile de reacție (mediu, catalizatori, temperatură, concentrații etc.) se vor stabili de la caz la caz, în funcție de natura sistemului chimic în cauză. Ținînd seama de cele de mai sus, studiul mecanismului de reacție în cazul condensării nu se poate face decît pe cazuri concrete; în acest sens se vor urmări trei reacții de condensare, și anume: a) condensarea aldehydelor între ele (condensarea aldolică), b) condensarea acestora cu fenoli și c) reacțiile de policondensare.

a) În mediu alcalin sau acid, compuşii carbonilici (mai ales cei alifatici) suferă o condensare dimoleculară care este de fapt o adiție nucleofilă a unei molecule la alta. Dacă la reacție participă numai aldehyde sau o aldehydă și o cetonă produsul de reacție este o hidroxialdehidă, numită aldol.

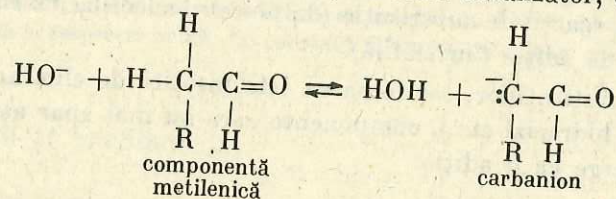


Cînd la reacție iau parte numai cetone se formează o hidroxicetonă sau un cetol:



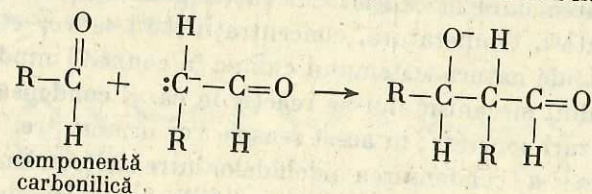
Rolul celor două molecule de compus carbonilic (identice sau diferite) care participă la reacție este diferit: una din ele este substratul procesului și reacționează prin gruparea carbonil, fiind numită componentă carbonilică; cealaltă furnizează reactantul, reacționează prin intermediul unei grupări metilen (metil) și este numită componentă metilenică.

Reactantul nucleofil, de forma unui carbanion, cu sarcina la atomul de carbon din poziția α față de gruparea carbonil, se formează prin extragerea unui proton din componenta metilenică, de către catalizator, o bază tare:

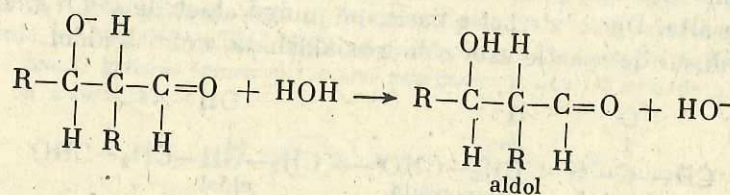


Se înțelege că dacă la atomul de carbon din poziția α față de gruparea carbonil nu există nici un atom de hidrogen, molecula respectivă de compus carbonilic nu poate avea rolul de componentă metilenică (de exemplu, aldehida benzoică, terțbutilaldehida etc.).

Carbanionul format atacă nucleofil componenta carbonilică:



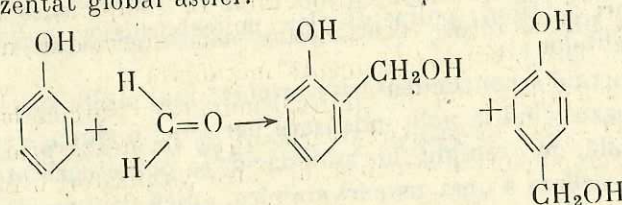
Intermediarul format se stabilizează la aldolul respectiv cu refacerea catalizatorului:



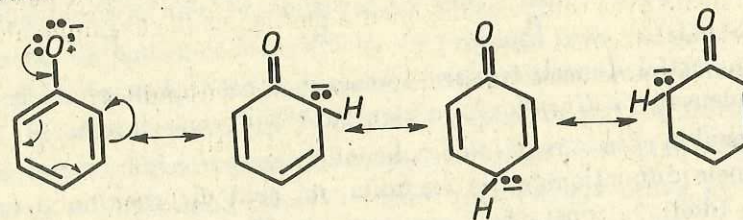
Aldolii sînt, în general, substanțe puțin stabile și, în aceleași condiții de reacție, elimină cu ușurință o moleculă de apă formînd o aldehydă α - β nesaturată (reacția de crotonizare). Cînd concentrația agentului alcalin este ridicată reacția de condensare aldolică se repetă de un număr mare de ori, prin același mecanism de reacție, conducînd în final la compuși macromoleculari, numiți rășini aldehydice; în asemenea condiții reacția este o *policondensare*.

b) Aldehidele inferioare, în special formaldehida, reacționează cu fenolii în cataliză bazică (sau acidă) formînd, în funcție de condițiile de reacție, diferiți produși de condensare:

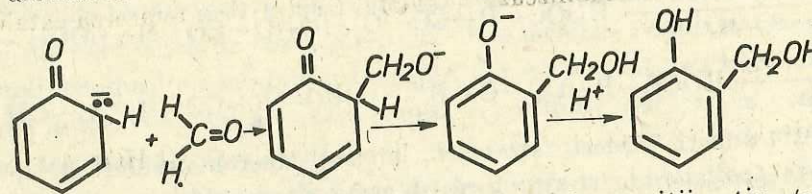
— În soluție apoasă, slab alcalină, fenolul se condensează cu formaldehida pentru a forma un amestec de alcooli hidroxibenzilici (*o*- și *p*-), proces care poate fi reprezentat global astfel:



— La raport molar fenol-formaldehidă 1:1, în mediu alcalin (NaOH), la 80°C, se formează un produs macromolecular din familia fenoplastelor, denumit tehnic *rezol* sau *bachelită A*. Prin încălzire la 150°C timp de cîteva minute se obține un produs macromolecular cu structură tridimensională — *rezita* sau *bachelita C*. Reacția de condensare a aldehydelor cu fenolii este o aditie nucleofilă în care reactantul este ionul fenoxid prin pozițiile sale activate, orto și para.



Ionul fenoxid atacă substratul la atomul de carbon al dublei legături carbonilice cu formarea unui intermediar care se stabilizează cu refacerea stării aromatice.



Dacă ionul fenoxid reacționează și prin celelalte poziții active (*o*- și *p*-) fie cu formaldehida, fie cu alcoolii hidroxibenzilici formați inițial, au loc procese repetate de condensare (policondensări) din care rezultă produși macromoleculari cu structuri tridimensionale.

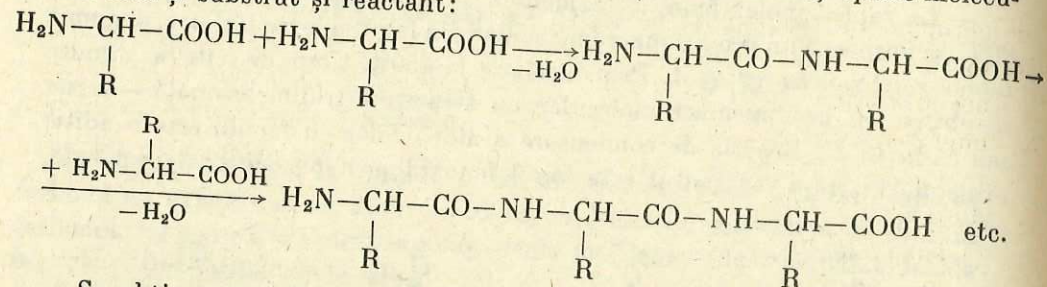
c) Reacțiile de policondensare constau în repetarea, de un număr mare de ori, a unei reacții de condensare în cadrul aceluiași sistem chimic; produși formați au întotdeauna caracter macromolecular.

Policondensarea are loc cu condiția ca speciile moleculare ce intră în reacție (de un singur tip sau de mai multe tipuri) să fie cel puțin difuncționale, adică să posede cel puțin două grupări funcționale identice sau diferite (sau cel puțin două puncte cu densitate electronică modificată) capabile să reacțio-

neze ușor pe calea condensării. Dintre compușii organici care respectă această condiție, mai frecvent întâlniți sînt: aminoacizii, monozaharidele, acizii dicarboxilici, diaminele, diolii, fenolii etc. Producții rezultate sînt, după caz, compuși macromoleculari de tipul: polipeptidelor, polizaharidelor, poliamidelor, poliesterilor, bachelitelor etc.

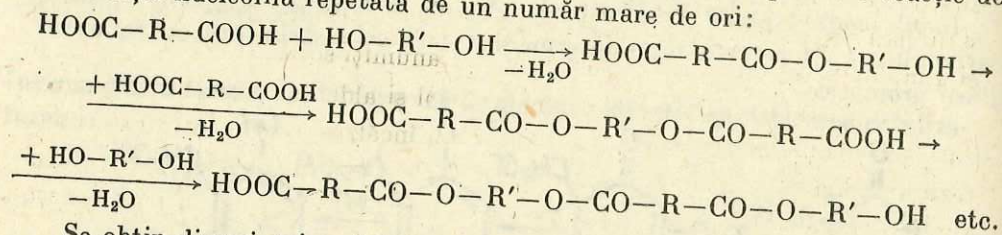
Schema generală a policondensării comportă mai multe aspecte:

α) Pentru cazul cînd la policondensare participă o singură specie moleculară difuncțională, de exemplu, un aminoacid, se poate constata că, de fapt, este vorba de o acilare a unei grupări aminice, adică de o reacție de substituție nucleofilă repetată de un număr mare de ori, în care aceeași specie moleculară este și substrat și reactant:



Se obțin astfel dimeri, trimeri, tetrameri... produși macromoleculari de tip policondensat (*polipeptide*) cu structură filiformă simplă.

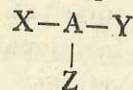
β) În cazul în care la reacția de policondensare participă două specii moleculare, ambele difuncționale, de exemplu, un acid dicarboxilic și un alcool dihidroxilic (diol), se constată că are loc o esterificare, respectiv o reacție de substituție nucleofilă repetată de un număr mare de ori:



Se obțin dimeri, trimeri, tetrameri... produși macromoleculari de tip policondensate (*poliesteri*), cu structură filiformă alternantă.

În toate cazurile lanțul macromolecular în creștere are la capetele sale grupări funcționale capabile să participe mai departe la reacție, dezvoltînd acest lanț într-un singur sens sau în ambele sensuri. În același timp procesul de policondensare este însoțit (ca de altfel toate reacțiile de substituție) de eliminarea unor produși secundari, sub forma unor molecule simple: apă, hidracizi etc.

γ) Cînd la reacția de policondensare participă specii moleculare cu funcționalitate mai mare decît doi, de exemplu specii trifuncționale de tipul



procesul poate decurge la toate cele trei grupări și rezultă compuși macromoleculari cu structură tridimensională denumiți, în mod curent, *rășini*. Un exemplu cunoscut pentru acest proces îl constituie policondensarea fenolului cu aldehida formică cu obținerea bachelitei, proces întâlnit mai înainte.

5.7.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE CONDENSARE

5.7.2.1. Obținerea rășinilor fenol-formaldehidice. Primele mase plastice obținute sintetic pe bază de rășini fenol-aldehidice au fost fenoplastele. Cu toată dezvoltarea remarcabilă din ultimele decenii a industriei, care produce noi și variate tipuri de mase plastice sintetice, fenoplastele și-au păstrat importanța în tehnica modernă, lărgindu-și totodată domeniile de utilizare.

Ca materii prime pentru obținerea rășinilor fenol-aldehidice se folosesc, după cum arată denumirea lor, fenoli (fenolul, crezoli, xilenoli etc.) și aldehide (aldehida formică, aldehida butirică, aldehida benzoică etc.).

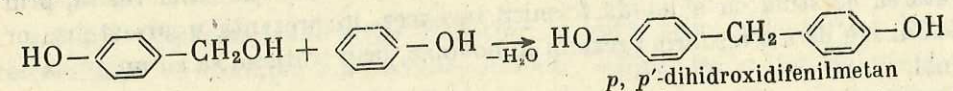
Reacția de policondensare are loc în prezența unor catalizatori acizi sau bazici și se desfășoară în trepte, deci prin produse intermediare, de obicei stabile. Proprietățile produselor obținute depind de natura aldehidei și fenolului, de raportul dintre reactanți și de natura catalizatorului (acid sau bazic).

Practic se obțin două tipuri de rășini: *rășini termoreactive*, care prin încălzire trec în substanțe rigide cu structură tridimensională, care nu se mai topesc și nu mai sînt solubile, și *rășini termoplastice*, care prin încălzire nu se întăresc, ci dimpotrivă se înmoaie și sînt solubile în anumiți solvenți.

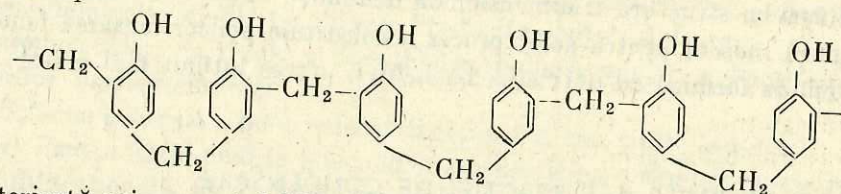
Rășinile termoreactive, obținute din fenol și aldehidă formică, sînt cunoscute sub denumirea de *rezoli* și *rezitoli*. Prin încălzire rezolii se transformă în rezitoli, compuși cu solubilitate scăzută dar cu tendință de imbibare cu solvenți; la încălzire mai avansată rezolii (și rezitolii) trec într-un produs insolubil, termorigid, numit *rezită*.

Rășinile termoplastice sînt cunoscute și sub denumirea de *rășini novolac*. De obicei novolacul se obține în prezența unor catalizatori acizi, iar rezolul în prezența unor catalizatori bazici.

Structura produselor rezultate prin policondensarea fenolului cu aldehida formică nu este unitară. Într-o primă etapă, așa cum s-a arătat mai înainte, are loc formarea alcoolilor hidroxibenzilici (*o*, *p*). În continuare prin reacția dintre fenol și oricare din alcoolii hidroxibenzilici formați, rezultă derivați dihidroxilici ai difenilmetanului, ca:

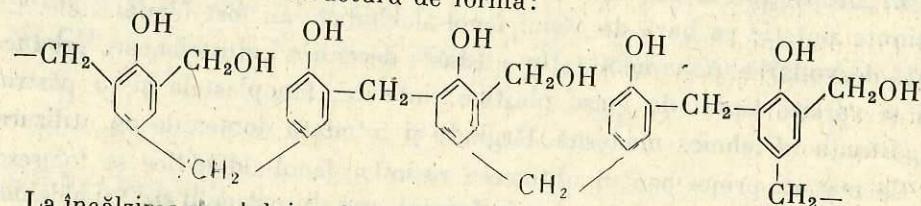


Prin condensări similare și repetate are loc formarea *novolacului*, cu structură de tipul:

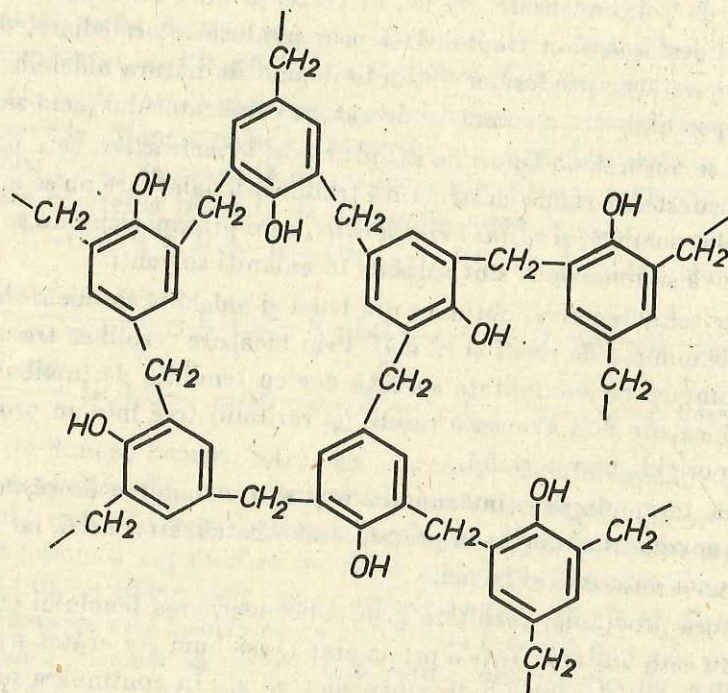


caracterizată prin aspectul filiform sau foarte puțin ramificat.

În exces de aldehydă formică, novolacul participă la noi condensări al căror rezultat este *rezolul* cu structură de forma:



La încălzirea rezolului au loc noi condensări, pe seama grupărilor OH alcoolice, cu formarea unor structuri macromoleculare tridimensionale de tip *rezită*:



Interesantă și importantă din punct de vedere tehnologic este posibilitatea de a transforma, în anumite cazuri, novolacul în rezol sau chiar rezită, prin tratarea acestuia cu aldehydă formică în exces, în prezența unui catalizator alcalin sau de a transforma rezolul în novolac, prin tratarea sa cu un exces de fenol.

Policondensarea în mediu acid se efectuează în prezență de acid clorhidric și mai rar în prezență de acid sulfuric sau fosforic. Dacă se lucrează la temperaturi și presiuni mai mari, condensarea poate avea loc „fără catalizator”. De fapt în aldehyda formică se găsesc mici cantități de acid formic, care acționează catalitic.

Pentru obținerea novolacului trebuie să se lucreze cu un mic exces de fenol.

Policondensarea în mediu alcalin se realizează în prezența hidroxidului de amoniu (cel mai utilizat), hidroxidului de sodiu sau hidroxidului de bariu. Influența raportului dintre reactanți este mai puțin importantă, totuși în practică se lucrează cu un foarte mic exces de aldehydă formică.

Produsele obținute prin policondensare, atât în mediu acid cât și în mediu bazic, pot fi lichide sau solide, în funcție de raportul dintre reactanți, de natura catalizatorului și de regimul de eliminare a apei rezultată din reacție.

Rășinile de tip novolac sînt stabile în timp, comparativ cu rășinile de tip rezolic, care și la temperatura obișnuită, trec treptat în rezitol.

Majoritatea procedeelor de obținere a rășinilor fenolice aplicate în industrie sînt discontinue. Pentru obținerea rezolului se procedează, de exemplu, astfel: se introduce în reactor fenolul topit și aldehyda formică, sub o continuă agitare și apoi catalizatorul, care este o soluție de amoniac. Se încălzește totul la 65—75°C pentru a porni reacția și apoi se oprește încălzirea, pentru că reacția este suficient de exotermă ca să mărească temperatura pînă la 90—95°C. Reacția continuă la această temperatură timp de 25—45 minute. Se elimină apoi apa din masa de reacție, evitîndu-se temperaturile de peste 100—105°C. După terminarea deshidratării, rezolul se evacuează din reactor. Produsul obținut se mai numește și *bachelită A*. Prin încălzire bachelita A trece prin stadiul de rezitol, numit și *bachelită B*, în rezită, numită și *bachelită C*.

O întrebuințare mult mai largă o au *masele de presare*. Ele se obțin prin amestecarea rezolului măcinat fin cu făină de lemn, azbest, coloranți etc. După omogenizarea mecanică a amestecului, acesta se introduce în matrițe, care au forma pieselor dorite, încălzite la 160—180°C. Prin presare, la această temperatură, rezolul trece în rezită.

Tot în categoria maselor de presare intră și *rezitele stratificate*. De data aceasta ca material de umplutură, care se impregnează cu rezol, se folosesc: materiale textile, hirtia, foliile de lemn și țesăturile din fibre de sticlă. După impregnare urmează uscarea la presiuni mari și la temperaturi de cca 130°C.

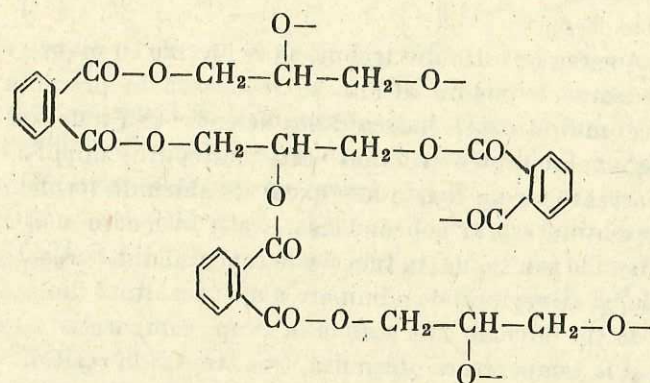
Rezitele stratificate sînt foarte rezistente, și au proprietăți mecanice foarte apropiate de ale metalelor. Sînt mult întrebuințate în construcția de mașini, în electrotehnică (ca materiale izolante) și în construcții.

Soluția concentrată de bachelită A, în acetonă sau în alcool etilic, constituie *lacul de bachelită*, și este folosit ca material electroizolant de impregnare.

5.7.2.2. Obținerea poliesterilor. Poliesterii se obțin prin condensarea acizilor dicarboxilici, de exemplu acid oxalic, succinic, adipic, ftalic, tereftalic etc., cu polialcooli, de exemplu etilenglicol, glicerină etc. În funcție de numărul

de grupări funcționale din acid și din alcool, rezultă produși macromoleculari cu structură liniară sau tridimensională.

Poliesterii obținuți din acid ftalic și glicerină poartă denumirea de *gliptali* și au următoarea structură:

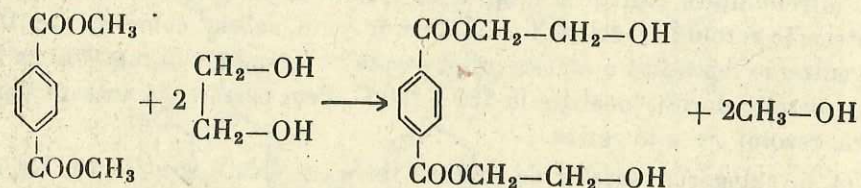


Dacă în procesul de condensare se adaugă uleiuri sicative, se obțin rășini utilizate la fabricarea lacurilor și vopselelor.

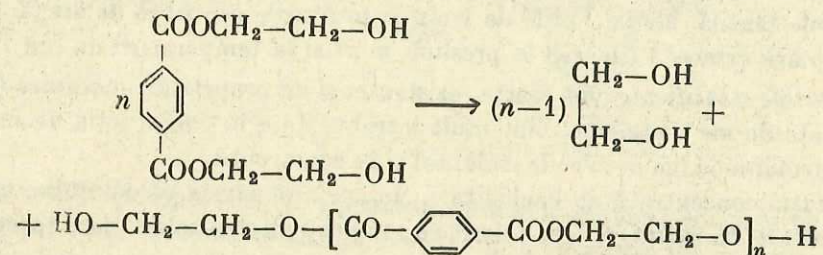
Obținerea poliesterilor filabili (din care să se poată fabrica fibre sintetice), a însemnat un mare succes al tehnologiei produselor macromoleculare. Sub formă de fibre textile, acești poliesteri au diferite denumiri: terom (la noi în țară), dacron (S.U.A.), diolen (R.F.G.), tergal (Franța), teritol (Italia) etc.

Ca materii prime se folosesc (pentru fabricarea lor) etilenglicolul și acidul tereftalic sau dimetiltereftalatul, care este preferat pentru că reacționează mai rapid cu etilenglicolul.

Sinteza poliesterului numit polietentereftalat are loc în două faze: transesterificarea



și policondensarea



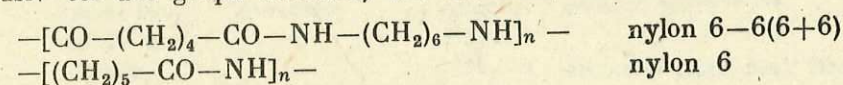
Transesterificarea se realizează la o temperatură de 215–235°C, iar policondensarea la 280°C, sub vid, deoarece prezența oxigenului favorizează procesele de degradare.

Catalizatorii folosiți (metale, oxizi de metale sau săruri-acetați) acționează în ambele faze.

Pentru obținerea polietentereftalatului s-au pus la punct procedee tehnologice discontinue sau continue, ultimele fiind aplicate pe scară mai largă.

5.7.2.3. Obținerea poliamidelor. Dintre fibrele poliamidice, prima care a fost fabricată la scară industrială este polihexametilen-adipamida, cunoscută sub denumirea comercială de *nylon-6-6*.

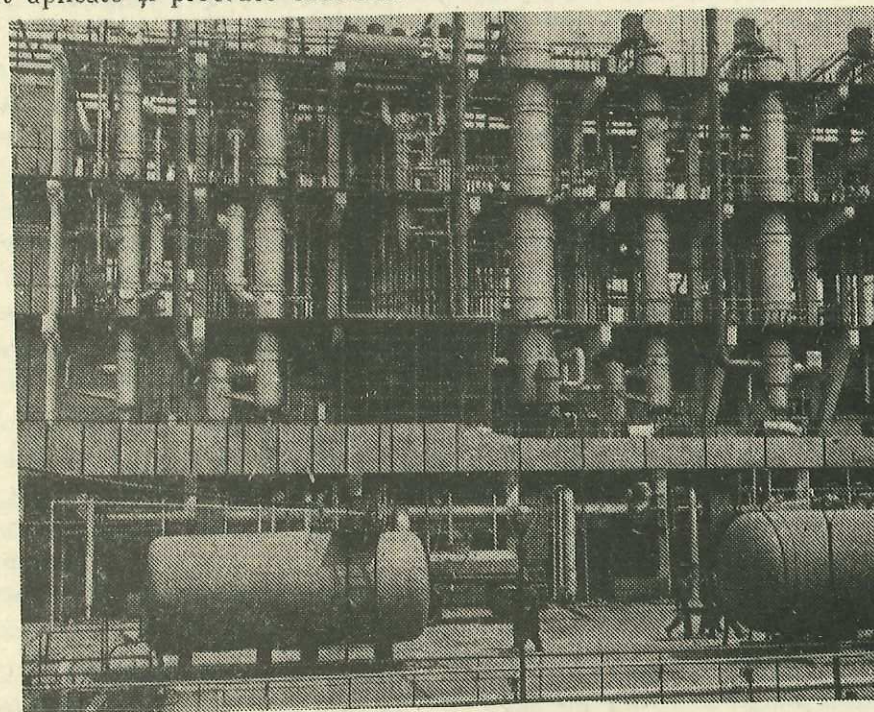
O altă fibră cu o structură poliamidică este poli-ε-caproamida cunoscută și sub denumirea de *nylon-6*, *relon* (RSR), *capron* (URSS), *perlon* (RDG). Indicele adăugat denumirii de nylon reprezintă numărul de atomi de carbon (inclusiv cei din grupa carbonil) din unitatea structurală.



Pentru sinteza polihexametilen-adipamidei se folosesc ca materii prime hexametilendiamina și acidul adipic.

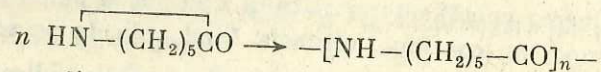
Procesul decurge în două faze: mai întâi se prepară „amida” și apoi aceasta este supusă la o homopolicondensare.

Procesul are loc la o temperatură de 260–280°C și la o presiune care poate atinge 15 atm, dar care se micșorează pe măsură ce se elimină apa rezultată din reacție. După ce nu se mai elimină apă, topitura este răcită și granulatată sau trimisă la instalația de filare. Procedul descris este discontinuu, dar sint aplicate și procedee continue.



Instalația de caprolactamă. Uzina de Fire și Fibre Sintetice Săvinești.

Poli-ε-caproamida se obține din ε-caprolactamă conform ecuației reacției chimice globale



În practică se aplică atât procedeele continue cât și procedeele discontinue, care se pot desfășura la presiunea atmosferică sau sub presiune. Temperaturile de lucru sînt de aproximativ 255°C.

Proprietățile fibrelor poliamidice sînt asemănătoare. Se topesc fără descompunere, au o masă moleculară cuprinsă între 11 000—22 000, se dizolvă în puțini solvenți (acizi minerali și fenoli) și au o mare elasticitate și rezistență la rupere.

Activitate experimentală

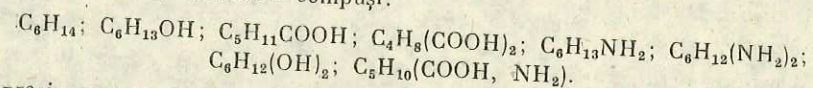
Condensarea fenolului cu aldehydă formică

A) Într-un pahar conic, de 50 ml capacitate, se introduc succesiv: 20 ml apă, 1 ml soluție de hidroxid de sodiu 40%, 1 g fenol cristalizat și 2 ml soluție de formaldehydă 40%. Se lasă totul să stea 30 minute, în care timp se agită din cînd în cînd paharul. Se formează o masă de cristale aciculare, ce se depune, alcătuită din amestecul celor doi alcooli hidroxibenzilici.

B) Într-un pahar conic, de 100 ml capacitate, se introduc succesiv: 10 ml apă, 10 ml soluție hidroxid de sodiu 40%, 2 g fenol cristalizat și 6 ml soluție de formaldehydă 40%. Se încălzește pe baie de apă și se fierbe cîteva minute. Se întrerupe fierberea și se adaugă acid clorhidric concentrat pînă cînd precipită un ulei aproape incolor (necesar 5—7 ml acid). Produsul cald, după decantarea stratului apos, este trecut pe o sticlă de ceas. Prin răcire se formează o masă sticloasă de bachelită A (rezol) care, cît timp este moale, poate fi modelată. La cald se înmoaie și este solubilă în acetonă.

Exerciții și probleme

1. Se consideră următorii compuși:



Să se precizeze care din acești compuși poate participa la o reacție de policondensare și care este structura produșilor ce se vor obține.

2. Se consideră următorii compuși carbonilici: aldehydă propionică, aldehydă izobutirică și aldehydă 2,2-dimetil propionică. Să se precizeze ce rol poate juca fiecare din acești compuși în reacția de condensare aldolică și ce produși pot rezulta.

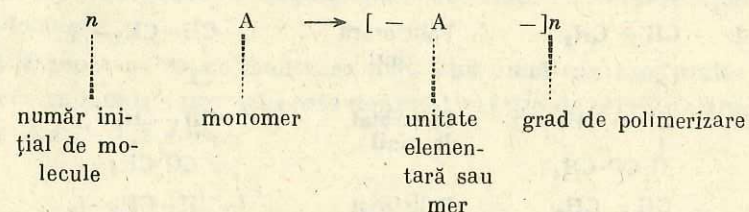
3. Se iau în analiză 2,0358 g poliamidă de tip nylon 6-6, cu formula generală $\text{HO}-(\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH})_n-\text{H}$ și se dozează grupările terminale carboxilice, consumîndu-se 0,004 g hidroxid de sodiu. Se cere: a) masa moleculară medie a poliamidei; b) gradul său de polimerizare și c) masa de acid adipic necesară pentru a obține un mol de poliamidă.

4. Știînd că masa moleculară medie a produsului obținut prin policondensarea acidului tereftalic cu etilenglicol este 2942, să se determine: gradul de policondensare al produsului și masa de p-xilen necesară pentru obținerea a 1920 kg produs dacă randamentul global este de 60%.

5.8. REACȚIA DE POLIMERIZARE

Reacția de polimerizare reprezintă procesul chimic prin care un număr oarecare (de obicei mare) de molecule mici — numite monomer — se unesc între ele pe calea unei reacții de adiție repetată, pentru a forma dimeri, trimeri, tetrameri... polimeri.

În forma cea mai generală polimerizarea poate fi reprezentată astfel:



După valorile gradului de polimerizare se disting:

— *polimeri inferiori*, cînd n are valori cuprinse între 2—10 unități elementare; masa moleculară a produșilor rezultați este un multiplu mic al masei moleculare a monomerului;

— *polimeri superiori* (sau *înalți*), cînd n are valori de ordinul sutelor sau chiar miilor de unități, alcătuiți din molecule mari *macromolecule* — ale căror mase moleculare (M) pot atinge, în cazuri favorabile, valori de ordinul milioanelor.

În primul caz rezultă specii chimice definite; în cel de-al doilea se obțin amestecuri de macromolecule, caracterizate prin valori medii ale masei moleculare. Datorită proprietăților fizico-mecanice remarcabile pe care le prezintă compuşii macromoleculari, polimerizarea înaltă constituie astăzi principala reacție chimică, practică la nivel industrial, destinată transformării unui număr apreciabil de monomeri într-o gamă foarte vastă de polimeri. Procesul de polimerizare înaltă are loc numai dacă speciile moleculare participante (moleculele monomerului) posedă cel puțin o dublă legătură de tip alchenă, eventual activată de vecinătatea unei grupări convenabile. O astfel de condiție o îndeplinesc monomerii vinilici, derivați ai etenei (tabelul nr. 12).

Polimerizarea monomerilor vinilici (polimerizarea vinilică) decurge ca o poliadiție, moleculele de monomer legîndu-se una de alta într-un lanț ce crește pe o singură direcție; din acest motiv lanțul polimeric va avea o structură filiformă. Un aspect deosebit însă îl constituie configurația lanțului macromolecular.

Teoretic un lanț macromolecular se dezvoltă prin legarea moleculelor de monomer în sistemul „cap la coadă”; în mod practic însă moleculele monomerului pot sosi la centrul de reacție în aceeași poziție sau rotite succesiv cu 180°, atașîndu-se de lanț și în alte moduri: „cap la cap” sau „coadă la coadă”. Din considerarea tuturor acestor factori sterici rezultă că, pentru un lanț

Monomeri		Polimeri	M
Etenă	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Polietenă	$(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ > 18 000
Propenă	$\text{CH} = \text{CH}_2$ CH_3	Polipropenă	$(-\text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ 40 000 – 80 000 CH_3
Clorură de vinil	$\text{CH} = \text{CH}_2$ Cl	Policlorură de vinil	$(-\text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ 40 000 – 100 000 Cl
Acetat de vinil	$\text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Poliacetat de vinil	$(-\text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ 14 000 – 40 000 $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Stiren	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ C_6H_5	Polistiren	$(-\text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ 200 000 – 300 000 C_6H_5
Acrilonitril	$\text{CH} = \text{CH}_2$ CN	Poliacrilonitril	$(-\text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ = 35 000 – 80 000 CN
Butadienă	$\text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH} = \text{CH}_2$	Polibutadienă	$\text{CH} - \text{CH}_2 -$ 150 000 – 500 000 $\text{CH} - \text{CH}_2 -$

macromolecular de tipul polimerilor vinilici, sînt posibile trei configurații distincte:

- configurație regulată (izotactică) rezultată din adăugarea moleculelor de monomer în sistemul cap la coadă și în aceeași poziție (fig. 19, a),
- configurație alternantă (sindiotactică) rezultată din adăugarea moleculelor de monomer numai în sistemul cap la coadă, dar rotite succesiv cu 180° una față de alta (fig. 19, b),
- configurație neregulată (atactică) rezultată din adăugarea moleculelor de monomer în toate modurile posibile (fig. 19, c).

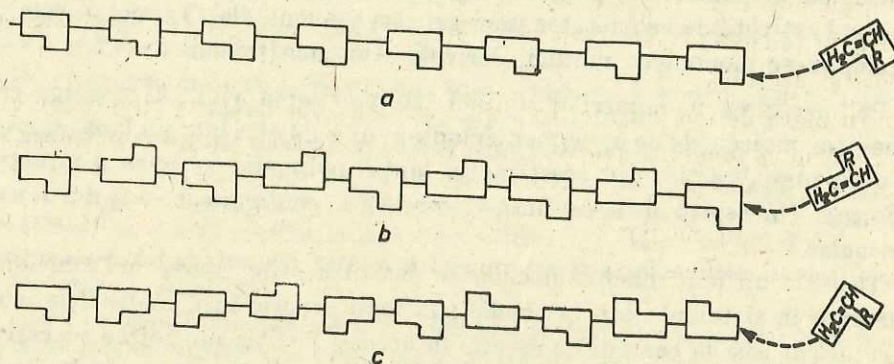


Fig. 19. Configurații posibile pentru lanțul macromolecular al unui polimer vinilic: a) izotactic, b) sindiotactic, c) atactic.

În practica industrială, în procesele de polymerizare insuficient controlate, reacțiile decurg, de obicei, cu realizarea unor configurații neregulate (atactice). Deoarece proprietățile fizico-mecanice ale polimerilor sînt legate și de regularitatea configurației lanțului macromolecular, s-a urmărit găsirea condițiilor de lucru necesare obținerii unei configurații cît mai regulate. S-au găsit astfel așa-numiții *catalizatori stereospecifici* de tip Ziegler-Natta; ei sînt amestecuri de halogenuri de alchilaluminii și triclorură de titan și, prin proprietățile lor, realizează o regularizare avansată a configurației lanțului macromolecular.

Dacă la procesul de polymerizare participă două sau mai multe specii de molecule de monomer, procesul este denumit reacție de *copolimerizare* iar produsul rezultat — *copolimer*.

5.8.1. MECANISMUL REACȚIEI DE POLIMERIZARE

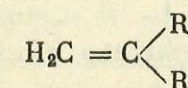
Reacția de polymerizare vinilică este o reacție de poliadiție care decurge printr-un mecanism radicalic specific reacțiilor în lăntuite, parcurgînd cele trei etape cunoscute: inițierea, propagarea și întreruperea.

Așa cum se știe (vezi manualul de chimie clasa a X-a — polymerizarea alchenelor) inițierea procesului se poate face pe căi fizice (termic, radiant) sau pe căi chimice (inițiatori) și are rolul de a provoca apariția în mediu a unor fragmente moleculare cu caracter radicalic. În etapa de propagare moleculele de monomer, atacate de radicalii din sistem, declanșează apariția lanțului polimeric care crește continuu atît timp cît caracterul său radicalic (macroradical) se conservă. În etapa de întrerupere procesul se oprește ca urmare a anulării caracterului radicalic al lanțurilor polimerice; întreruperea, spontană sau provocată, se realizează prin dimerizarea macroradicalilor, disproporționarea dintre doi radicali sau prin intervenția inhibitorilor.

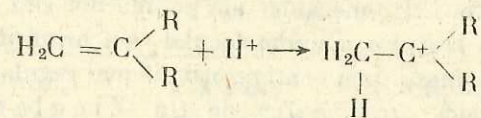
Polimerizarea, ca și copolimerizarea, este larg practică la scară industrială în vederea obținerii unei mari game de polimeri cu cele mai diverse destinații și utilități.

În afară de mecanismul radicalic, specific polymerizării vinilice, se cunosc și sisteme de monomeri și reactanți care se polymerizează prin mecanism ionic, anionic sau cationic.

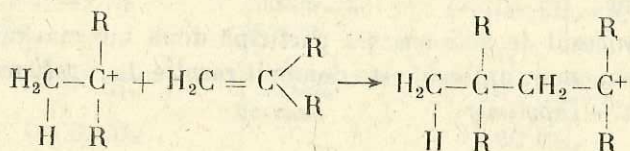
În prezența acizilor tari (sulfuric, fosforic) sau a unor catalizatori de tip acizi Lewis, alchenele se pot polymeriza relativ ușor dacă au o structură de tipul:



Procesul este o reacție de adiție electrofilă declanșată de transferul unui proton la dubla legătură, cu formarea unui carbocation:



Carbocationul format atacă electrophil o nouă moleculă de alchenă de care se leagă și căreia îi transferă sarcina electrică:



Noul carbocation (dimer) atacă altă moleculă de alchenă (monomer) formînd, succesiv, un trimer, tetramer... polimer.

Condiția structurală ce se impune unei alchene pentru a participa la o astfel de reacție este ca în moleculă să existe un atom de carbon cuaternar, care, după transferarea protonului, să poată forma un carbocation terțiar, știut fiind faptul (v. 5.1.1) că stabilitatea carbocationilor crește în ordinea:

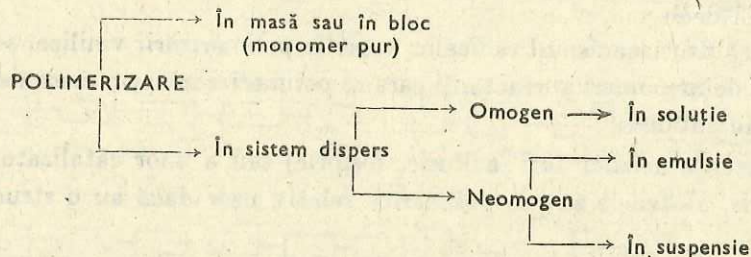
primar < secundar < terțiar

Reacția de polimerizare acidă (polimerizare cationică) are aplicații restrânse, cu excepția polimerizării izobutenei în vederea obținerii unui elastomer, fabricat la scară industrială sub denumirea de butilcauciuc.

5.8.2. APLICAȚII ALE REACȚIEI DE POLIMERIZARE

Principală dificultate în realizarea reacției de polimerizare, care este puternic exotermă, o constituie eliminarea rapidă din mediul de reacție a căldurii degajate pentru a evita supraîncălzirile, ceea ce ar avea ca urmare formarea unor produse calitativ inferioare.

Procedeele tehnologice folosite în prezent în practica industrială pot fi grupate astfel:



Polimerizarea în masă sau în bloc se efectuează cu monomer în stare pură în prezența sau în absența unui inițiator, reacția putînd fi inițiată și termic sau radiant.

Pe măsură ce are loc polimerizarea, viscozitatea crește, pînă cînd se formează o masă solidă, un bloc.

Procedeele de polimerizare în masă prezintă avantaje, dar și dezavantaje. Dintre avantaje pot fi menționate: timpul scurt necesar polimerizării, randamentul destul de mare, puritatea ridicată a polimerului și simplitatea instalației.

Principalul, dar și marele dezavantaj al polimerizării în bloc se datorește dificultăților de eliminare a căldurii din masa de reacție, dificultăți care cresc, pe măsură ce se mărește viscozitatea, pentru că agitarea sistemului devine din ce în ce mai dificilă.

Datorită neuniformității temperaturii, se formează macromolecule cu grad de polimerizare diferit și se pot produce supraîncălziri care duc uneori la explozii.

Polimerizarea în soluție. Prezența solventului face ca viscozitatea soluției să rămână în limite care permit realizarea unei bune omogenizări a sistemului prin agitare și, în consecință, ușurează îndepărtarea căldurii de reacție.

Dacă polimerul este solubil în solvent, la sfârșitul reacției se obține o soluție, iar dacă nu este solubil, pe măsură ce se formează se precipită. Acest fapt nu îngreuează schimbul de căldură cu exteriorul, dacă reactorul este prevăzut cu un bun sistem de agitare. La soluția de monomer trebuie să se adauge inițiator sau catalizator.

Ca solvenți sînt folosiți în special: benzenul, toluenul, xilenul, tetracolorura de carbon, cloroformul, di- și tetraclorețanul.

Polimerii obținuți au o masă moleculară destul de uniformă, dar mică. Pentru a mări masa moleculară, trebuie crescută concentrația monomerului. Acest lucru nu este posibil peste o anumită limită, deoarece se mărește prea mult viscozitatea soluției.

Întrucît polimerizarea în soluție decurge cu viteze și conversii mici, procedeele de acest tip sînt de obicei discontinue și sînt aplicate în puține cazuri.

Polimerizarea în emulsie se realizează folosind ca mediu de dispersie apă. Întrucât monomerii au o foarte mică solubilitate în apă, pentru obținerea emulsiilor, pe lângă o bună agitare, este necesară și adăugarea unui emulgator.

Folosirea apei în locul unor solvenți toxici sau inflamabili și în orice caz mai scumpi decât apa constituie un real avantaj al polimerizării în emulsie. Polimerii obținuți pe această cale au mase moleculare mari. Proprietățile lor pot fi influențate în sens negativ de emulgatorii adăugați, care practic nu pot fi îndepărtați după polimerizare și rămân ca impurități în masa de polimer.

Polimerizarea în suspensie se caracterizează prin dispersarea monomerului în apă fără adaos de emulgator. Din această cauză monomerul se găsește sub forma unor picături cu diametre 1—5 mm, polimerizarea avînd loc în interiorul acestor picături, numite „perle”. Polimerii obținuți au mase moleculare mari și un grad ridicat de puritate.

Cu toate avantajele și dezavantajele menționate, cele patru tipuri de procedee se aplică în practică. În funcție de proprietățile specifice ale monomeru-

lui și în funcție de calitățile pe care trebuie să le aibă polimerul, poate fi mai potrivit un anumit tip de polimerizare, sau altul.

De exemplu, în industrie, în mod frecvent, polimerii acrilici și polistirenul se obțin prin polimerizare în masă; poliacetatul de vinil prin polimerizare în emulsie; policlorura de vinil prin polimerizare în suspensie, iar polietena atît prin polimerizare în masă cît și prin polimerizare în soluție.

5.8.2.1. Polimerizarea etenei. Primele procedee aplicate industrial au fost cele de polimerizare în masă, la presiuni ridicate. În aceste procedee etena se purifică pînă la un grad de puritate de peste 98% și i se adaugă un inițiator, care poate fi chiar oxigenul (0,5%). Amestecul se comprimă la 1 500—2 000 atm (în unele procedee moderne se lucrează chiar la 3 000 atm) și apoi se introduce în reactorul de polimerizare. Temperatura de lucru este corelată cu presiunea și variază între 150—300°C. Masa moleculară a polimerului are valori mai mari decît 18 000.

Polimerizarea etenei se poate efectua și în soluție la presiuni medii sau mici, a căror valoare depinde de catalizatorul folosit. De exemplu, în prezența unor catalizatori pe bază de oxid de crom, oxid de moliбden sau alți oxizi metalici, se lucrează la presiuni de 20—80 atm și la temperaturi de 150—250°C. Ca solvenți se folosesc, de exemplu, ciclohexanul, benzenul sau xilenul.

Polimerizarea etenei la presiune joasă se realizează în prezența catalizatorilor organo-metalici, dintre care cei cu eficacitate maximă sînt: trietil-aluminiul sau triizobutil-aluminiul în prezența tetraclorurii de titan. Temperatura de polimerizare este cuprinsă între 50—75°C, presiunea între 1—7 atm, iar ca solvent se poate folosi benzina, motorina sau chiar uleiul mineral.

Polietena astfel obținută are o masă moleculară mai mare, este mai transparentă, mai elastică și are o rezistență mecanică mai bună față de polietena obținută la presiune înaltă.

Procedeul de joasă presiune prezintă o serie de avantaje, deoarece polimerul obținut are calități superioare, iar instalațiile sînt mai simple, pentru că nu se mai lucrează la presiuni înalte. Apar însă și unele dezavantaje, ca: necesitatea unor anexe ale instalației, destinate recuperării solventului, măsuri speciale de protecție dictate de sensibilitatea foarte ridicată a catalizatorilor folosiți la urmele de apă sau la oxigen (se pot aprinde foarte ușor).

Polietena se folosește la izolarea cablurilor electrice, la fabricarea diferitelor piese sau obiecte de uz industrial sau casnic, la fabricarea foliilor etc.

5.8.2.2. Polimerizarea stirenului. Pentru fabricarea polistirenului se folosesc toate tipurile de polimerizare. Cu toate că polimerizarea în masă este frecvent utilizată, cele mai moderne procedee se bazează pe polimerizarea în suspensie.

Perlele conțin un polimer cu masă moleculară mare (de ordinul sutelor de mii), cu aspect sticlos și pot fi folosite ca atare, sau sub formă de granule în care s-a inclus eventual și un colorant.

Polistirenul se întrebuintează în electrotehnică (fiind un bun izolant), la obținerea de plăci sau blocuri, ce pot fi prelucrate mecanic (de exemplu la strung), la obținerea unor piese sau obiecte de diferite forme; prin gazeificare cu butan sau pentan servește la obținerea polistirenului expandat, care este folosit pentru izolațiile fonice sau termice.

Prin polimerizarea stirenului în amestec cu butadiena se obține un elastomer (polimer cu proprietăți elastice) și anume cauciucul butadien-stirenic, fabricat la noi în țară sub denumirea de Carom 35.

5.8.2.3. Polimerizarea butadienei și clorbutadienei. Și în cazul butadienei se folosesc toate metodele de polimerizare. O mai mare răspîndire o au procedeele bazate pe polimerizarea în soluție.

Polibutadiena și copolimerii săi au proprietăți asemănătoare cu ale cauciucului natural și sînt folosiți drept cauciuc sintetic, sub diferite denumiri comerciale, de exemplu: 1,4-cis-polibutena (buna CB); copolimerii butadienă-stiren (buna S, SKS, Carom 35); copolimerii butadienă-acrilonitril (buna N, SKN) etc.

Cauciucurile sintetice se întrebuintează ca înlocuitori ai cauciucului natural sau în amestec cu acesta.

Clorbutadiena se polimerizează de obicei în emulsie, iar cauciucul sintetic obținut, policloroprenul (numit comercial neopren, sovpren etc.), se întrebuintează la fabricarea de obiecte tehnice rezistente la benzină, de garnituri, curele, benzi transportoare, adezivi etc.

5.8.2.4. Polimerizarea clorurii de vinil. Policlorura de vinil se obține industrial prin polimerizare în emulsie sau în suspensie. Are o masă moleculară cuprinsă între 40 000—100 000. Este solubilă în puțini solvenți (diclorețan, metil-etil-cetonă etc.) și are o mare rezistență chimică, fiind atacată doar de acizii puternic oxidanți (acidul azotic).

Întrucît polimerul este destul de dur, deci greu de prelucrat, el se plastificiază prin adaos de plastifianți, de exemplu ftalat de butil. Polimerul plastificat își păstrează proprietățile elastice, chiar și la temperaturi scăzute; este flexibil și poate fi ușor prelucrat.

Policlorura de vinil se întrebuintează la fabricarea de țevi folosite în industria chimică sau în instalațiile sanitare din locuințe, la fabricarea linoleumului, a imitațiilor de piele folosite la confecționarea impermeabilelor și încălțămintei, la izolarea cablurilor electrice etc.

5.8.2.5. Polimerizarea acetatului de vinil. Deși se poate polimeriza în masă, sau în soluție, mai răspîndite sînt procedeele de polimerizare în dispersie. În funcție de întrebuintări se obțin polimeri cu mase moleculare de ordinul 14 000—40 000.

Poliacetatul de vinil manifestă o bună adezivitate față de numeroase materiale ca hîrtia, pielea, sticla, textilele, cauciucul. Este întrebuintat la obținerea adezivilor (aracet etc.), a lacurilor și vopselelor, la apretarea textilelor și la obținerea alcoolului polivinilic.

5.8.2.6. **Polimerizarea acrilonitrilului.** Datorită unei termoplasticități foarte mici, poli acrilonitrilul nu poate fi utilizat ca material plastic. În schimb polimerii cu o masă moleculară cuprinsă între 35 000 și 80 000 sînt folosiți la fabricarea unor fibre sintetice, cunoscute la noi în țară sub denumirea de melana.

Prin copolimerizare cu butadiena se obține cauciucul butadien-nitrilic (buna N, SKN), care, vulcanizat, se caracterizează printr-o rezistență la uzură cu 30–50% mai mare față de a cauciucului natural și cu o stabilitate termică superioară. Fiind insolubil în benzină și în mulți alți solvenți, se folosește și la confecționarea de garnituri, furtunuri și haine de protecție.

5.8.2.7. **Polimerizarea metacrilatului de metil.** Polimerizarea se efectuează în masă sau în suspensie, obținându-se polimeri cu mase moleculare pînă la un milion, care au o mare rezistență mecanică și sînt termoplastici. Datorită unei foarte bune transparențe atît în domeniul vizibil (90%) cît și în cel ultraviolet (75%) mai poartă și denumirea de sticlă organică (plexiglas, sau, produsul românesc — stiplex).

Polimetacrilatul de metil poate fi prelucrat prin procedee de deformare plastică sau prin procedee mecanice.

Exerciții și probleme

1. Polietena se poate obține prin polimerizarea etenei la presiune înaltă (1 500–2 000 atm) și temperaturi relativ mici (150–300°C), printr-un mecanism radicalic.
 - a) Știind că s-au folosit 183,673 t monomer, de puritate 98%, iar conversia utilă este de 20%, la o singură trecere prin reactor, să se afle masa de polimer obținută.
 - b) Dacă masa moleculară a polimerului variază între 11 200 și 112 000 să se afle între ce limite variază gradul de polimerizare.
2. Polimerizarea acetatului de vinil are loc cu un randament de 90%. Se cere:
 - a) Să se determine masa de monomer necesară pentru obținerea a 8 600 kg polimer.
 - b) Știind că gradul de polimerizare este 8 000, indicați masa moleculară a polimerului obținut.
 - c) Prezentați mecanismul reacției de polimerizare a acetatului de vinil.
 - d) Imaginați o schemă care să prezinte obținerea polimerului de mai sus considerînd ca materie primă CH_4 .
3. Un copolimer format din butadienă și acrilonitril conține 8,695% azot. Să se determine raportul molar de copolimerizare butadienă: acrilonitril precum și compoziția în procente de masă a celor doi monomeri. Care va fi masa moleculară a acestui copolimer dacă gradul de polimerizare este 5 000?
4. Se consideră următorii compuși derivați ai etenei: metiletena, 1,1-dimetiletena, tetrametiletena, feniletena, difeniletena simetrică și tetrafeniletena. Care din acești compuși poate participa la o reacție de polimerizare vinilică? Să se formuleze mecanismul acestor reacții (un exemplu).
5. Se consideră compușii cu următoarele structuri:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$
 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$

$\text{R}-\text{CH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$

$\text{R} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{R}$

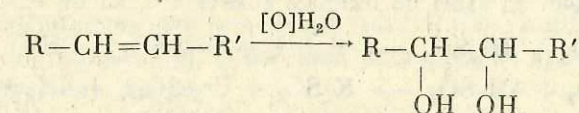
Care din aceștia nu poate participa la o reacție de polimerizare cationică, și de ce?

5.9. REACȚIA DE OXIDARE

Oxidarea în chimia organică, întocmai ca și în cea anorganică, este o reacție foarte complexă, a cărei principală caracteristică o constituie ireversibilitatea sa.

Reacția de oxidare reprezintă procesul prin care:

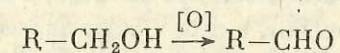
— se introduce oxigen într-o moleculă,



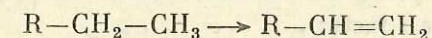
— se mărește conținutul de oxigen al unei molecule,



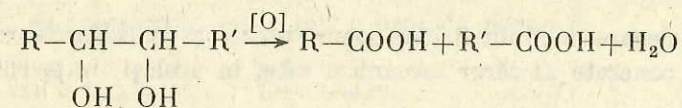
— se schimbă natura unei funcțiuni, în sensul creșterii valenței,



— sau se micșorează conținutul de hidrogen



În general, reacțiile de oxidare decurg fie cu conservarea catenei de atomi de carbon, ca în cazurile exemplificate mai sus, fie, adeseori, cu ruperea catenei:



La reacția de oxidare pot participa substanțe aparținînd unui mare număr de clase de compuși organici: alchene, alchine, diene, cicloalcani, cicloalchene, arene, alchilarène, alcooli, compuși carbonilici.

Ca proces chimic reacția de oxidare poate decurge pe mai multe căi:

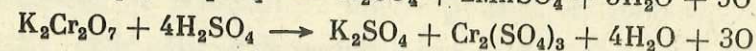
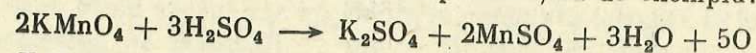
- a) Oxidarea completă sau arderea substanțelor organice; se obțin oxizii elementelor componente (CO_2 , H_2O , SO_2 , NO etc.).
- b) Oxidarea incompletă care conduce la compuși cu funcțiuni oxigenate (alcooli, aldehide, cetone, acizi etc.).
- c) Oxidarea degradativă cînd, prin ruperea unor legături chimice, se obțin amestecuri de compuși cu număr mai mic de atomi de carbon.
- d) Autooxidarea în care unii produși intermediari ai oxidării sînt catalizatori ai procesului (autooxidarea aldehydelor, rincezirea grăsimilor).

Fiecare din aceste procese are o importanță specifică, dar, pentru sinteza organică, sînt importante oxidările incomplete și cele degradative. În asemenea cazuri se folosesc anumiți agenți oxidanți și diferite condiții de lucru determinate, mai ales, de natura produșilor de oxidare, ce urmează a fi obținuți.

Oxidarea substanțelor organice se poate realiza, în general, în următoarele condiții:

a) Cu oxigenul din aer, în condiții catalitice în prezența unor oxizi (de vanadiu, de crom, de cupru, de mangan, de cobalt etc.), sau a unor metale (platină, paladiu, cupru, argint etc.). Se lucrează la temperaturi și presiuni ridicate și se are în vedere specificitatea catalizatorilor.

b) Cu oxigenul furnizat de diferiți compuși anorganici (acizi oxigenați și săruri ale metalelor în stări de oxidare superioare, ca de exemplu:



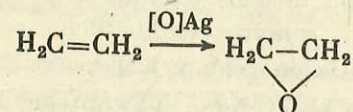
Sistemele din această categorie sînt folosite, mai ales, la oxidarea hidrocarburilor mai reactive (alchene, alchil-arene, arene polinucleare) sau a unor compuși cu un conținut oarecare de oxigen (alcooli, aldehyde etc.) și ele acționează în cele mai multe cazuri la temperatură și presiune normală.

Ca urmare a acestor variate condiții de lucru, a diferențelor, uneori foarte mari, dintre natura reacțiilor, a deosebirilor de reactivitate chimică a compuşilor ce se supun oxidării, un astfel de proces chimic, cum este oxidarea, ~~nu~~ se poate desfășura printr-un mecanism unic, acesta fiind în dependență simultană de toți acești factori.

5.9.1. MECANISMUL REACTIILOR DE OXIDARE

Pentru înțelegerea modului în care decurg procesele de oxidare se vor urmări câteva cazuri concrete al căror mecanism este, în același timp, suficient de bine precizat.

A) Oxidarea etenei la oxid de etenă se realizează în condiții catalitice și ar putea fi exprimată prin următoarea reacție:



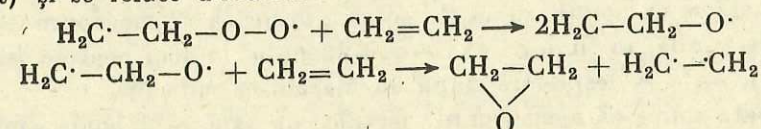
Procesul se desfășoară după un mecanism radicalic în care, ca intermediari, apar radicali peroxidici. Inițierea procesului se face pe seama moleculelor de etenă care, prin scindarea homolitică a dubletului electronic π , formează un diradical



care împreună cu o moleculă de oxigen, declanșează procesul prin formarea unui radical peroxidic



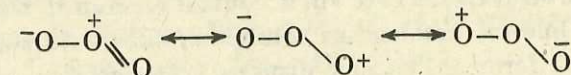
În etapa de propagare a reacției radicalul peroxid atacă molecule de etenă; se formează intermediar radicali oxid, apoi oxid de etenă (produsul de reacție urmărit) și se reface diradicalul etenei.



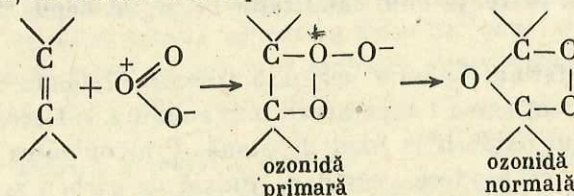
În etapa de întrerupere, prin intervenția inhibitorilor, radicalii din sistem își pierd caracterul radicalic, prin formarea unor produși stabili, ce nu mai pot continua lanțul de reacții.

Tot printr-un mecanism radicalic, cu intermediari de tip peroxidic decurge și oxidarea alcanilor cu formare de acizi carboxilici, cum este, de pildă, cazul oxidării parafinei la un amestec de acizi grași superiori.

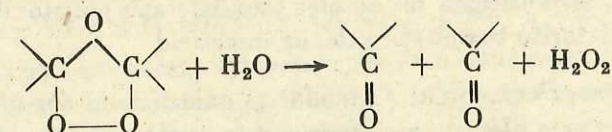
B) Oxidarea alchenelor cu ozon este o reacție mult folosită în studiul structurii compușilor organici nesaturați. Ea este o adădire electrofilă a ozonului la o dublă legătură, în care reactantul electrofil este atomul de oxigen deficitar în electroni, din molecula ozonului; datorită rezonanței, acest rol îl poate avea oricare din cei trei atomi de oxigen din moleculă:



Dubla legătură a alchenelor reacționează cu un astfel de agent electrophil în mai multe etape: inițial se formează ozonidă primară care, datorită nestabilității sale, se transformă rapid într-o ozonidă normală



Ozonida normală formată nu se izolează ci se supune hidrolizei, cu apă, chiar în mediul în care s-a format; cei doi atomi de carbon sînt oxidați la grupe carbonilice, de tip aldehydă sau cetonă, în funcție de structura alchenei inițiale.



Reacția de oxidare cu ozon (sau ozonizarea) permite, prin analiza produsilor de hidroliză ai ozonidei, determinarea poziției dublei legături dintr-un compus nesaturat.

Din exemplele de reacții citate, al căror mecanism este cunoscut, trebuie observat că același tip de substrat (în cazurile citate — alchene) se poate

oxida prin mecanism homolitic (radicalic) sau heterolitic (electrofil) în funcție de natura agentului oxidant; de aici nu trebuie dedusă concluzia că mecanismul de reacție este determinat numai de agentul oxidant. Astfel, de exemplu, oxidarea etenei cu permanganat de potasiu urmează un mecanism heterolitic (adiție electrofilă) în timp ce oxidarea toluenului la acid benzoic (cu același agent oxidant), se desfășoară după un mecanism radicalic.

Se poate spune că mecanismul reacțiilor de oxidare depinde simultan de substrat, de agentul oxidant și de condițiile de lucru.

5.9.2. APLICAȚII

ALE REACȚIEI DE OXIDARE

Substanțele supuse oxidării, la scară industrială, sînt în cea mai mare parte hidrocarburi, atît alifaticе cît și aromatice. Ca agent de oxidare se folosește de obicei aerul sau oxigenul pur, eventual diluat cu un gaz inert. Temperaturile de lucru sînt cuprinse între 150°C și 700°C.

Pentru a mări viteza de reacție, în majoritatea oxidărilor se folosesc catalizatori. Dacă se lucrează în fază gazoasă, catalizatorul, care este de obicei un metal, constituie un strat fix, cu care vin în contact reactanții. Dacă se lucrează în fază lichidă se folosesc catalizatori solubili în substanța supusă oxidării, sau catalizatori care formează sisteme disperse cu aceasta.

5.9.2.1. Oxidarea etenei. Oxidul de etenă se obține, de obicei, prin procedee continue, în fază gazoasă. Oxidarea se efectuează cu aer, care trebuie să se găsească în exces, în prezența unui catalizator de argint depus pe un suport de oxid de aluminiu.

Reacția este exotermă. Căldura degajată trebuie eliminată rapid, astfel încît să se asigure menținerea temperaturii la o anumită valoare, care condiționează randamentul oxidării la oxid de etenă. Prin oxidarea completă a etenei se pot forma, ca produse secundare, dioxid de carbon și apă. Etena folosită trebuie să aibă un grad înalt de puritate (peste 99%) și în nici un caz să nu conțină acetilenă, care, cu catalizatorul de argint, ar forma acetilura de argint, explozivă.

Oxidul de etenă are multiple întrebuințări: la fabricarea etilenglicolului (prin hidratare), la fabricarea produselor etoxilate sau polietoxilate, ca agent de alchilare și, datorită toxicității sale, ca insecticid.

5.9.2.2. Oxidarea cumenului. Cumenul se oxidează cu aer în fază lichidă. Produsul rezultat este hidroxidul de cumen, care, spre deosebire de foarte mulți hidroxizi, este destul de stabil. Acizii sau bazele îl descompun, după diferite scheme, de aceea la fabricarea sa se iau măsuri corespunzătoare de eliminare a unor asemenea substanțe, care pot duce la formarea unor produse secundare nedorite. Oxidarea se efectuează de obicei la temperatura de 110°C și sub o presiune de 4 atm.

Principala întrebuințare a hidroxidului de cumen se bazează pe scindarea acestuia, în mediu acid, în fenol și acetone.

5.9.2.3. Oxidarea parafinei. Prin oxidarea cu aer a parafinei, care este un amestec de 15—20 alcani, în funcție de condițiile de lucru, se formează zeci sau sute de substanțe. Pe lângă substanțele care corespund etapelor principale de oxidare: hidroxizi, alcooli, cetone, acizi și esteri, se mai formează compuși difuncționali: ceto-acizi, hidroxi-acizi, acizi dicarboxilici, compuși polifuncționali, oxid și dioxid de carbon.

Cu toate acestea, au fost puse la punct procedee tehnologice, prin care se pot obține alcooli grași secundari sau acizi grași, cu randamente bune.

Pentru fabricarea alcoolilor grași se oxidează parafina în prezența acidului boric, care transformă alcoolii rezultați în esteri borici. Aceștia, fiind stabili la oxidare, după separare și hidroliză, conduc la alcoolii respectivi.

În cazul oxidării la acizi, reacția este oprită după realizarea unei conversii de cca 30%, pentru a împiedica formarea compușilor di- și polifuncționali, greu valorificabili.

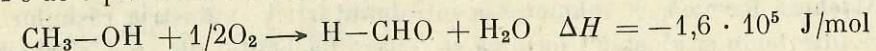
Oxidarea parafinei, cu aer, în vederea obținerii de acizi se efectuează în fază lichidă, la presiunea atmosferică, în prezența catalizatorilor (permanganat de potasiu, naftenat de mangan), sau în absența lor.

Temperatura de oxidare este de cca 110°C dacă se lucrează cu catalizatori și de cca 130°C dacă se lucrează fără catalizatori.

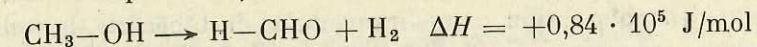
În cazul oxidării necatalitice, pentru amorsarea reacției, trebuie folosit un inițiator, care, de obicei, este un concentrat peroxidic. Acizii rezultați la oxidarea parafinei au diferite întrebuințări: acizii cu 5—10 atomi de carbon (notați C₅—C₁₀) sînt folosiți la fabricarea plastifianților; fracțiile C₁₀—C₁₂ și C₁₂—C₂₀ sînt întrebuințate la fabricarea alcoolilor grași și a detergentilor, iar acizii cu peste 20 atomi de carbon în moleculă sînt utilizați la prelucrarea cauciucului sau pentru hidrofugare.

5.9.2.4. Oxidarea alcoolului metilic. Transformarea alcoolului metilic în aldehydă formică se realizează prin două reacții, care decurg în paralel.

Pe de o parte are loc o oxidare:



dar, totodată se produce și o dehidrogenare,



În timp ce prima reacție este exotermă, cea de a doua este endotermă. Datorită acestei situații speciale este posibil ca procesul să fie astfel condus încît să decurgă autoterm sau exoterm. Nu trebuie omisă nici reacția dintre oxigen și hidrogen, care este, de asemenea, exotermă.

Practic oxidarea alcoolului metilic se realizează în prezența unui catalizator de argint, folosind o cantitate de aer mai mică decît cea necesară teoretic. Un exces de aer ar duce la oxidarea aldehydei formice și la degradarea rapidă a catalizatorului.

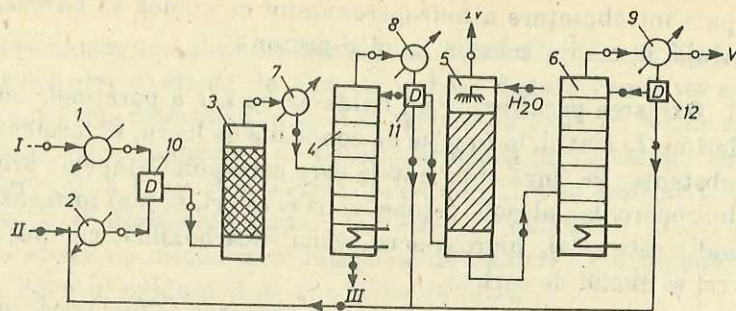


Fig. 20. Schema instalației continue de oxidare a alcoolului metilic.

1, 2 — încălzitor; 3 — reactor de oxidare; 4, 6 — coloane de distilare; 5 — vas de spălare; 7, 8, 9 — condensatoare-răcitoare; 10, 11, 12 — dozatoare; I — aer, II — alcool metilic, III — soluție de aldehydă formică 40%, IV și V — gaze necondensabile.

În scop informativ, în figura 20 se prezintă schema simplificată a unei instalații continue de oxidare a alcoolului metilic la aldehydă formică. Alcoolul metilic este vaporizat, aerul încălzit în încălzitoarele (1) și (2), iar dozatorul (10) reglează raportul amestecului metanol: aer la 1,5/1 până la 2,3/1. Amestecul este introdus în reactorul tubular (3), în care se găsește catalizatorul, temperatura fiind menținută între 550—600°C. Pe la partea superioară a reactorului iese un amestec care conține metanol nereacționat, aldehydă formică, azot, hidrogen și alte gaze rezultate din reacțiile secundare. Amestecul nu mai conține oxigen. După ce este condensat (7) amestecul se introduce în coloana de distilare (4.) Pe la partea inferioară se obține o soluție apoasă care conține cca 40% aldehydă formică și 6—10% alcool metilic și care se întrebuințează ca atare.

Pe la partea superioară a coloanei se obține un nou amestec format din metanol (vapori), azot, hidrogen și alte gaze. După condensare (8) metanolul este parțial refluxat, iar restul recirculat. Metanolul nereacționat, împreună cu celelalte gaze, se introduce în coloana de spălare cu apă (5) și apoi în coloana de distilare (6). Ultimele cantități de metanol recuperat sînt de asemenea recirculate.

Aldehyda formică are numeroase întrebuințări: în industria rășinilor sintetice (din fenol și aldehydă formică se obține bachelita, din uree și aldehydă formică se obțin aminoplaste, din caseină și aldehydă formică se obține galatita), în industria coloranților, a medicamentelor, în tăbăcărie, la conservarea preparatelor anatomice sau ca dezinfectant.

Activitate experimentală

Oxidarea etenei

Într-o eprubetă se introduc 5 ml de soluție apoasă de carbonat de sodiu 5% și 5 ml soluție apoasă de permanganat de potasiu 0,5%. În amestecul celor două soluții se barbotează, cu un tub de aducțiune ce pătrunde pînă la baza eprubetei, etenă obținută

separat prin deshidratarea alcoolului etilic. Ca urmare a reacției ce are loc, culoarea violetă a soluției de permanganat de potasiu dispăre și se formează un precipitat afinat, de culoare brună, de dioxid de mangan hidratat.

Oxidarea toluenului

Într-un balon cu fundul rotund, de 250 ml capacitate, prevăzut cu refrigerent ascendent se dizolvă 5 g permanganat de potasiu în 100 ml apă. Se adaugă apoi 5 g toluen și se încălzește amestecul la fierbere; după cca 20 minute se mai adaugă (prin refrigerent), în porțiuni mici, 3 g permanganat de potasiu și se mai fierbe încă 10—15 minute. Dacă amestecul de reacție este încă intens colorat (exces de permanganat de potasiu) se adaugă prin refrigerent cîteva picături de alcool etilic pînă la decolorarea totală a soluției. Se întrerupe fierberea, se răcește și precipitatul brun de dioxid de mangan hidratat este filtrat prin hîrtie de filtru. Soluția limpede obținută se evaporă pînă la un volum total de cca 20 ml, după care se acidulează cu 5 ml acid clorhidric concentrat. Prin răcire se formează o fază solidă, frumos cristalizată de acid benzoic care se separă prin filtrare. Pentru purificare se poate recrystaliza din apă. Punct de topire: 121°C.

Oxidarea alcoolului etilic

Într-o eprubetă prevăzută cu un dop prin care trece un tub de evacuare se introduc 0,5 g dicromat de potasiu, 2 ml acid sulfuric și 2 ml alcool etilic. Prin agitare se observă o schimbare a culorii amestecului de reacție și o autoîncălzire. Se fixează eprubeta într-o clemă a unui stativ, în poziție înclinată și tubul său de evacuare este introdus pînă la baza unei alte eprubete ce conține 2—3 ml apă rece. Această eprubetă de colectare este cufundată într-un păhărel cu apă rece.

Se încălzește apoi amestecul de reacție, cu flacăra unui bec de gaz în așa fel încît să se evite șocurile de fierbere. În cîteva minute volumul lichidului din eprubeta de colectare crește aproape la dublu; se desface aparatul și se oprește încălzirea. Soluția obținută are un miros puternic de aldehydă acetică; dacă încălzirea a fost prea rapidă se formează și mici cantități de acid acetic al cărui miros este predominant față de cel al aldehydei. Cu soluția astfel obținută se pot verifica unele din proprietățile chimice ale aldehydelor alifactice.

Exerciții și probleme

1. Anhidrida ftalică se poate obține prin oxidarea naftalinei sau a ortoxilenului:
 - a) Se oxidează naftalină și ortoxilen cu același volum de aer. Să se calculeze raportul dintre masele de naftalină și o-xilen luate în lucru.
 - b) Considerînd că se iau în lucru mase egale de naftalină și o-xilen să se afle raportul dintre volumele de aer folosit la oxidare.

2. Obținerea aldehydei formice se face prin oxidarea alcoolului metilic avînd loc în paralel două reacții: dehidrogenare și oxidare. În urma reacțiilor rezultă un amestec gazos în care se află 25%, în moli, hidrogen, restul CH_2O și alcool netransformat. Știînd că raportul dintre numărul de moli de alcool oxidați și numărul total de moli luați în lucru este de 0,5, se cere:

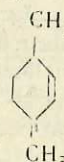
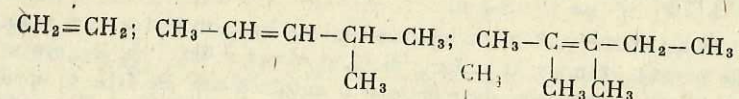
- a) Procentul molar de alcool metilic netransformat.
 b) Masa de aldehydă formică rezultată din 768 kg alcool metilic.
 c) Volumul, în condiții normale, de H_2 rezultat la prelucrarea celor 768 kg alcool metilic.

3. Trei substanțe izomere A, B, C au formula moleculară C_4H_7Br .

Să se precizeze structura fiecăreia din ele știind că:

- Compușii B și C prezintă izomerie geometrică $E-Z$.
- Prin tratare cu magneziu, urmată de hidroliză, se obțin alchenele A', B' și C'. Alchenele A' și B' sînt identice și nu prezintă izomerie geometrică; alchena C' prezintă izomeri $E-Z$.
- Hidrogenarea celor trei alchene A', B' și C' conduce la n -butan.
- Compușii A, B și C sînt supuși oxidării cu permanganat de potasiu în mediu slab bazic rezultînd compușii A'', B'' și C''. Prin hidroliza acestora rezultă corespunzător: din A—1,2,4-trihidroxibutan, din B— α -hidroxibutiraldehydă și din C—1,2,3-trihidroxibutan.
- Dacă substanțele A, B, C sînt supuse întîi hidrolizei și apoi oxidării cu permanganat de potasiu în mediu slab bazic, din A și respectiv C rezultă aceeași compus ca în cazul precedent, dar din B se obține acid butiric.

4. Care sînt produșii de oxidare cu permanganat de potasiu în mediu acid ai compușilor următori:

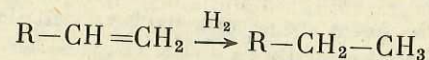


5. Acidul succinic, $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$, se poate obține prin oxidarea a cinci compuși diferiți. Indicați structura acestora.

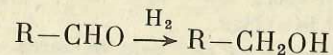
5.10. REACȚIA DE HIDROGENARE - REDUCERE

Hidrogenarea și reducerea sînt procese chimice de introducere a hidrogenului într-o moleculă organică ce posedă una sau mai multe legături multiple. Cele două procese sînt reacții chimice prin care:

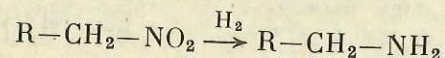
- se mărește conținutul de hidrogen al unei molecule,



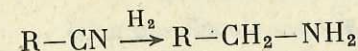
- se micșorează conținutul de oxigen al unei molecule,



- se elimină total oxigenul dintr-o moleculă,



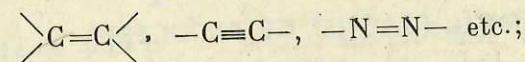
— se schimbă natura unei funcțiuni, în sensul scăderii valenței.



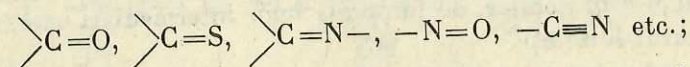
În general, în asemenea reacții se conservă scheletul de atomi de carbon, pentru că procesele respective decurg prin intermediul desfacerii unor legături π , omogene sau eterogene, din moleculele respective.

Dată fiind diversitatea de aspecte pe care le comportă aceste procese, pentru o oarecare sistematizare, ele pot fi clasificate și definite astfel:

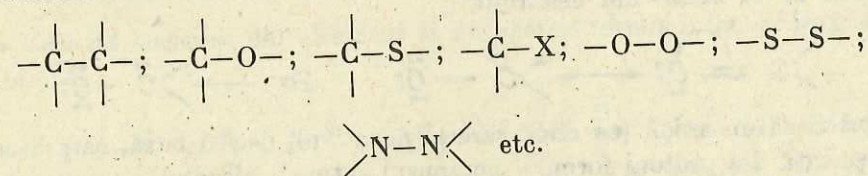
— *reacții de hidrogenare* — reacții de desfaceră, cu ajutorul hidrogenului, a dubletelor electronice π din legături multiple omogene, de tipul



— *reacții de reducere* — reacții de desfaceră, cu ajutorul hidrogenului, a dubletelor electronice π din legături multiple eterogene, de tipul:



— *reacții de hidrogenoliză* — reacții de desfaceră, cu ajutorul hidrogenului, a dubletelor electronice σ din legături simple omogene sau eterogene, de tipul:



Reacțiile de hidrogenare sînt caracteristice hidrocarburilor ce conțin în molecula lor legături multiple: alchene, alchine, arene etc. Procesele decurg catalitic, iar reactantul este hidrogenul molecular. Ca sisteme catalitice se folosesc: metale fin divizate (Ni, Pt, Pd), metale puternic reducătoare (sodiu sau potasiu în amoniac lichid) etc.

Condițiile în care se desfășoară reacția de hidrogenare pot fi foarte diverse: la presiune normală și temperatură obișnuită sau la o slabă încălzire ($50-70^\circ C$), la presiune ridicată ($200-300 \text{ atm}$) și temperaturi mari ($400-500^\circ C$), la presiune scăzută (sub o atmosferă) și temperaturi medii etc.

Reacțiile de reducere sînt mult mai răspîndite și mai importante din punct de vedere practic. Aceste reacții pot decurge în condiții catalitice asemănătoare reacțiilor de hidrogenare sau, cel mai adesea, în prezența unor sisteme reducătoare alcătuite din donori de electroni și donori de protoni.

Ca donori de electroni sînt folosite fie metale cu o reactivitate chimică convenabilă (sodiu, potasiu, zinc, staniu, aluminiu etc.), fie săruri ale unor metale tranziționale în trepte inferioare de oxidare; ca donori de protoni sînt folosiți acizi minerali, acizi carboxilici, alcooli, apă etc.

Dintre diferitele sisteme reducătoare folosite curent în sinteza organică se pot cita următoarele:

- metale alcaline și alcooli inferiori,
- amalgam de sodiu și apă, alcooli sau acizi,
- zinc, staniu, fier sau aluminiu și acizi minerali,
- zinc și apă sau hidroxid de sodiu,
- săruri de metale tranzitionale și acizi minerali ($\text{TiCl}_3 + \text{HCl}$, $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrCl}_3 + \text{HCl}$ etc.).

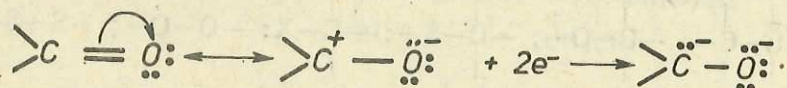
De asemenea, sînt practicate și reducerile electrolitice, în medii de acizi tari, de exemplu acid sulfuric.

5.10.1. MECANISMUL REACȚIEI DE REDUCERE

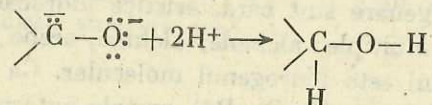
Folosirea sistemelor reducătoare amintite face ca reacțiile de reducere respective să decurgă ca aditii succesive, la legătura multiplă eterogenă, a electronilor și apoi a protonilor, cu formarea unor intermediari care, în anumite cazuri, au putut fi izolați.

Mecanismul reducerii grupării carbonil poate fi formulat astfel:

— în mediu de reacție dubla legătură se polarizează și atomul său de carbon acceptă de la metal doi electroni:



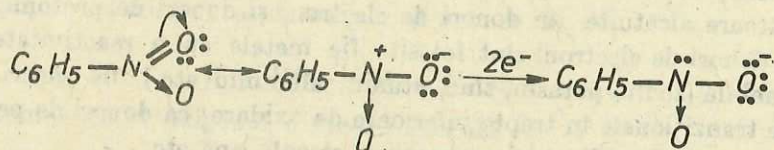
Se formează un anion (cu două sarcini negative), deci o bază, care acceptă cu ușurință doi protoni formînd compusul saturat, alcoolul:



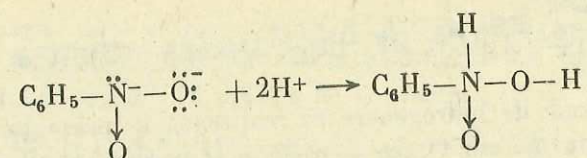
Pe această cale aldehydele sînt reduse la alcooli primari, iar cetonele la alcooli secundari.

Reducerea nitroderivaților la aminele corespunzătoare, proces practicat industrial mai ales pentru derivații aromatici, trece prin cîteva stadii intermediare ai căror produși pot fi izolați. De exemplu, pentru reducerea nitrobenzenului la anilină se poate formula următorul mecanism de reacție:

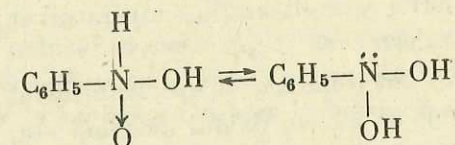
— dubla legătură azot-oxigen se polarizează și permite atomului de azot să accepte de la metal doi electroni:



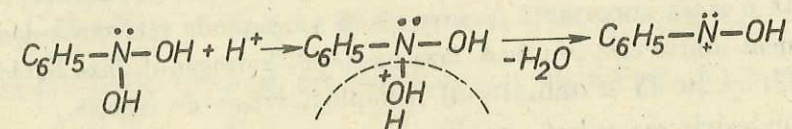
— anionul format acceptă doi protoni și trece în N-oxidul-fenilhidroxilaminei,



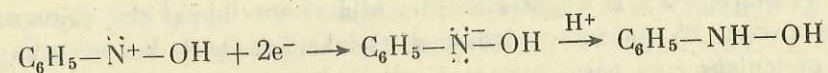
care se transformă în N,N-dihidroxianilină:



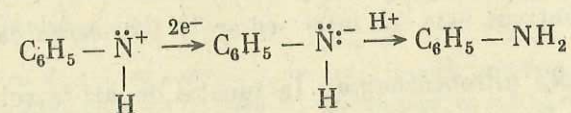
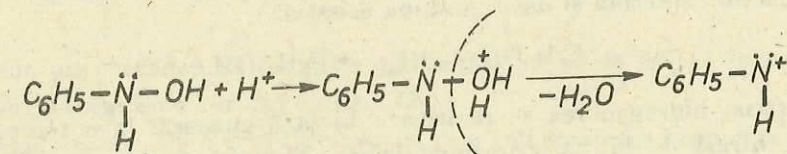
— prin acceptarea unui proton la una din grupările hidroxil, urmată de eliminarea unei molecule de apă, N,N-dihidroxianilina formează un ion amoniu,



care acceptă succesiv doi electroni și un proton formînd fenilhidroxilamina stabilă:



Procesul de reducere continuă în același mod pînă la formarea anilinei, adică:



În general, din cauza naturii eterogene a legăturilor multiple din substrat, reacțiile de reducere decurg cu mecanisme heterolitice, dar nu ca simple aditii nucleofile ci ca disproporționări electronice compensate succesiv de protonii și electronii sistemului reducător.

5.10.2. APLICAȚII ALE REACȚIILOR DE HIDROGENARE-REDUCERE

Toate procesele de hidrogenare se realizează în prezența catalizatorilor, pentru că aceștia măresc viteza de reacție și permit scăderea temperaturii.

Viteza de reacție fiind condiționată și de structura moleculară a substanței hidrogenate, hidrogenările se realizează la temperaturi și presiuni care acoperă un domeniu larg de valori.

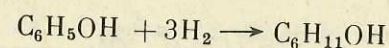
Catalizatorii folosiți pot fi metale: în special nichelul, cuprul, platina etc.; oxizi de metale: oxidul de cupru, oxidul de crom etc; sau săruri: cromiți, cromati etc. O atenție deosebită trebuie acordată impurităților din materiile prime, care pot constitui otrăvuri pentru catalizatori.

În cazul hidrogenărilor în fază lichidă, cu catalizator în suspensie, agitarea prezintă o mare importanță, pentru că de ea depinde realizarea contactului permanent dintre cele trei faze (faza gazoasă—hidrogenul, faza lichidă—substratul, faza solidă—catalizatorul) și implicit viteza de reacție.

În industrie reactoarele de hidrogenare sînt prevăzute cu unul sau două sisteme de recirculare forțată a suspensiei lichid-catalizator și a hidrogenului.

Pentru că hidrogenul se dizolvă în anumite metale, printre care și fierul și pentru că dintre toate gazele el are cea mai mare viteză de difuziune, instalațiile de hidrogenare se construiesc din oțeluri speciale și sînt prevăzute cu sisteme speciale de etanșare, evitîndu-se astfel scăpările de hidrogen, care sînt foarte periculoase (cu aerul formează amestecuri explozive, în limite foarte largi 4—75%).

5.10.2.1. Hidrogenarea fenolului. Hidrogenarea fenolului la ciclohexanol este o reacție exotermă și decurge după ecuația:



Industrial hidrogenarea se realizează în fază gazoasă, la o temperatură cuprinsă între 130—170°C, o presiune de cca 20 atm și în prezența unui mare exces de hidrogen.

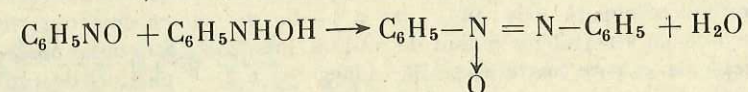
Drept catalizator se folosește nichelul-Raney.

Ciclohexanolul obținut este un intermediar la fabricarea caprolactamei.

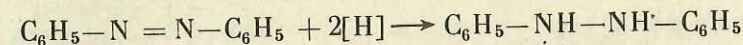
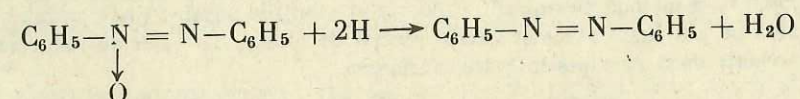
5.10.2.2. Reducerea nitrobenzenului. În funcție de pH-ul soluției în care are loc reducerea, se formează diferite substanțe. Astfel, prin reducerea nitrobenzenului cu hidrogen în stare născîndă, obținut de exemplu din acid clorhidric și fier, deci în mediu acid, se obține anilina.

Reducerea în mediu neutru, de exemplu cu zinc și clorură de amoniu, conduce la fenilhidroxilamină, produsul intermediar — nitrozobenzenul — nefiind izolabil în acest caz.

În mediu bazic, dacă se lucrează cu reducători slabi, se obține azoxibenzenul. Acesta rezultă din reacția nitrozobenzenului cu fenilhidroxilamina, intermediari stabili formați în reacția de reducere.



În prezența unor reducători mai energici, dar tot în mediu alcalin (de exemplu zinc și hidroxid de sodiu), se formează hidrazobenzenul, ca urmare a reducerii azoxibenzenului la azobenzen și apoi la hidrazobenzen:



Dintre toți acești compuși, cea mai mare importanță practică o prezintă anilina.

Pentru fabricarea industrială a anilinei se folosesc de obicei procedee discontinue.

Reducerea nitrobenzenului se face cu fier și acid clorhidric. Practic, în reactorul de reducere se introduce o soluție de acid clorhidric, 10—15% din cantitatea de fier necesară și la sfîrșit nitrobenzenul. Apoi, în timp de cîteva ore, se introduce și restul de fier. Reactorul trebuie să fie prevăzut cu un bun sistem de agitare și cu un condensator, care să asigure condensarea vaporilor formați. Temperatura trebuie menținută la 75—80°C. Separarea anilinei din masa de reacție și purificarea ei se realizează prin mai multe variante, ca de exemplu: antrenarea cu vapori de apă, sifonarea sau filtrarea, urmate de distilare.

Într-un alt procedeu, în loc de o soluție de acid clorhidric se folosește, ca reducător, o soluție de clorură de fier (II).

Anilina este întrebuințată la fabricarea de coloranți, medicamente, acceleratori de vulcanizare etc.

Activitate experimentală

Reducerea nitrobenzenului

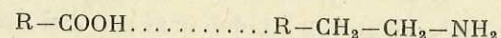
Într-un balon de 100 ml capacitate, cu fund rotund, prevăzut cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de sticlă de circa 30 cm lungime, se introduc 10 g pilitură de fier, 4 ml apă și 1 ml acid clorhidric concentrat. Se încălzește la flacăra unui bec de gaz, la fierbere, 1—2 minute. Se observă degajarea hidrogenului. În această situație se introduce 1 ml nitrobenzen, se astupă balonul cu dopul prevăzut cu tubul de evacuare, se agită și apoi se încălzește pe baie de apă, care fierbe, 10—15 minute agitînd periodic. Se va observa că după introducerea nitrobenzenului formarea și degajarea bulelor de hidrogen încetează aproape complet. Se scoate balonul din baia de apă și se alcalinizează conținutul său prin adăugarea a 2—3 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 10%.

Conținutul balonului este supus distilării prin încălzire directă pe sită, colectând vaporii printr-un tub de aducțiune într-o eprubetă cufundată într-un pahar cu apă rece. Se colectează 3—4 ml de amestec apă-anilină, după care se oprește distilarea. Amestecul tulbure (emulsie) se separă prin adăugarea a 1—2 g de clorură de sodiu; după 1—2 minute se separă un strat uleios gălbui de anilină. Prezența acesteia se poate constata printr-o reacție de culoare foarte sensibilă; adăugarea a 1—2 picături de furfural produce o colorație roșie intensă și persistentă.

Exerciții și probleme

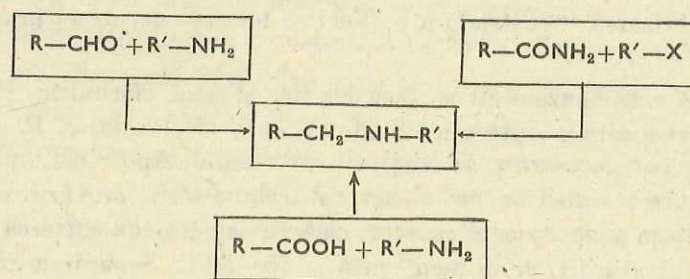
1. Propuneți o metodă de sinteză a alcoolului *n*-butilic pornind de la acetaldehidă și indicați dacă pe parcursul etapelor există reacții de hidrogenare sau de reducere.

2. Apreciați dacă este posibilă transformarea



În caz afirmativ indicați etapele necesare și precizați dacă printre acestea sînt și reacții de hidrogenare sau de reducere și care anume. Ce aprecieri se pot face despre transformarea inversă (o amină primară într-un acid carboxilic, cu un atom de carbon în minus).

3. Se consideră următoarea schemă:



Indicați fazele intermediare ale acestor reacții și precizați care din ele sînt procese de reducere sau de hidrogenare.

4. În care fază a procesului de fabricare a caprolactamei se folosește o reacție de hidrogenare? În ce condiții are loc această reacție?

5. 1 677,27 cm³ nitrobenzen cu $\rho = 1,1$ g/cm³ formează prin reducere substanța A care se supune diazotării în prezența acidului clorhidric obținindu-se o nouă substanță B, care reacționează cu apa la cald și conduce la substanța C (produs principal). Se cere:

- să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice și să se identifice substanțele A, B, C;
- masa de hidrogen consumată la reducere, știind că se folosește un exces de 5% față de masa teoretică necesară;
- masa de substanțe B, C, rezultate.

6

SCHEME DE CHIMIZARE A UNOR MATERII PRIME NATURALE

Chimizarea reprezintă ansamblul proceselor fizico-chimice sau chimice, realizate în cadrul unor procedee tehnologice, prin intermediul cărora o materie primă este transformată în produse utile, intermediare sau finite, cu o valoare ridicată.

Principalele materii prime naturale supuse chimizării sînt: petrolul, gazele naturale, cărbunii și lemnul.

Prin chimizare se realizează o valorificare superioară a acestor materii prime în comparație cu folosirea lor ca surse de energie.

De exemplu, în cazul prelucrării petrolului, luat ca stare de referință, indicele de creștere a valorii este aproximativ 5 pentru combustibili și lubrefianți, 20 pentru solvenți, 40—50 pentru detergenți, 80—100 pentru masele plastice, 120—150 pentru elastomeri și 500—800 pentru fibrele sintetice. Rezultă evident, că, cu cît gradul de prelucrare a materiei prime este mai mare, cu atît și posibilitățile de valorificare cresc.

Prin chimizarea acestor materii prime naturale s-au constituit noi ramuri ale științei și industriei denumite *carbochimie*, în cazul prelucrării cărbunilor de pămînt, și *petrochimie* în cazul prelucrării petrolului și gazelor naturale.

Carbochimia și, în special, petrochimia au generat o adevărată revoluție tehnică, însoțită de consecințe economice deosebite, pentru că, pe de o parte produsele sintetice obținute: mase plastice, fire și fibre, elastomeri, coloranți etc. s-au dovedit a fi înlocuitori remarcabili ai produselor naturale, în multe cazuri avînd calități superioare acestora, iar pe de altă parte pentru că prețul lor de cost este, de regulă, inferior prețului produselor naturale înlocuite.

Pentru țara noastră care dispune de valoroase zăcămintele de cărbuni, petrol și gaze naturale, chimizarea acestora prezintă o mare importanță economică.

Gazul metan românesc, cel mai pur gaz metan din lume (conține 99,7% metan), este chimizat de mult timp. Prima instalație de negru de fum din Europa, a doua instalație industrială de amoniac, pe plan mondial, s-au realizat în țara noastră, folosind ca materie primă metanul.

Petrolul românesc se caracterizează printr-un conținut mare de hidrocarburi aromatice, deficitare pe plan mondial, dar deosebit de valoroase pentru tehnologiile de chimizare.

Din aceste motive, dezvoltarea industriei noastre chimice are în vedere aplicarea prioritară a proceselor tehnologice bazate pe chimizarea resurselor naturale de hidrocarburi.

Se preconizează ca în viitor cărbunii să fie utilizați cu precădere în scopuri energetice, iar petrolul și gazele naturale să se folosească preferențial pentru chimizare, realizându-se astfel o valorificare superioară intensivă a acestei bogății a țării noastre.

6.1. CHIMIZAREA METANULUI

Sub denumirea de gaz metan se înțeleg în general gazele naturale, în care metanul se găsește într-un procent de 70—99%, alături de etan, propan, butan, azot, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, heliu și argon.

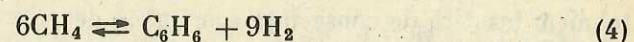
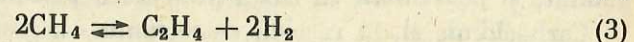
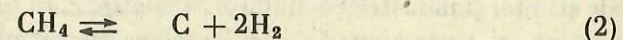
Zăcămintele de gaze naturale pot însoți sau nu zăcămintele de petrol sau cărbune.

În țara noastră se găsesc importante zăcămintele de gaz metan situate în zonele: Copșa Mică, Sărmășel, Bazna, Deleni etc., caracteristica acestor zăcămintele fiind înalta puritate a lor (peste 99% metan).

Principalele căi de chimizare a metanului sînt prezentate în figura 21.

Importanța fiecăreia din aceste căi depinde de natură și de utilizările produsului rezultat.

a) *Descompunerea termică* a metanului este un proces complex, în care se produc mai multe reacții reversibile și paralele.



Reacția (1) din care se formează acetilena are loc cu viteze foarte mari între 1300°C și 1400°C, dar între 1300°C și 1500°C se produce, cu viteze mai mici, și reacția (5) de descompunere a acetilenei. Reacția (2) de descompunere a metanului în carbon și hidrogen începe la o temperatură de 600°C—700°C și este aproape totală la 1300°C. La 700°C începe și reacția (3), concentrația în etenă atingînd un maxim la 1100°C. În sfîrșit reacția (4) se desfășoară cu o viteză relativ mare, în sensul formării benzenului, la o temperatură de 1200°C.

Din analiza acestor date rezultă că pentru realizarea unei conversii cît mai mari în acetilenă trebuie să se lucreze la o temperatură cuprinsă între 1300°C și 1450°C, într-un timp cît mai mic, cca 0,01 s, pentru a evita descompunerea acetilenei (conform ecuației (5)) și sub o presiune scăzută pentru a deplasa spre dreapta echilibrul reacției (1) din care rezultă un volum dublu de gaze. Imediat după reacție gazele trebuie răcite brusc, la cca 200°C, pentru a împiedica producerea reacțiilor (2), (3), (4) și (5) care au loc la temperaturi de peste 600°C.

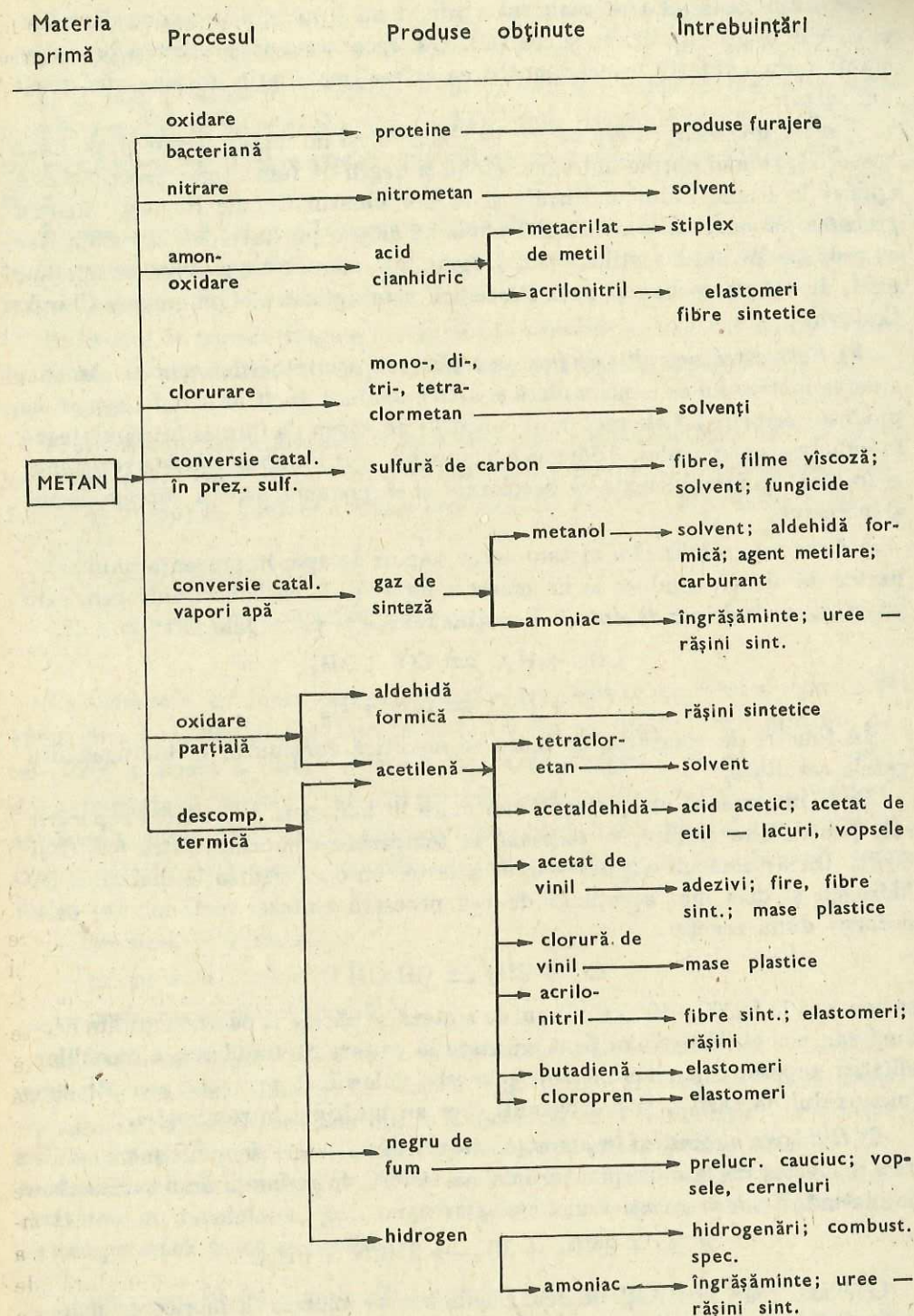


Fig. 21. Principalele căi de chimizare a metanului.

Piroliza metanului se realizează prin două tipuri de procedee continue: procedeul în care încălzirea la cca 1400°C se face cu un arc electric și procedeul numit termooxidativ în care încălzirea se realizează prin arderea unei părți din metan.

Pentru *procedeul cu arc electric* se poate folosi un metan impur și, pe lângă acetilenă, se mai obține hidrogen, etenă și negru de fum. Acest procedeu este aplicat la Uzina Chimică Rîșnov și la Combinatul Chimic Borzești. Pentru *procedeul termooxidativ* metanul trebuie să aibă o puritate de peste 95%, iar ca produse, pe lângă acetilenă și hidrogen, mai rezultă din arderea metanului: oxid, dioxid de carbon și apă. Procedeul este aplicat la Combinatul Chimic Craiova.

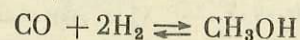
b) *Fabricarea negrului de fum* se realizează prin procedee speciale, în care arderea metanului este incompletă și astfel condusă, încît negrul de fum să fie produsul principal. Cele mai mari cantități de negru de fum se întrebuintează în industria cauciucului. Adăugat cauciucului brut îi îmbunătățește rezistența la frecare. Se mai folosește ca decolorant și ca pigment pentru vopsele, lacuri și cerneluri.

c) *Conversia catalitică* a metanului cu vapori de apă, în prezența unui catalizator de nichel, conduce la un amestec de oxid de carbon și hidrogen, care poartă numele de *gaz de sinteză*. Ecuațiile reacțiilor principale sînt:



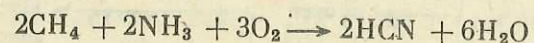
În funcție de condițiile de lucru se modifică conținutul în hidrogen din gazele rezultate.

Dacă interesează un conținut mai mare în hidrogen, în vederea separării sale pentru alte sinteze, se lucrează la temperaturi cuprinse între 650°C și 800°C. Dacă urmărim obținerea unui amestec cu o concentrație mai mică de hidrogen și deci mai apropiată de cea necesară sintezei metanolului, care decurge după reacția:



se lucrează la 900°C—1000°C. Gazul de sinteză se obține și pe alte căi: din cărbuni sau petrol. Este valorificat ca atare la sinteza metanolului, a alcoolilor alifatici superiori, a amoniacului, sau este valorificat prin componenții săi (monoxidul de carbon și hidrogenul) care au multiple întrebuintări.

d) *Oxidarea metanului în prezența amoniacului*, proces denumit și *amonoxidare* se efectuează la o temperatură de cca 1000°C, în prezența unui catalizator de platină. Ecuația reacției globale este:



Cele mai mari cantități de acid cianhidric se folosesc la fabricarea poli-metacrilatului de metil (stiplex) și a acrilonitrilului din care se obțin fibre sintetice și cauciuc sintetic.

Transformat în cianuri (de sodiu, potasiu) se întrebuintează în galvanotehnică și la prelucrarea unor minereuri.

e) O cale deosebit de interesantă de valorificare a metanului constă în *transformarea sa în proteine sintetice*, pe baza unui proces de fermentație realizat cu ajutorul microorganismelor de tipul levurilor, bacteriilor sau mușcăușorilor.

În prezent sînt aplicate la scară industrială mai multe procedee de biosinteză a proteinelor, care folosesc metan sau alte materii prime: motorină, *n*-parafine, metanol, etanol, zahăruri, amidon, celuloză.

Procedeul de transformare a metanului în proteine se bazează pe oxidarea biochimică a metanului, cu oxigenul din aer, în prezența unor săruri anorganice în soluție.

Proteinele obținute din metan au o compoziție asemănătoare cu a proteinelor din soia. Principalul avantaj al fabricării proteinelor sintetice constă în faptul că timpul de dublare a masei proteice este de 20—120 minute.

6.2. CHIMIZAREA PETROLULUI

Ca urmare a compoziției sale extrem de complexă petrolul nu poate fi supus direct chimizării. În timp ce metanul din zăcămintele are o puritate de 98—99% și poate fi direct chimizat, în cazul petrolului nu se poate vorbi de o puritate a acestuia, petrolul fiind un amestec complex de hidrocarburi solide și gazoase dizolvate în hidrocarburi lichide. Din această cauză prelucrarea petrolului în scopul valorificării sale superioare, se face în trei etape distincte:

- prelucrarea primară,
- prelucrarea secundară,
- prelucrarea petrochimică.

a) *Prelucrarea primară* constă în aplicarea unor metode fizice (distilări, extracții, cristalizări etc.) și furnizează în principal carburanți și lubrefianți. Pe această cale se separă mai multe amestecuri cu o compoziție mai simplă, numite fracțiuni petroliere (benzină, petrol lampant, motorină, păcură). Ele se deosebesc prin numărul de atomi de carbon ai hidrocarburilor care le alcătuiesc și, bineînțeles, prin proprietățile lor, ca de exemplu, intervalul de temperatură în care distilă.

O imagine globală a prelucrării primare a țițeiului, cu indicarea principalelor procese fizice ce au loc în această etapă, este redată de schema din figura 22.

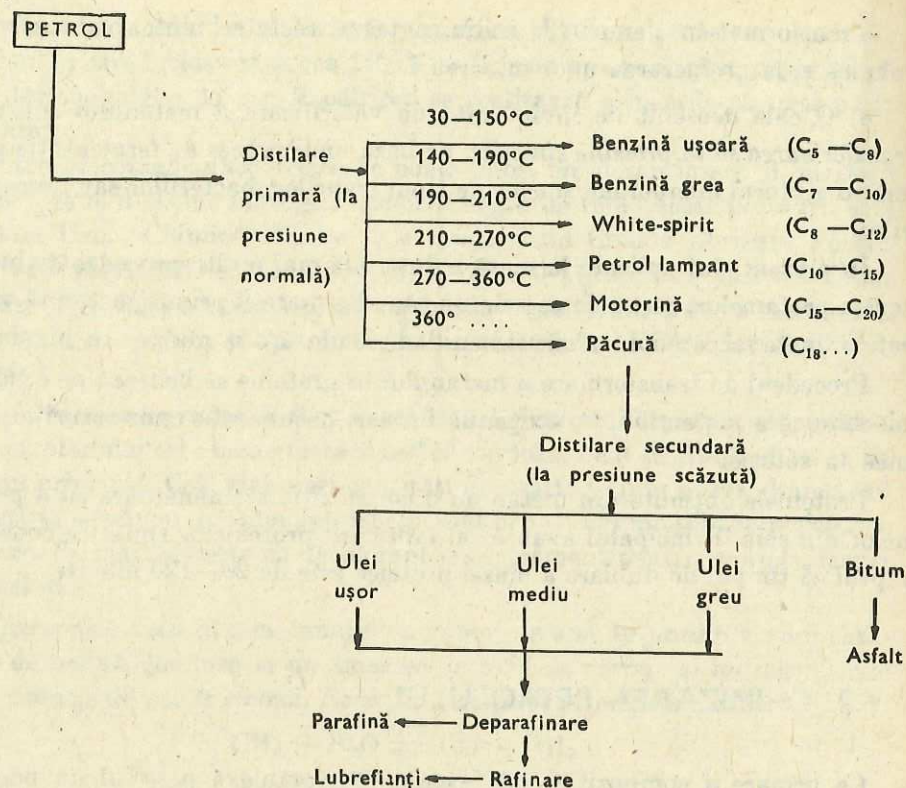


Fig. 22. Schema prelucrării primare a țițeiului

Acest tip de prelucrare a țițeiului nu poate fi evitat din două motive:

- nevoia permanentă și mereu în creștere de carburanți, deși această cale de valorificare este mai puțin rentabilă;
- nevoia izolării unor amestecuri simple, eventual termeni puri (hidrocarburi pure), impusă de condițiile de prelucrare petrochimică.

b) **Prelucrarea secundară** constă în aplicarea unor metode fizico-chimice de transformare a fracțiunilor rezultate la distilarea primară din cadrul etapei anterioare. Produsele prelucrării secundare sînt termeni aproape puri de tipul arenelor (benzen, toluen, xileni) și alchenelor inferioare (etenă, propenă, butene) obținuți alături de cantități suplimentare de benzină și cocs petrolier. Procesele care stau la baza acestei prelucrări sînt: reformarea catalitică, cracarea catalitică, cracarea termică, piroliza, izomerizarea catalitică etc.

Reformarea catalitică (platformarea sau aromatizarea catalitică) reprezintă procesul de dehidrogenare a cicloalcanilor, de dehidrogenare și ciclizare a alcanilor, de izomerizare a *n*-alcanilor sau de dehidroizomerizare a alchil-ciclopentanilor, cu formare de hidrocarburi aromatice mononucleare (benzen și omologi).

Materia primă folosită la reformare o constituie fracțiunile de benzină, cărora li se mărește cifra octanică pe această cale.

Procesul se realizează la presiuni de 15—30 atm și temperaturi de 500°C, în prezența unui catalizator de platină pe suport de alumină (conținut de platină 0,3—0,6%).

Cracarea catalitică reprezintă procesul de rupere a unor legături simple, de tip $-C-C-$, din hidrocarburile conținute în fracțiunile petroliere grele,

sub acțiunea căldurii în prezența catalizatorilor. Catalizatorii folosiți sînt alumosilicați sintetici amorfii sau cristalini (site moleculare). Catalizatorii sintetici conțin 5—15% Al_2O_3 și restul SiO_2 . Ei au un ciclu de funcționare de 10—15 minute după care trebuie regenerați (cu aer cald sau vapori de apă). Materia primă introdusă în acest proces este motorina din care rezultă benzine cu cifră octanică ridicată (C.O. = 80—86) și un amestec de gaze alcătuit din alchene inferioare.

Cracarea catalitică a motorinei se desfășoară la 480—500°C, la presiune de 1—2,5 atmosfere cu catalizator în strat fluidizat.

Cracarea termică reprezintă, ca și cracarea catalitică, tot un proces de rupere a unor legături simple de tip $-C-C-$ din alcanii și izoalcanii superiori conținuți în fracțiunile grele petroliere sub acțiunea căldurii și sub presiune.

Sub acțiunea căldurii, moleculele din amestec se activează pînă la valoarea energiei de legătură $-C-C-$ ce urmează a se rupe; valoarea acestei energii depinde de natura celor doi atomi de carbon și ea crește în ordinea:

$$C_{\text{terțiar}} < C_{\text{secundar}} < C_{\text{primar}}$$

Rolul presiunii este de a favoriza randamentul în produse lichide. Din punct de vedere al condițiilor de lucru se cunosc mai multe variante de cracare, și anume:

- în fază de vapori la 600—640°C și 0,5—2 atmosfere,
- în fază lichidă la 460—540°C și 15—35 atmosfere,
- selectivă, la 350—520°C și 25—50 atmosfere,
- cu reformare la 550—600°C și 40—60 atmosfere.

În prezent dintre cele patru variante se practică aproape exclusiv cracarea termică selectivă al cărei randament în benzină este optim. Produsele rezultate la cracarea termică sînt: gaze (amestec de alcani și alchene inferioare $-C_2-C_4-$, numite gaze de rafinărie sau gaze de cracare), benzină de cracare (C.O. = 64—68) și cocs petrolier.

O imagine a principalelor metode de prelucrare secundară a fracțiunilor petroliere poate fi urmărită pe schema din figura 23.

c) **Prelucrarea petrochimică** este etapa cea mai complexă și se realizează prin procese chimice ca, de exemplu: alchilări, oxidări, hidrolize, adiții, condensări, polimerizări etc.

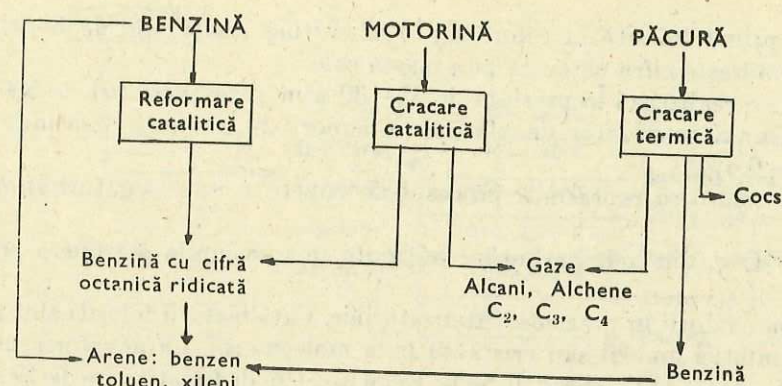


Fig. 23. Schema prelucrării secundare a petrolului.

Condițiile de lucru sînt specifice fiecărui proces și depind de tipul de reacție care are loc, precum și de reactanții care participă.

Căile de prelucrare petrochimică sînt foarte numeroase și numărul lor este în continuă creștere.

Principalele materii prime le constituie gazele de rafinărie, care provin din procesele de prelucrare primară a petrolului (gaze de stabilizare a benzinelor) și din procesele de prelucrare secundară (gaze de cracare, gaze de piroliză etc.). Gazele de rafinărie conțin hidrocarburi cu 1 pînă la 5 atomi de carbon în moleculă și sînt prelucrate pe fracțiuni.

Pentru exemplificare, în schemele din figurile 24, 25, 26 sînt prezentate principalele căi de chimizare ale acestor fracțiuni.

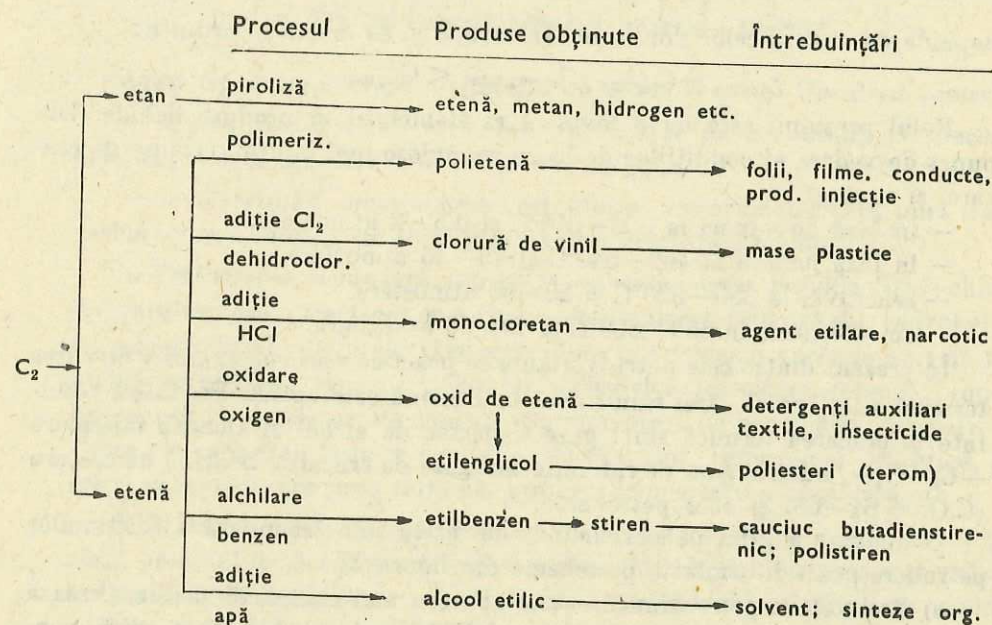


Fig. 24. Principalele căi de chimizare a fracției C_2 .

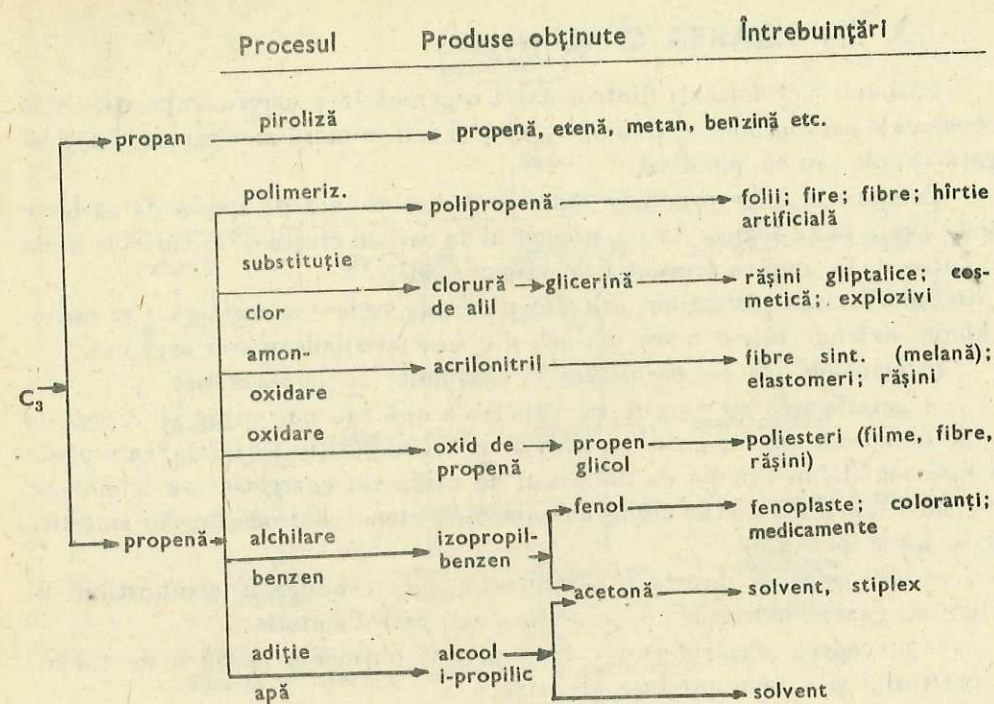


Fig. 25. Principalele căi de chimizare a fracției C_3 .

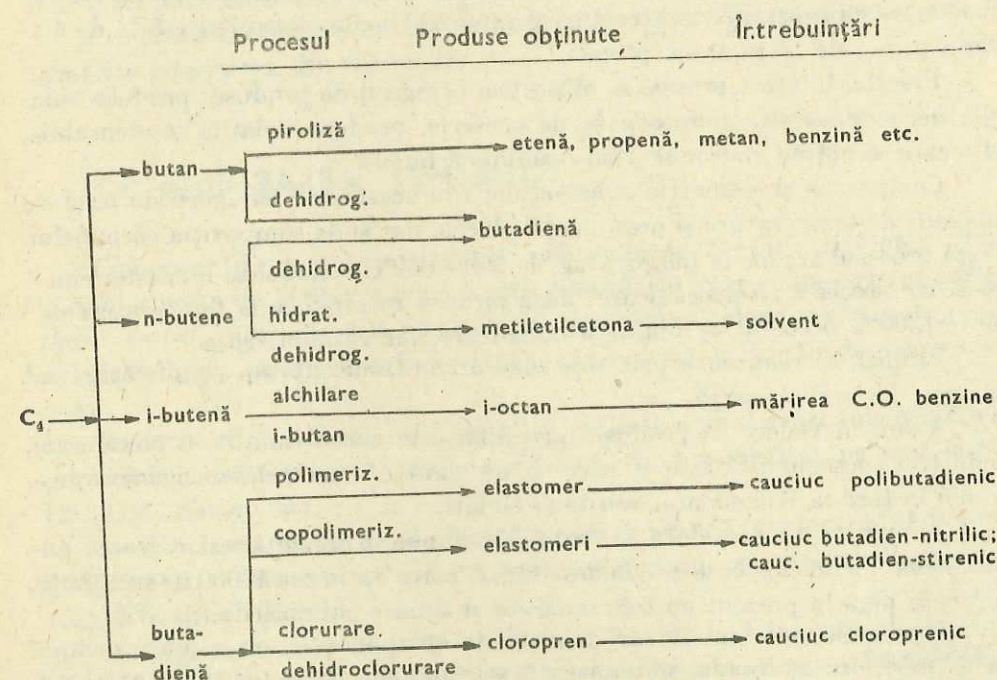


Fig. 26. Principalele căi de chimizare a fracției C_4 .

6.3. CHIMIZAREA CĂRBUNILOR

Cărbunii sînt formați dintr-o masă organică în a cărei compoziție intră elementele carbon, hidrogen, oxigen, azot și sulf, o masă anorganică și apă legată chimic sau ca umiditate.

Compoziția și proprietățile masei organice depind de specia de cărbune și de vîrsta sa geologică. Astfel, procentul de carbon crește de la turbă la huilă și antracit, în timp ce procentul de oxigen scade.

Valorificarea cărbunilor, atît din punct de vedere energetic cît și carbochimic, depinde într-o mare măsură de caracteristicile masei organice.

Principalele căi de prelucrare a cărbunilor se bazează pe:

- gazeificarea cu oxigen, cu vapori de apă sau cu oxigen și vapori de apă, din care se obține gazul de sinteză cu o compoziție variabilă, care poate fi însă reglată în funcție de domeniul de utilizare: energetic sau tehnologic (în cazul fabricării metanolului, amoniacului, etenei, hidrocarburilor sintetice și a altor produse);

- hidrogenarea directă sau indirectă, care conduce la combustibili lichizi sau gazeși, hidrocarburi aromatice sau petrol sintetic;

- procedeele electrotermice, care permit obținerea carburii de calciu, a grafitului și a unor produse abrazive;

- piroliza distructivă, în absența aerului, numită și distilare uscată.

Piroliza cărbunilor în absența aerului este un proces complex în care au loc reacții de rupere și de formare a legăturilor chimice, care conduc la un număr mare de substanțe cu structuri și proprietăți complet diferite față de materia primă de la care s-a plecat.

Practic, în acest proces, se obțin trei categorii de produse: produse volatile necondensabile, numite gaze de cocserie, produse volatile condensabile, din care se obține gudronul și un reziduu cărbunos.

Compoziția și proporția substanțelor din aceste trei categorii de produse depinde de temperatura și presiunea de lucru, dar și de compoziția cărbunelui. Dacă procesul are loc la temperaturi de 500—600°C reziduu se numește semi-cocs, iar procesul semicocsificare; dacă piroliza se produce la temperaturi de 900—1200°C procesul se numește cocsificare, iar reziduu cocs.

Piroliza se realizează prin procedee discontinue, durata cocsificării fiind de cca 11 ore pe șarjă.

Avînd în vedere că produsul principal este cocsul folosit în metalurgie, industria cocschimică este amplasată, de regulă, în centrele mari siderurgice, la noi în țară la Hunedoara, Reșița și Galați.

O importanță deosebită pentru carbochimie o prezintă valorificarea gudroanelor, lichide uleioase de culoare neagră, care conțin cca 10000 de substanțe, din care pînă în prezent au fost separate și supuse chimizării circa 350.

Separarea unor amestecuri înguste de componente, sau a unor componente puri, din gudroane, se realizează prin metode fizice (distilări, extracții, cristalizări etc.) și chimice, conform schemei de principiu din figura 27.

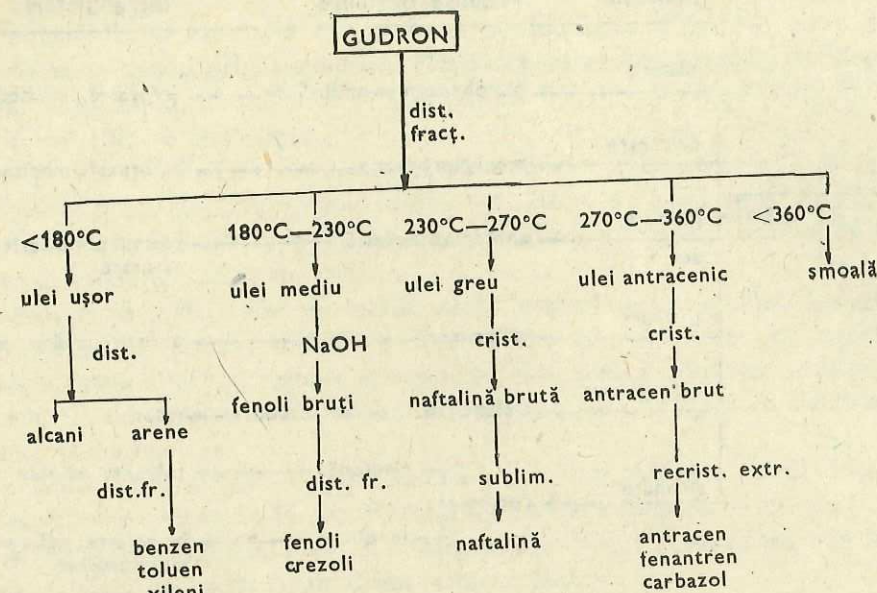


Fig. 27. Schema de prelucrare a gudroanelor de cocserie.

Chimizarea componentelor separați se realizează prin diferite tehnologii, obținîndu-se o gamă largă de produse, a căror valoare este de 100—800 ori mai mare față de a cărbunilor supuși pirolizei.

Principalele căi de chimizare a benzenului toluenului și xilenilor pot fi urmărite pe schema din figura 28.

6.4. CHIMIZAREA LEMNULUI

Componentii principali ai lemnului sînt: celuloza 50—60%, lignina 20-30% și hemiceluloza 6—25%. Pe lîngă acești compuși, în lemn se mai găsesc gume, rășini, ceruri, substanțe tanante, grăsimi, proteine, alcaloizi și săruri de potasiu și calciu, ale căror proporții variază în limite largi, în funcție de specia lemnosă.

Cu toate că prețul său este destul de ridicat, lemnul constituie o materie primă importantă pentru industria chimică, fiind valorificat pe mai multe căi, care constau în:

- Obținerea pastei de celuloză din care se fabrică: xantogenatul de celuloză respectiv mătasea artificială, acetatul precum și nitratul de celuloză pentru lacuri și filme.

- Obținerea unor derivați ai ligninei, folosiți la fabricarea de adezivi.

- Hidroliza părții celulozice la dizaharide folosite ca adaos la nutrețuri și la fabricarea alcoolului etilic.

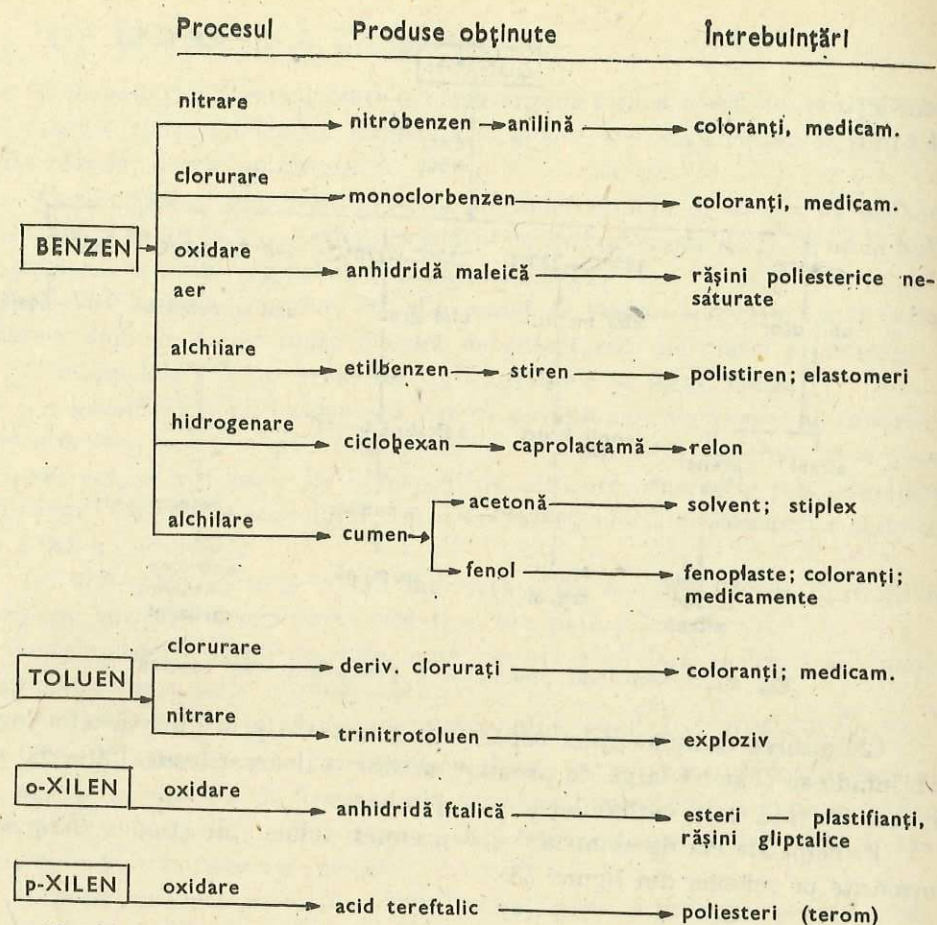


Fig. 28. Principalele căi de chimizare a benzenului, toluenului, xilenilor.

— Extracția coloranților, folosiți în vopsitorie; a tananților, folosiți la prelucrarea pielii și la fabricarea cernelurilor; a uleiurilor eterice, folosite ca substanțe odorante, a alcaloizilor, folosiți în industria medicamentelor etc.

— Descompunerea termică în absența aerului, numită și distilare uscată, procedeu industrial aplicat pe scară largă datorită varietății produselor care se obțin.

Distilarea uscată se realizează prin mai multe variante de procedee, discontinuă sau continuă, la temperaturi de cca 400°C.

Se obțin produse gazoase, lichide (acidul pirolignos) și solide (cărbunele de lemn) a căror compoziție variază în limite largi, ce depind de condițiile de lucru și de specia lemnoasă supusă carbonizării.

Compoziția medie a gazelor este următoarea: 45—55% dioxid de carbon; 28—35% monoxid de carbon, 3,5—10% metan, 1—5% hidrogen, 2% etan.

Gazele fiind combustibile se folosesc la încălzirea retortelor în care are loc distilarea uscată a lemnului, la încălzirea cazanelor cu abur sau a altor instalații.

Produsul lichid este alcătuit din acid pirolignos și gudroane, care se separă în mare parte prin decantare. După separarea lor, acidul pirolignos conține, de exemplu, circa 8—10% acid acetic, 3% fracțiune alcoolică, 7% gudroane solubile și 80% apă.

Fracțiunea alcoolică este formată din metanol 65—70%, acetonă 10—15%, acetat de metil 10—15%, formaldehidă 1—3%. Rezultă că din acidul pirolignos, prin metode adecvate, se obțin patru produse principale: acid acetic, metanol, acetonă și acetat de metil.

Valorificarea gudroanelor se realizează prin distilare fracționată. Fracțiunile rezultate se numesc uleiuri (ușoare, grele) și se folosesc ca agenți de flotație, uleiuri de impregnare a lemnului sau combustibili, iar reziduul, numit smoală de gudron de lemn, se întrebuințează ca liant pentru electrozi sau plăci izolante.

Produsul solid, numit cărbune de lemn sau mangal, este întrebuințat în metalurgie la fabricarea fontei și oțelurilor speciale (pentru că nu conține sulf), la fabricarea cărbunelui activ folosit ca decolorant și adsorbant, la fabricarea sulfurii de carbon sau drept combustibil.

PROBLEME RECAPITULATIVE

1. La analiza unei substanțe organice care conține C, H și Cl se obțin 61,6 g CO₂ și 28,7 g AgCl. Raportul între atomi C : H = 1 : 1. Să se determine formula substanței analizate. Să se scrie reacțiile chimice ce au loc prin tratarea substanței analizate cu magneziu apoi cu aldehydă formică și urmată de hidroliza produsului obținut și să se indice tipurile reacțiilor care au loc.

R. Clorura de benzil; alcool β-feniletilic.

2. Procedeul industrial de obținere a clorurii de metil din metan și clor folosește un raport molar 5 : 1 de metan : clor și decurge la o temperatură de 450° C. Știind că în urma reacției clorul folosit se consumă integral și că după separarea metanului nereacționat se obține un amestec gazos care conține în procente de volum: 48% CH₃Cl, 35% CH₂Cl₂, 14% CHCl₃, 3% CCl₄ se cere:

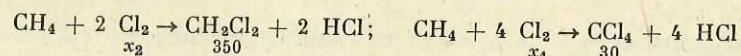
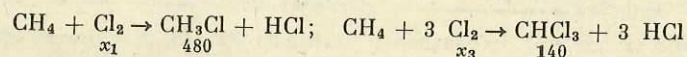
a) volumul, în condiții normale, din fiecare compus halogenat conținut în 2648,35 m³ amestec gazos (aflat la 450° C);

b) masa și volumul de clor, în condiții normale, consumat în reacție;

c) volumul de metan, în condiții normale, luat în lucru.

Rezolvare.

100 volume final	48 vol. CH ₃ Cl	Cei 2648,35 m ³
	35 vol. CH ₂ Cl ₂	
	14 vol. CHCl ₃	1000 m ³
	3 vol. CCl ₄	cond. normale
1000 m ³ final	480 m ³ CH ₃ Cl	x ₁ = 480 m ³ Cl ₂
	350 m ³ CH ₂ Cl ₂	x ₂ = 700 m ³ Cl ₂
	140 m ³ CHCl ₃	x ₃ = 420 m ³ Cl ₂
	30 m ³ CCl ₄	x ₄ = 120 m ³ Cl ₂



Total 1 720 m³ Cl₂ consumat (5 451,785 kg Cl₂). Raportul molar CH₄ : Cl = 5 : 1 deci vol. CH₄ necesar 1 720 · 5 = 8 600 m³.

3. Pentru obținerea nitrobenzenului se nitrează 260 litri benzen (densitate 0,9 g/cm³) cu un amestec nitrant care conține 32% HNO₃, 60% H₂SO₄ și 8% H₂O (HNO₃ se introduce în exces de 5% față de cantitatea necesară).

a) Prezentați mecanismul de nitrare al benzenului.

b) Calculați masa de nitrobenzen obținută.

c) Știind că s-a folosit HNO₃ de concentrație 98% ce concentrație procentuală a avut soluția de H₂SO₄ folosită pentru obținerea amestecului nitrant cu compoziția de mai sus? Care va fi compoziția procentuală a amestecului rezultat după îndepărtarea nitrobenzenului?

R. b) 369 kg; c) sol. H₂SO₄ 89%; 1,94% HNO₃, 76,7% H₂SO₄, 21,36% H₂O.

4. 62,4 kg dintr-o hidrocarbură aromatică se transformă într-un nitroderivat monosubstituit, folosindu-se 300 kg amestec nitrant în care acidul azotic și acidul sulfuric se găsesc în raportul molar 1 : 3. Dacă între masa de apă inițială și finală din sistem există raportul 1 : 2 să se stabilească:

a) concentrația soluției de acid sulfuric folosit la obținerea amestecului nitrant, dacă soluția de acid azotic a avut concentrația de 80%;

b) formula hidrocarbunii;

c) discutați mecanismul reacției de transformare a hidrocarbunii aromatice în nitroderivatul monosubstituit.

R. a) 99,2% H₂SO₄; b) C₆H₆.

5. La temperatura de 160° C are loc obținerea acidului benzensulfonic folosindu-se acid sulfuric de concentrație 92%. Se supun reacției de sulfonare 78 kg C₆H₆. Știind că numai 50% din cantitatea de C₆H₆ reacționează, calculați masa de acid benzensulfonic obținut.

R. 79 kg acid benzensulfonic.

6. Se obține fenol pornind de la 298,8 m³ propenă, măsurați la presiunea de 4 atm și temperatura de 100°C. Se cere:

a) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice;

b) volumul de oxigen necesar reacției (cond. normale);

c) masa de fenol obținută dacă propena reacționează integral;

d) volumul substanței obținute prin reducerea produsului secundar rezultat la fabricarea fenolului, cunoscând că densitatea lui este 0,85 g/cm³.

R. b) 874,8 m³ O₂; c) 3 671 kg C₆H₅OH; d) 2,75 m³ alc. izopropilic

7. Benzenul reacționează catalitic, prin reacția de alchilare de tip Friedel-Crafts, cu o alchenă formind compusul A, care prin dehidrogenare formează un compus B ce conține 91,52% carbon. Compusul B este folosit în industria polimerilor.

Identificați compușii A și B și calculați procentul de carbon conținut într-un amestec de A și B

a) care se află în raport de masă 1 : 2,

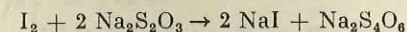
b) care se află în raport molar 1 : 2,

Prezentați mecanismul halogenării compușilor A, B la întuneric, în prezență de FeCl₃, ținând seama de efectele electronice.

R. A: izopropil benzen; B: α-metilstiren; a) 91,017%; b) 91,014%.

8. În practică, gradul de nesaturare al grăsimilor este caracterizat prin indicele de iod. Aceasta reprezintă numărul de grame de iod care se pot fixa la 100 g substanță grasă, datorită dublelor legături ale radicalului acid.

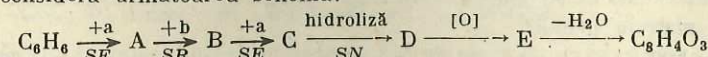
O probă avind masa de 10 g dintr-un ulei a fost tratată cu 19 g iod iar excesul de iod a fost titrat cu 500 cm³ sol. 0,1 N tiosulfat de sodiu, folosind ca indicator amidonul, pe baza ecuației:



Determinați indicele de iod al uleiului.

R. 126,55.

9. Se consideră următoarea schemă:



Știind că substanța D este un acid monocarboxilic aromatic care conține 23,53% oxigen se cere:

1) izomerii și structura substanței D;

2) identificați substanțele A, B, C, E, a, b și prezentați mecanismele reacțiilor din schemă.

R. 1) 4 acizi și 5 esteri;

acid o-metil benzoic 2) A: C₆H₅-CH₃; B: C₆H₅-CCl₃; C: C₆H₄(CH₃)-CCl₃; E: C₆H₄(COOH)₂; a: CH₃Cl; b: Cl₂.

10. Se obține în laborator clorura de benzen-diazoniu din anilină prin diazotare. Știind că din 23,25 g anilină s-a obținut 28,1 g sare de diazoniu, se cere:

- a) calculați randamentul reacției;
 b) 1/2 din sarea de diazoniu se hidrolizează la 50° C obținându-se o substanță A. Determinați cantitatea de substanță A știind că până la cântărire s-a pierdut 10%;
 c) știind că o posibilitate de a obține iod-benzenul este din sarea de diazoniu, calculați ce cantitate de iod-benzen s-ar obține (fără pierderi) din cealaltă jumătate de sare de diazoniu.

R. a) 80%; b) 8,46 g fenol; c) 20,39 g iod-benzen.

11. Rezita, produs macromolecular cu structură tridimensională, termorigid, cunoscut sub numele de bachelită C, se obține din novolac care la temperatura de cca 90° C condensează cu CH₂O, în pozițiile orto și para din nucleul benzenic al fenolului.

Ce masă de rezită rezultă din condensarea a 800 kg novolac cu 100 kg aldehydă formică dacă 10% din aldehydă va forma grupări hidroxi metilenice iar restul punți metilenice?

R. 846 kg rezită.

12. Fibra sintetică nylon -6,6 se obține industrial prin policondensarea acidului adipic cu hexametildiamina. Știind că s-au obținut 18,08 t nylon cu un randament de 80% față de acidul adipic, se cere:

- a) masa de hexametildiamină consumată;
 b) să se indice o metodă de obținere a acidului adipic din benzen;
 c) masa de fenol din care s-a preparat acidul adipic folosit.

R. a) 9,28 t; c) 9,4 t fenol.

13. Pentru obținerea cauciucului se realizează copolimerizarea butadienei cu stirenul. Știind că 316 g polimer se supun arderii, obținându-se 252 g apă, să se determine raportul molar butadienă: stiren.

R. 1 : 1.

14. Se obține clorură de vinil prin tratarea acetilenei, de puritate 98% (în volume), cu acid clorhidric. Prin polimerizarea clorurii de vinil obținute rezultă un polimer cu gradul de polimerizare 1 000. Folosind exces de 10% HCl față de C₂H₂ pură, iar randamentul de obținere a clorurii de vinil fiind 90%, se cere:

- a) masa de polimer obținută dacă s-au folosit 457,143 m³ acetilenă, în condiții normale, de puritatea de mai sus;
 b) masa moleculară a polimerului obținut;
 c) volumul, în condiții normale, de acid clorhidric gazos folosit.

R. a) 1 125 kg; b) 62 500; c) 492,8 m³.

15. Pentru obținerea acidului ftalic, respectiv a anhidridei ftalice, se folosește oxidarea ortoxilenului sau a naftalinei în prezența V₂O₅, la temperatură înaltă.

a) Știind că se consumă cantități egale de oxigen și că randamentul reacției de oxidare a naftalinei este de 90% iar a o-xilenului 100%, să se precizeze în ce caz se folosește mai multă materie primă?

b) Dacă s-ar lucra cu un exces de 20% oxigen la ambele reacții și s-ar consuma mase egale de materie primă, în ce raport s-ar afla volumele de oxigen nereacționat?

c) Dacă în condițiile de la punctul b) rămân în total 70 litri de gaz să se calculeze ce masă de anhidridă de puritate 95% se obține în total?

R. a) în cazul ortoxilenului; b) 0,805; c) 661,5 g anhidridă (total) 95%.

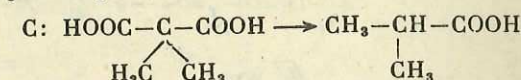
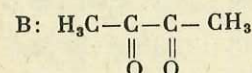
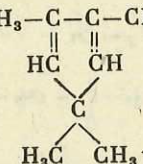
SOLUȚIILE EXERCITIILOR ȘI PROBLEMELOR

Capitolul 1.2.

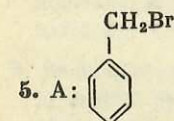
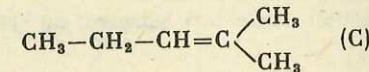
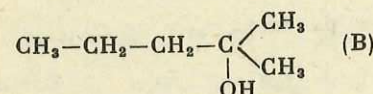
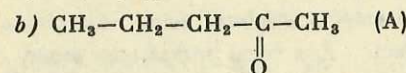
1. corecte a), b), d), e), g), h).

2. CCl₄, CCl₂F₂, Cl₂C=CCl₂, C₆Br₆, COCl₂.

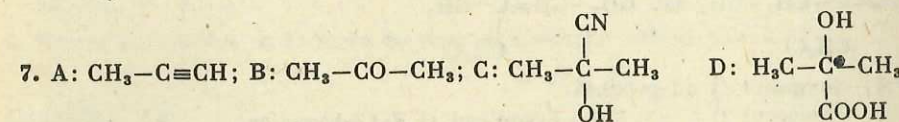
3. A: C₉H₁₄ cu structura



4. a) A: C₅H₁₀O



6. A: 1-metil-2, 4-ciclopentadiena.



8. M. mol. compus C = 122; A: C₆H₆; B: C₆H₅-CH₂-CH₃; C: C₆H₅-COOH.

Capitolul 1.3.

1. Pentru că fiecare dintre ei și-a satisfăcut trei din cele patru valențe, tot cu atomi de carbon.

2. a) CH₃-CH₃; b) cicloalcani fără ramificări; c) benzen.

3. Diamant.

4. Scade electronegativitatea halogenilor și se mărește raza atomică.

5. primari = 3,5; secundari = 4, 10, 11, 12, 13, 14, 15; terțiari = 2, 8, 9, 17, 18, 19, 20, 21; cuaternari = 4, 6, 7, 16.

6. 1-heptenă; 2-heptenă.

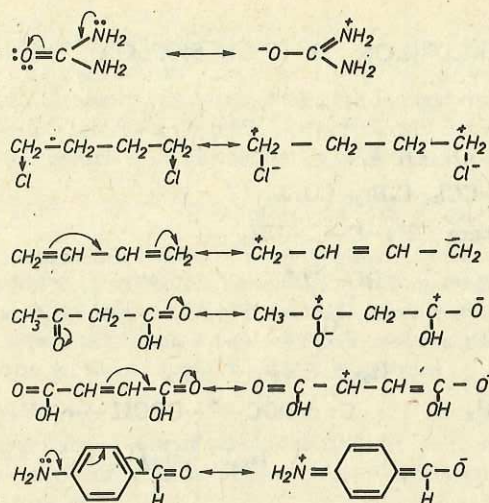
Capitolul 1.4.

1. Efectul este mai puternic dacă atomul este mai electronegativ.

2. Gruparea carboxil are efect -I_s puternic; ionul carboxilat are efect +I_s relativ intens.

3. În ordinea descrescătoare a tăriei acide: d, c, a, b.

4.



5. Grupările $-\text{NO}_2$ produc un efect $-E_s$ și deci crește caracterul acid.

6. În cazul acidului butiric atomul de clor are efect $-I_s$ a cărui intensitate scade cu distanța la gruparea carboxil.

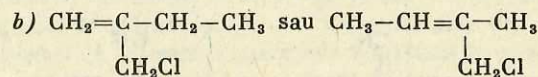
În cazul acidului acetic toți halogenii au efect $-I_s$ puternic.

Capitolul 1.5

1. Izomerie geometrică nu prezintă nici una.

2. $b)$, $c)$, $d)$, $e)$.

3. a) 11 izomeri E—Z și 5 perechi izomeri optici

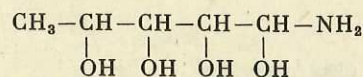
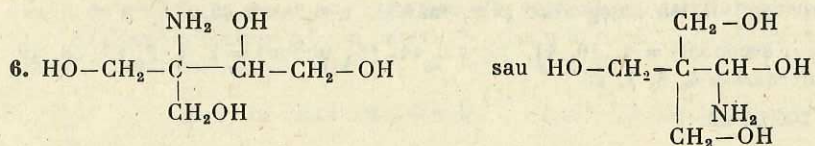
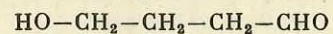
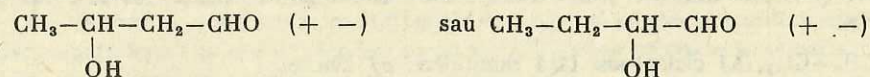


4. a) și b) compusul 1) nu prezintă

compusul 2) E-1,4-hexadienă și Z-1,4-hexadienă

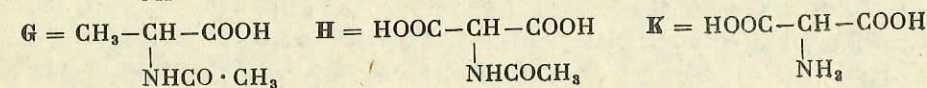
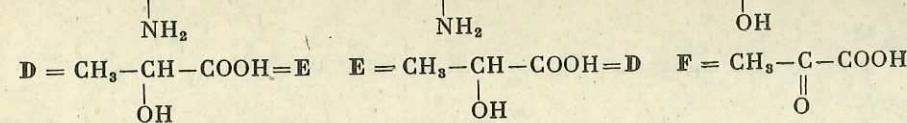
compusul 3) E,Z-2,4-hexadienă
E,E-2,4-hexadienă
Z,Z-2,4-hexadienă

5. $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (E-Z)



7. În ambele cazuri 2-brom-butan, sub forma unui amestec racemic și deci lipsit de activitate optică prin compensare intermoleculară.

8. $A = CH_3-CH-COOH$ $B = CH_3-CH-COOCH_3$ $C = CH_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3$



Capitolul 2.1.

1. Carbocation: $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

Radical: $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$; $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$; $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$

2. homolytic: $\text{H}_3\text{C}\cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3$

heterolitic: $\text{H}_3\text{C:}^- + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

3. $K^+ HO^-$; $\dot{Cl} \dot{Cl}$; $H^+ NO_3^-$; $H^+ CN^-$; $NH_2^- Na^+$;

$$\text{CH}_3\text{-CO}^+ \text{Cl}^-; \text{H}^+ \text{HO}^-; \dot{\text{N}}\text{O}_2\dot{\text{N}}\text{O}_2; \text{R-CH}_2^- \overset{+}{\text{MgX}}.$$

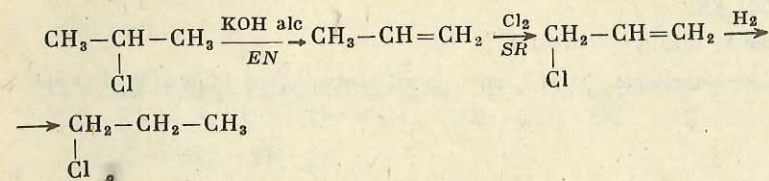
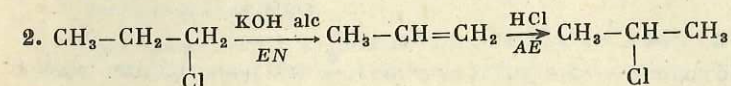
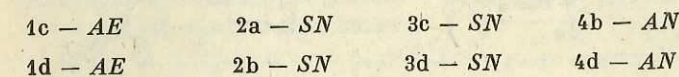
4. electrophil: H_3O^+ , Br^+ , SO_3 , NO_2^+ , O_3
 nucleofil: H_2O , HO^- , Cl^- , $\text{R}-\text{O}^-$, NC^- , NH_3
 radicalic: $\text{Cl}\cdot$

5. Se numerează compuşii 1, 2, 3, 4, şi se notează reactanţii cu: a, b, c, d, e, f, g, h, i în ordinea existenţă în text. Sînt posibile: 1e, 1f, 1g, 1h, 2e, 2h, 3d, 3e, 3f, 3h, 3i, 4b, 4d, 4e, 4i.

6. Numai homolitică, cu formare de radicali molecula nefiind polară.

Capitolul 2.2.

1. Au loc următoarele reacții:



3. b), d) = substituție; a), e), g) = adăuție; c) = eliminare; f = transpoziție.

4. La alegere.

5. SN_1 ; nucleofil.

Capitolul 4.

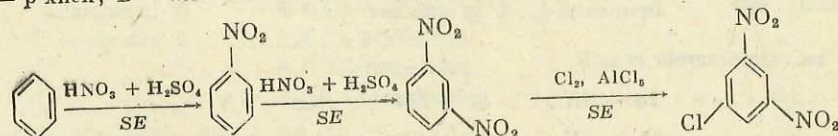
1. $c = 15\%$.
2. 2,5 kg din prima soluție; 1,875 kg din a doua soluție; 0,625 kg din a treia soluție.
3. $c = 0,667\%$.
4. a) $\eta = 75\%$; b) 20 moli; c) 15 moli; 5 moli; d) 40 moli; e) 19,67% CH_2O ; 6,56% CH_3OH ; 4,92% HCOOH ; 1,64% CO_2 ; 13,12% H_2O ; 39,34% N_2 ; 14,75% H_2 .
5. a) 0,6789 : 1; b) 39,01%; c) $C_u = 54,09\%$; $\eta = 88,69\%$; d) $m_i = m_e = 1262$ kg.

Capitolul 5.1.

1. 1,2-dimetil-3-clorbenzen + 1,2-dimetil-4-clorbenzen;
1,3-dimetil-2-clorbenzen + 1,3-dimetil-4-clorbenzen + 1,3-dimetil-5-clorbenzen;
1,4-dimetil-2-clorbenzen.
— Mecanismul SE din manual.
— 1,3-dimetil-4-clorbenzen, ca urmare a combinării efectelor de orientare ale grupărilor metil și 1,3-dimetil-2-clorbenzen în proporție redusă, din cauza împiedicării sterice.
2. A = $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$; B = $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$; C = $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$;
D = $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$
Reacțiile cu HX sînt aditii electrophile, cele cu PX_5 sînt aditii nucleophile.
3. 2144,33 kg benzen; 5855,67 kg clor. Reacție de tip AR.
5. a) conform manualului; b) 10 izomeri; c) 48% Cl; d) alcool benzilic, aldehydă benzoică, acid benzoic.

Capitolul 5.2.

1. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$; o-, m- și p-dinitrobenzen; A = p-dinitrobenzen; m-dinitrobenzenul prin nitrare directă succesivă.
2. a) A = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; B = o-nitroetilbenzen; B' = p-nitroetilbenzen; C = acid benzoic; D = acid o-nitrobenzoic; D' = acid p-nitrobenzoic; E = acid m-nitrobenzoic.
b) Izomerie de poziție.
3. A = p-xilen; B = acid tereftalic; C = 1,4 dimetil-nitrobenzen; D = acid nitrotereftalic.



Capitolul 5.3.

1. 3,76 g; anilină + acid sulfuric = sare (sulfat de anilină) $\xrightarrow{t^\circ}$ acid p-aminobenzen sulfonic ca reacție de tip SE.
2. 2500 g acid sulfuric; 3015 g oleum cu 20% SO_3
3. 11,89% acid α -naftalinsulfonic; 71,31% acid β -naftalinsulfonic; 15,68% acid sulfuric; 1,12% apă.

Capitolul 5.4.

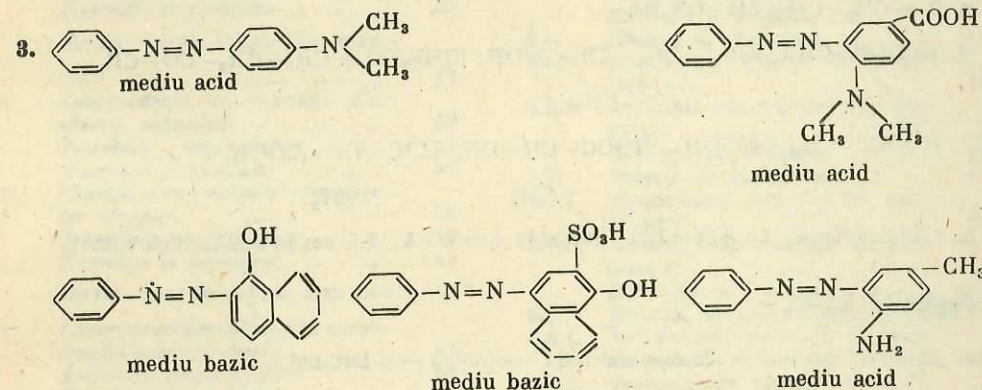
1. Viteza de reacție crește în ordinea în care sînt indicați compușii considerați (ea corespunde cu ușurința cu care se poate forma carbocationul respectiv și cu stabilitatea acestuia).
3. 1 377,8 kg anilină; 0,5.

Capitolul 5.5.

1. a) conform manualului; b) 2-metil-2-brompropanul — datorită celor trei grupe metil cu efect + I_s ; c) trifenilbrommetanul — datorită celor trei nuclee benzenice cu efect $-I_s$;
2. 195,3.
3. acid metilbenzoic -o,m,p. a = CH_3Cl ; b = Cl_2 ; mecanisme conform manualului.
4. A: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$; B: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$;
C: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$; D: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$.

Capitolul 5.6.

1. A: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ —orto-etilanilină; B: diazoderivatul respectiv; C: orto-etilfenol.
B + acid salicilic = reacție de cuplare, conform manualului.
2. benzidină, diazotată la ambele grupări aminice, cuplată cu acid naftionic (1-amino-naftalin-4-sulfonic).



4. benzen $\rightarrow$ nitrobenzen $\rightarrow$ anilină $\rightarrow$ acetanilidă $\rightarrow$ p-nitroacetanilidă $\rightarrow$ p-nitroanilină $\rightarrow$ sare de p-nitrobenzendiazoniu.
toluen $\rightarrow$ o-nitrotoluen $\rightarrow$ acid o-nitrobenzoic $\rightarrow$ acid o-aminobenzoic $\rightarrow$ sare de diazoniu $\rightarrow$ acid salicilic.
Se cuplează sarea de p-nitrobenzendiazoniu cu acidul salicilic.

Capitolul 5.7.

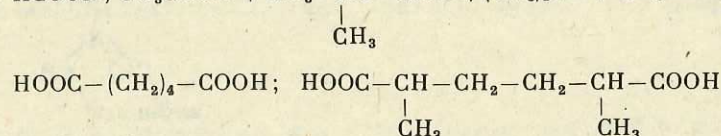
1. $\text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})_2$; $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2)_2$; $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2$; $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{COOH}, \text{NH}_2)$
[$-\text{OC}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NH}-$] $_n$; [$-\text{OC}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{O}-$] $_n$;
[$-\text{OC}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{NH}-$] $_n$
2. Componentă metilenică: aldehydă propionică și aldehydă izobutirică; componentă carbonilică — toate. Rezultă aldolii respectivi (6 compuși).
3. a) 20 358; b) 90; c) 13 410 g.
4. $n = 15$; necesar 1 729 kg p-xilen.

Capitolul 5.8.

1. a) 36 t polimer; b) $400 < n < 4\,000$.
2. a) 9 555,55 kg monomer; b) 688 000; c) conform manualului; d) metan $\rightarrow$ acetilenă $\rightarrow$ acid acetic $\rightarrow$ acetat de vinil — poliacetat de vinil.
3. raportul molar butadienă: acrilonitril este 2 : 1; 67% butadienă, 33% acrilonitril (procente de masă); 805 000.
4. metiletena și feniletena; mecanismul conform manualului.
5. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ și $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ pentru că vor forma carbocationi cu stabilitate insuficientă pentru o polimerizare cationică.

Capitolul 5.9.

1. a) 0,805; b) 1,24.
2. a) 16,67 % alcool metilic netransformat; b) 600 kg aldehydă formică; c) 179, 2 m³ hidrogen
3. $\text{A} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$; $\text{B} = \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHBr}$;
 $\bullet \text{C} = \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$.
4. HCOOH ; $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$;



5. 1,5-hexadienă; 1,4-butandiol; aldehydă succinică; 2,5-hexandionă; ciclobutenă.

Capitolul 5.10.

1. Aldehydă acetică $\rightarrow$ aldol $\rightarrow$ aldehydă crotonică $\rightarrow$ n-butanol.
2. $\text{R}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{red.}} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{halog.}} \text{R}-\text{CH}_2\text{X} \xrightarrow{\text{cianurare}} \text{R}-\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow$
 $\xrightarrow{\text{red.}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.
 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{diazot.}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{\text{deshidr.}} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{oxid.}} \text{R}-\text{COOH}$.
3. $\text{R}-\text{CHO} + \text{R}'-\text{NH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$
 $\text{R}-\text{CONH}_2 + \text{R}'-\text{X} \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}' \xrightarrow{\text{red.}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{R}'$
 $\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'-\text{NH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}' \xrightarrow{\text{red.}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{R}'$
4. Transformarea fenolului în ciclohexanol, cu hidrogen molecular, în prezență de nichel fin divizat, la temperatura de 180°, în fază gazoasă.
5. a) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2 \xrightarrow{3\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 \text{ (A)} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{NaNO}_2} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}\equiv\text{N}^+\text{Cl}^- \text{ (B)} \xrightarrow{\text{HOH } t^\circ} \text{C}_6\text{H}_5-\text{OH} \text{ (C)}$
b) 94,5 g; H_2
c) rezultă 2 107,5 g compus B și 1 410 g compus C.

SUMAR

1.	Structura compușilor organici	3	5.1.2.	Aplicații ale reacției de halogenare	81
1.1.	Noțiunea de structură chimică	3		Exerciții și probleme	83
1.2.	Principii generale de determinare a structurii compușilor organici	4	5.2.	Reacția de nitrare	84
	Întrebări recapitulative	8	5.2.1.	Mecanismul reacției de nitrare	84
	Exerciții și probleme	8	5.2.2.	Aplicații ale reacției de nitrare	85
3.	Legături chimice în compușii organici	10		Exerciții și probleme	86
	Întrebări recapitulative	14	5.3.	Reacția de sulfonare	88
	Exerciții și probleme	14	5.3.1.	Mecanismul reacției de sulfonare	88
1.4.	Efecte electronice în molecule organice	15	5.3.2.	Aplicații ale reacției de sulfonare	89
1.4.1.	Efectul inductiv	17		Exerciții și probleme	91
1.4.2.	Efectul electromer și conjugări de electroni	19	5.4.	Reacția de alchilare	91
	Întrebări recapitulative	22	5.4.1.	Mecanismul reacției de alchilare	92
	Exerciții și probleme	22	5.4.2.	Aplicații ale reacției de alchilare	94
5.	Izomeria compușilor organici	23		Exerciții și probleme	96
5.1.	Izomeria geometrică (etilenică)	26	5.5.	Reacția de hidroliză	97
5.2.	Izomeria optică (enantiomeria)	28	5.5.1.	Mecanismul reacției de hidroliză	98
	Întrebări recapitulative	34	5.5.2.	Aplicații ale reacției de hidroliză	100
	Exerciții și probleme	35		Exerciții și probleme	101
2.	Reactivitatea compușilor organici	37	5.6.	Reacția de diazotare	102
2.1.	Intermediari în reacțiile din chimia organică	37	5.6.1.	Mecanismul reacției de diazotare	102
	Întrebări recapitulative	41	5.6.2.	Aplicații ale reacției de diazotare	104
	Exerciții și probleme	41		Exerciții și probleme	106
2.2.	Clasificarea reacțiilor compușilor organici	42	5.7.	Reacții de condensare	106
	Întrebări recapitulative	47	5.7.1.	Mecanismul reacției de condensare	107
	Exerciții și probleme	47	5.7.2.	Aplicații ale reacției de condensare	111
3.	Acizi—baze în chimia organică	48		Exerciții și probleme	116
3.1.	Concepte moderne asupra caracterului acid sau bazic	48	5.8.	Reacția de polimerizare	117
	Întrebări recapitulative	52	5.8.1.	Mecanismul reacției de polimerizare	119
	Exerciții și probleme	52	5.8.2.	Aplicații ale reacției de polimerizare	120
3.2.	Acizii și bazele ca reactanți în chimia organică	53		Exerciții și probleme	124
	Întrebări recapitulative	57	5.9.	Reacția de oxidare	125
	Exerciții și probleme	57	5.9.1.	Mecanismul reacției de oxidare	126
3.	Amfotili în reacțiile organice	58	5.9.2.	Aplicații ale reacției de oxidare	129
	Exerciții și probleme	58		Exerciții și probleme	132
4.	Noțiuni de tehnologie chimică	60	5.10.	Reacția de hidrogenare-reducere	132
4.1.	Proces tehnologic	60	5.10.1.	Mecanismul reacției de hidrogenare-reducere	134
4.1.1.	Criterii în alegerea procesului tehnologic	63	5.10.2.	Aplicații ale reacției de hidrogenare-reducere	136
4.1.2.	Bilanț de materiale	64		Exerciții și probleme	138
4.1.3.	Conversie, randament	69	6.	Scheme de chimizare a unor materii prime naturale	139
4.2.	Surse de materii prime pentru industria chimică organică	70	6.1.	Chimizarea metanului	140
	Întrebări recapitulative	71	6.2.	Chimizarea petrolului	143
	Exerciții și probleme	71	6.3.	Chimizarea cărbunilor	148
5.	Reacții ale compușilor organici și aplicațiile lor tehnologice	73	6.4.	Chimizarea lemnului	149
5.1.	Reacția de halogenare	73		Probleme recapitulative	150
5.1.1.	Mecanismul reacțiilor de halogenare	74		Soluțiile exercițiilor și problemelor	155