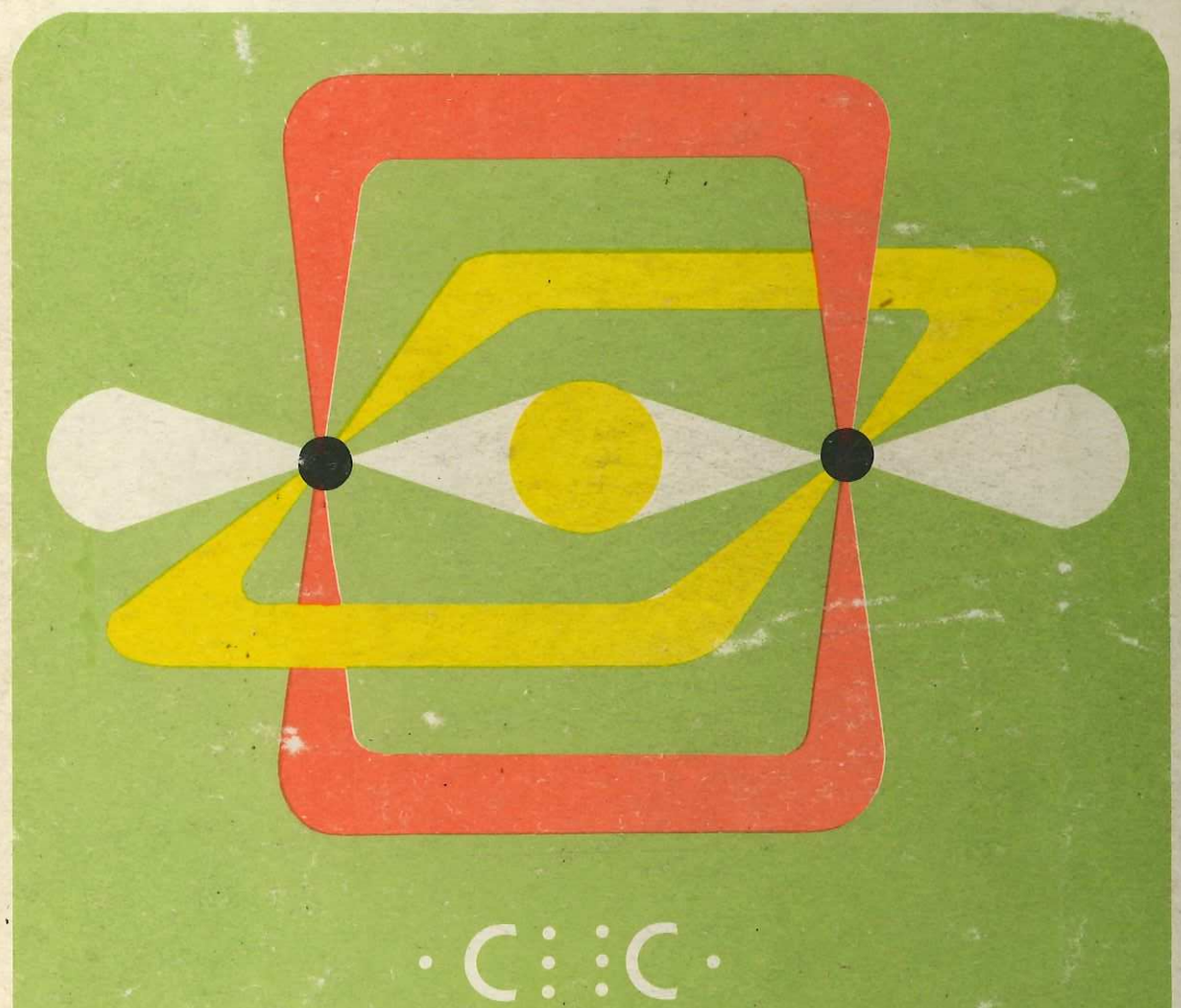
EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ,
BUCUREȘTI-1991
Lei 43

ISBN 973-30-1281-5

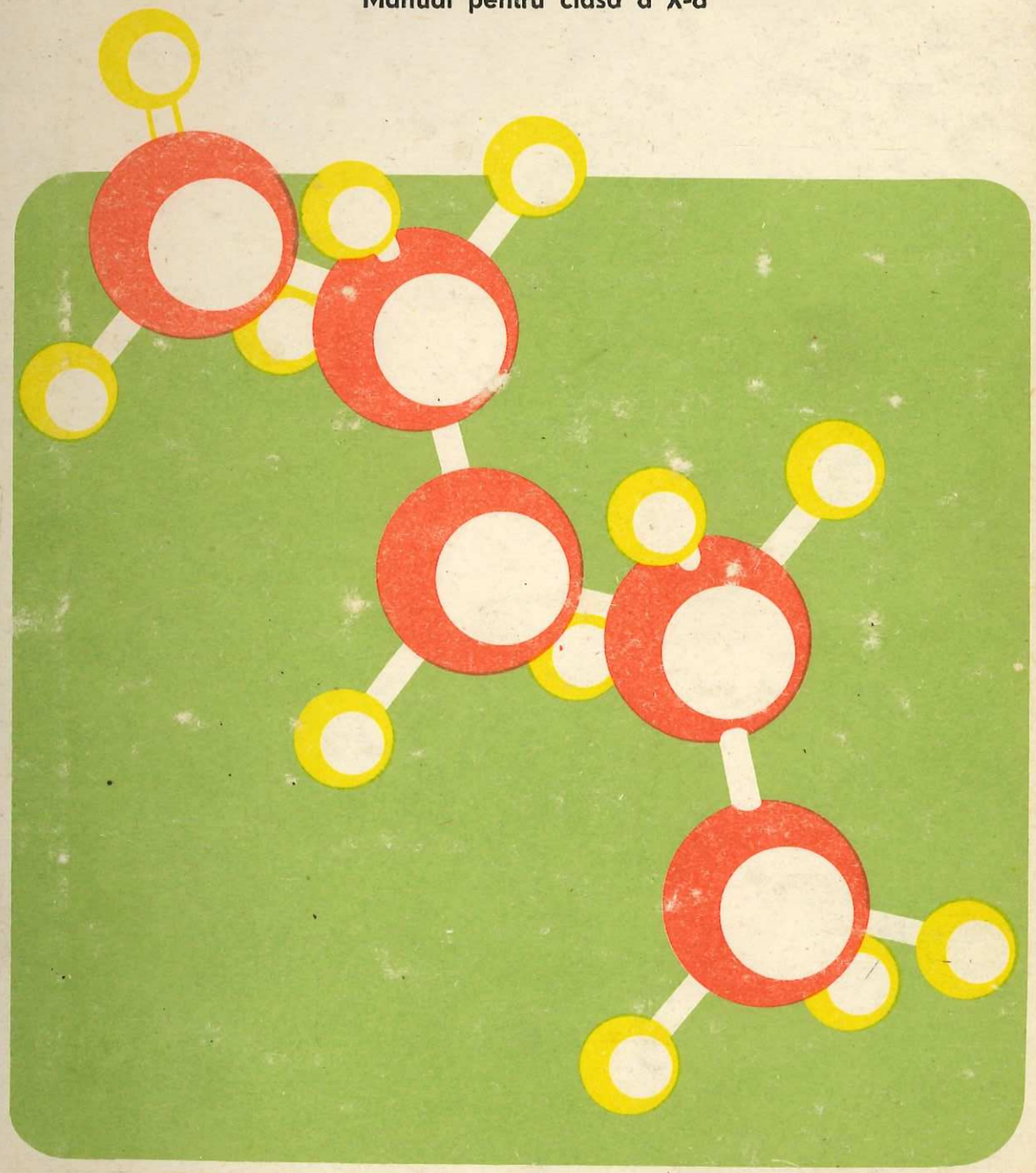


MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÂNTULUI ȘI ȘTIINȚEI

C. D. ALBU O. PETRESCU I. COSMA

# CHIMIE

Manual pentru clasa a X-a



MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI ȘI ȘTIINȚEI

CONSTANTIN D. ALBU OLGA PETRESCU ILEANA COSMA

# CHIMIE

Manual pentru clasa a X-a

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

**Manualul a fost elaborat în 1978 și revizuit în 1981, pe baza programei școlare aprobate de Ministerul Învățământului și Științei.**

— Capitolele 1,3.3, 4, 5, 6.3, 6.4, 6.5 și 7 — au fost elaborate de C.D. ALBU.
— Capitolele 2,6.1 și 6.2 — au fost elaborate de I. COSMA.
— Capitolele 3.1, 3.2, 3.4, 3.5 — au fost elaborate de O. PETRESCU.

*Referenți:*
Prof. PARASCHIVA ARSENE, București
Prof. BARBU LEIBOVICI, Galați

**ISBN 973-30-1281-5**

Redactor de carte: prof. MIHAELA ENCEANU
Tehnoredactor: ELENA STAN
Coperta: VICTOR WEGEMANN

# 1. INTRODUCERE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

## 1.1. DEFINIȚIA CHIMIEI ORGANICE

Încă de la sfîrșitul secolului al XVIII-lea, ca urmare a izolării unui număr însemnat de substanțe din materiale de origine vegetală, s-a constatat că aceste substanțe, provenite din organisme vii, sînt destul de diferite de cele minerale; de aceea ele au fost denumite *substanțe organice*, iar ramura chimiei care se ocupă de izolarea și studiul lor a fost intitulată *chimie organică*.

La începutul secolului al XIX-lea, cînd J.J. Berzelius publica un *Manual de chimie* în opt volume, despărțea pe baza criteriului proveniență chimia organică de cea anorganică. Pentru a sublinia în plus semnificația concepției care separa cele două domenii — al compușilor minerali și al celor organici — Berzelius elaborează teoria forței vitale, după care substanțele organice iau naștere în organismele vii sub acțiunea unei forțe speciale — forța vitală — pe care chimiștii nu o cunosc și nu o pot dirija. Este meritul lui F. Wöhler, ca și al altor chimiști de seamă, de a fi demonstrat inexistența oricărei forțe vitale și netemeinicia acestei concepții. În 1828 Wöhler arată că ureea, substanță organică tipică, conținută și extrasă din urină, poate fi obținută prin încălzirea cianatului de amoniu:

$$\underset{\text{cianat de amoniu}}{NH_4NCO} \xrightarrow{t^\circ C} \underset{\text{uree}}{NH_2-CO-NH_2}$$

Prin aceasta teoria vitalistă a fost pusă sub semnul incertitudinii și curînd părăsită, dar mai ales s-a realizat prima sinteză organică, izvor nesfîrșit de posibilități de obținere a compușilor organici. O dovadă în acest sens o constituie datele din tabelul nr. 1, referitoare la creșterea numărului de compuși organici cunoscuți. Prin sinteza organică s-au realizat compuși care nu apar în natură, iar numărul acestora a depășit cu mult pe cel al compușilor naturali extrași din materiale vegetale sau animale.

*Tabelul nr. 1*

**Creșterea în timp a numărului de compuși organici cunoscuți**

| Anul | Numărul de compuși | Observații |
|---|---|---|
| 1820 | cca 500 | numai compuși naturali |
| 1860 | 5 000 | — |
| 1880 | 12 000 | — |
| 1910 | 150 000 | — |
| 1940 | 500 000 | — |
| 1960 | 1 200 000 | — |
| 1970 | 2 000 000 | — |
| 1980 | peste 4 500 000 | peste 90% compuși de sinteză |

Deși, ca o consecință a descoperirii sintezei organice, termenul de compuși organici în vechea accepțiune a devenit impropriu, el s-a păstrat, dar și-a modificat înțelesul.

Plecîndu-se de la constatarea experimentală că în toți compușii organici există un element permanent prezent, și anume *carbonul*, s-a elaborat, pe la mijlocul secolului trecut o definiție de forma: chimia organică este chimia compușilor carbonului.

Totuși existența unor compuși ai carbonului, a căror natură minerală este neîndoielnică (oxizii carbonului, acidul carbonic, carbonații, carbonații acizi, carburile etc.) a făcut ca definiția de mai sus să fie numai în parte corectă.

Din studiul compoziției chimice a compușilor organici s-a constatat că alături de carbon mai apar și alte elemente, numite *elemente organogene*, din care mai importante sînt: hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful, halogenii, fosforul. În plus s-a mai constatat că în timp ce nu există nici un compus organic alcătuit numai din carbon și oxigen sau numai din carbon și azot sau numai din carbon și sulf etc., există un număr impresionant de mare de compuși organici alcătuiți numai din carbon și hidrogen, cunoscuți sub numele generic de hidrocarburi. De aici concluzia că în compoziția compușilor organici și hidrogenului îi revine un rol deosebit, ca și carbonului.

Constatarea că orice compus organic este alcătuit dintr-un rest de hidrocarbură, mai simplu sau mai complex, de care se leagă unul sau mai mulți atomi sau grupări de atomi ai elementelor organogene, a permis elaborarea unei definiții mai cuprinzătoare și mai exacte a chimiei organice. Se poate spune că: *chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților acestora.*

Obiectul chimiei organice îl constituie:

— izolarea și purificarea compușilor organici;

— stabilirea compoziției și a structurii lor;

— cunoașterea posibilităților lor de transformare chimică;

— sinteza, industrială sau de laborator, a compușilor organici cu importanță practică.

1.1.1. **Surse naturale de materie organică.** Carbonul descrie în natură un circuit pe parcursul căruia se formează și se consumă materie organică. Ca urmare a nenumăratelor arderi, inclusiv respirația animală, materia organică este degradată oxidativ pînă la dioxid de carbon și apă. Masa vegetală verde de la suprafața pămîntului reține dioxidul de carbon, transformîndu-l în prezența apei și a radiațiilor luminoase în substanțe organice necesare plantei (zaharide, proteine, grăsimi) cu eliberarea unor cantități corespunzătoare de oxigen. Într-o formă foarte simplificată, se poate exprima procesul de fotosinteză astfel:

$$n\mathrm{CO_2} + n\mathrm{H_2O} \xrightarrow{\text{lumină}} \text{Materie organică} + n\mathrm{O_2}$$

Acest proces, destul de complex în realitate, este catalizat de pigmentul verde al plantei (clorofila) și dirijat de enzimele vegetale pe căi specifice. Substanțele organice rezultate în procesul fotosintezei servesc, în primul rînd, la dezvoltarea plantei; aceasta într-un anumit stadiu de maturitate este consumată ca hrană, de către organismele animale. Aici substanța organică din plantă participă la alte transformări al căror rezultat este întreținerea și dezvoltarea organismului animal respectiv. Unele substanțe sînt transformate în produși necesari celulei animale, altele sînt consumate furnizînd energie organismului, fiind degradate la dioxid de carbon și apă. Ciclul se reia la nesfîr-



șit, de milioane de ani. Schematic, acest circuit are aspectul prezentat în figura 1.

În afară de materia organică produsă de plante și animale, existentă la suprafața planetei, în sol, pînă la adîncimi de cîțiva kilometri, se găsesc sub formă de zăcăminte alte materiale organice: cărbunii, petrolul și gazele naturale. Acestea sînt rezultatul transformărilor chimice și biochimice anaerobe

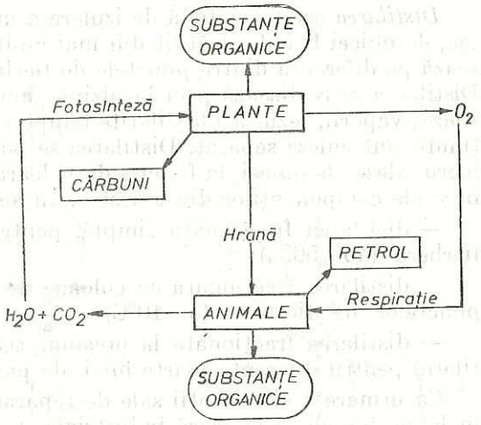



Fig. 1. Schema formării substanțelor organice în circuitul natural al carbonului.

suferite de organismele vegetale și animale în epoci geologice foarte îndepărtate.

Chimizarea cărbunilor sau *carbochimia*, inițiată pe la 1830, și *petrochimia*, apărută cu aproape un secol mai tîrziu, constituie astăzi două ramuri de bază ale industriei organice de sinteză.

Cantități enorme de materie organică se găsesc și în apa mărilor și oceanelor sub forma organismelor vegetale și animale de diferite genuri și grade de evoluție. Și în mediul acvatic circuitul carbonului se desfășoară (cu unele particularități) producînd materie organică.

Pe planeta noastră materia organică apare deci foarte răspîndită:

— în biosferă — plante superioare și majoritatea speciilor animale;

— în hidrosferă — plante inferioare, animale, plancton;

— în litosferă — zăcăminte de cărbuni, petrol și gaze naturale.

Compușii organici, izolați din aceste surse naturale sînt supuși celor mai diferite transformări chimice pentru a se obține: fie materii prime industriale, fie produși finiți, utilizați în diferite scopuri.

## 1.2. IZOLAREA ȘI PURIFICAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE

Caracterizarea unui compus organic începe întotdeauna cu stabilirea compoziției sale. În vederea acestui scop compusul organic studiat este mai întîi izolat din mediul în care a apărut (mediul de reacție) și apoi purificat pentru îndepărtarea oricăror urme de substanțe străine. Izolarea și purificarea compușilor organici se poate face cu o gamă foarte largă de metode — fizice,

fizico-chimice, chimice și biochimice — din care însă o utilizare aproape generală o au numai cîteva: sublimarea, distilarea, cristalizarea și extracția.

*Sublimarea* este operația de purificare bazată pe proprietatea unor substanțe solide de a trece, prin încălzire, direct în fază gazoasă, fără a se topi. Condensarea vaporilor rezultați conduce la o masă de cristale (nu un lichid) cu puritate superioară probei inițiale. Folosirea acestei metode este limitată numai la substanțele care au proprietatea de a sublima.

*Distilarea* este o metodă de izolare a unui compus organic dintr-un amestec, de obicei lichid, alcătuit din mai mulți compuși (componenți). Ea se bazează pe diferența dintre punctele de fierbere ale componenților din amestec. Distilarea se realizează prin încălzirea amestecului într-un vas (blaz) de distilare, vaporii, rezultați la diferite temperaturi, sînt condensați și lichidele obținute sînt culese separat. Distilarea se poate practica în diferite variante de lucru, alese, de obicei, în funcție de valoarea diferenței dintre punctele de fierbere ale componenților din amestec. În acest sens se folosește:

— distilarea fracționată simplă, pentru diferențe mari ale punctelor de fierbere (40—50°C);

— distilarea fracționată cu coloane de distilare, pentru diferențe mici ale punctelor de fierbere (5—10°C);

— distilarea fracționată la presiune scăzută (eventual cu coloană de distilare) pentru diferențe foarte mici ale punctelor de fierbere (1—5°C).

Ca urmare a eficacității sale de separare, distilarea este larg folosită, atît în laborator cît și la scară industrială, la separarea amestecurilor lichide de compuși organici.

*Cristalizarea*, ca metodă de fracționare a amestecurilor de substanțe solide, se bazează pe diferența de solubilitate a componentelor unui amestec (substanța urmărită și impuritățile respective) într-un dizolvant oarecare, la o temperatură apropiată de punctul său de fierbere. Se obține o soluție saturată care prin răcire conduce la o masă de cristale pure.

*Extracția*, aplicată atît lichidelor cît și solidelor, permite separarea unui component dintr-un amestec oarecare pe baza solubilității sale selective în anumiți solvenți.

Rezultatul oricăror operații de purificare este permanent urmărit prin intermediul unor mărimi caracteristice compușilor organici, numite constante fizice, — de exemplu punctul de topire pentru substanțe solide și indicele de refracție pentru lichide etc. Cînd după două operații succesive de purificare, valoarea constantelor fizice nu se mai modifică, se trage concluzia că substanța izolată este suficient de pură pentru a fi supusă investigațiilor analitice.

## ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

### Distilarea unui amestec de substanțe organice

Se prepară în prealabil un amestec de acid acetic și tetraclorură de carbon, în proporție 1 : 1. Pentru fracționarea acestui amestec (ca și a altora) prin distilare se poate folosi, după posibilități, oricare din instalațiile din figura 2 sau figura 3.

În balonul Würtz (fig. 2) se va introduce o cantitate de amestec egală cu 1/2 din capacitatea balonului și cîteva bucățele (2—3) de porțelan poros pentru omogenizarea fierberii. Se atașează apoi termometrul (a cărui scală trebuie să fie astfel aleasă încît să poată măsura cel mai ridicat punct de fierbere al componenților din amestec), avînd



grijă ca bazinul cu mercur al acestuia să ajungă pînă în dreptul tubului lateral al balonului de distilare. Se montează apoi refrigerentul (se fixează în cleme și mufe pe stativ, ca și balonul de distilare), se alimentează cu apă și la ieșirea sa se plasează vasul de culegere.

Se reglează sursa de încălzire (lampă cu gaz sau sursă electrică) astfel ca fierberea amestecului să nu fie violentă. Se vor nota temperaturile la care cei doi componenți

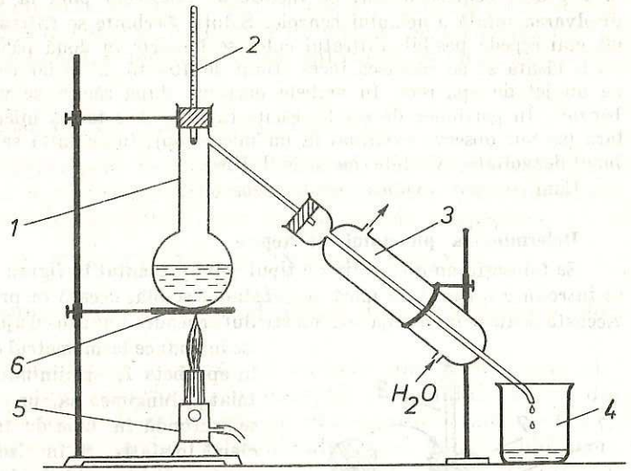



Fig. 2. Instalație de distilare fracționată simplă:
*1* — balon Würtz; *2* — termometru; *3* — refrigerent răcit cu apă; *4* — vas de culegere a distilatului; *5* — lampă de încălzire; *6* — sită cu azbest.

vor distila și se va măsura, cu un cilindru gradat, și cantitatea din fiecare component; prin raportare la cantitatea inițială de amestec se stabilește randamentul distilării (tetraclorură de carbon, *p.f.* = 76,5°C; acid acetic, *p.f.* = 118°C).

În figura 3 se indică o instalație de distilare fracționată simplă folosită pentru prelucrarea unor cantități mici de amestecuri (3—5 ml).

Amestecul supus distilării este introdus în eprubeta *1*, la care s-a atașat, cu un manșon de cauciuc etanș, un tub obișnuit de sticlă *3*, cu rol de refrigerent, avînd un

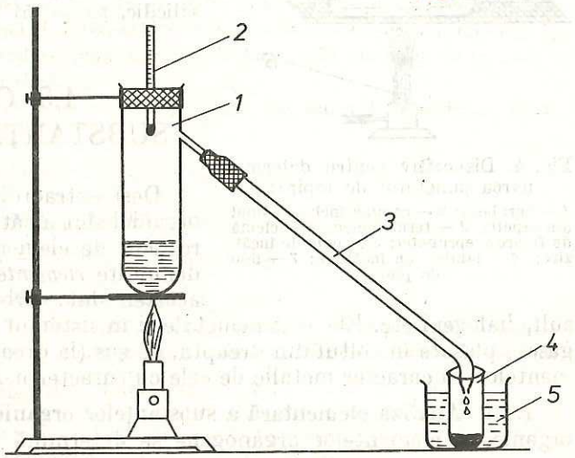



Fig. 3. Instalație de distilare fracționată simplă pentru cantități mici de substanțe:
*1* — eprubetă cu tub lateral; *2* — termometru; *3* — refrigerent răcit cu aer (lung de 30—40 cm); *4* — vas de culegere; *5* — baia de răcire a vasului de culegere.

diametru interior ceva mai mare (cu 1—2 mm) decît diametrul exterior al tubului lateral, cu care se îmbină. Distilarea va decurge în mod obișnuit urmărindu-se variația de temperatură.

**Purificarea acidului benzoic prin cristalizare**

Într-un vas de tip Erlenmeyer, de cca. 300 ml capacitate, se introduc 100 ml apă și 2 g acid benzoic impur. Se încălzește amestecul pînă la fierbere, cînd se constată dizolvarea totală a acidului benzoic. Soluția fierbinte se filtrează, printr-un filtru curat, cît mai repede posibil. Filtratul cules se împarte în două părți egale. Una din acestea va fi lăsată să se răcească încet (timp de 10—15 min ) iar cealaltă va fi răcită rapid, cu un jet de apă rece. În ambele porțiuni, după răcire, se vor forma cristale de acid benzoic. În porțiunea de soluție răcită rapid se vor forma microcristale cu formă aciculară (se vor observa eventual la un microscop); în cealaltă se vor forma cristale mari, bine dezvoltate, vizibile cu ochiul liber.

Cum se pot explica aceste deosebiri?

**Determinarea punctului de topire**

Se folosește un dispozitiv de tipul celui prezentat în figura 4. În tubușorul capilar *2* se introduce o cantitate mică de substanță solidă, uscată în prealabil și bine mărunțită. Aceasta se atașează de tija termometrului prin adeziune sau cu ajutorul unui inel de cauciuc. Se introduce termometrul (cu capilarul cu substanță) în eprubeta *1*, sprijinindu-se de dopul *7*, care are tăiat pe lungimea sa, un canal de aerisire. Eprubeta se scufundă în baia de încălzire și se fixează cu o clemă în stativ. Se încălzește și se urmărește atent creșterea temperaturii, notînd valoarea la care faza solidă din tubușorul capilar se topește (devine lichidă). Ca lichid de încălzire în baie se pot folosi: apa pentru substanțe cu punct de topire pînă la 90—95° C, ulei de parafină sau glicerină pentru substanțe cu punct de topire pînă la 150—180° C sau acid sulfuric pentru temperaturi mai mari. Experiența se poate desfășura cu diferite substanțe, ca de exemplu: α-naftilamină, *p.t.* = 50° C, naftalină, *p.t.* = 80° C, metadinitrobenzen, *p.t.* = 91° C, acid benzoic, *p.t.* = 122° C, uree, *p.t.* = 133° C, acid salicilic, *p.t.* = 151° C etc.

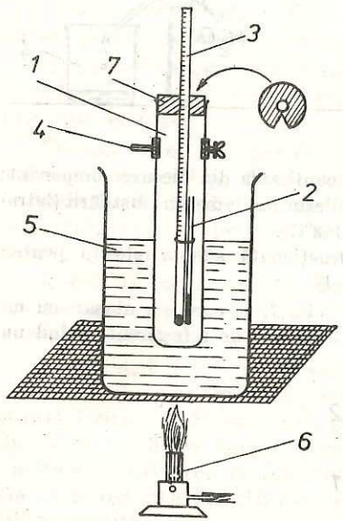



Fig. 4. Dispozitiv pentru determinarea punctului de topire:
*1* — eprubetă; *2* — capilar închis la unul din capete; *3* — termometru; *4* — clemă de fixare a eprubetei; *5* — baie de încălzire; *6* — lampă de încălzire; *7* — dop de plută.

## 1.3. COMPOZIȚIA SUBSTANȚELOR ORGANICE

Deși extraordinar de numeroși, compușii organici sînt alcătuiți dintr-un număr relativ restrîns de elemente chimice, care au fost denumite *elemente organogene*. În principal, acestea sînt: carbon, hidrogen, oxigen, azot, sulf, halogeni etc. Ele sînt nemetale și în sistemul periodic al elementelor se găsesc plasate în colțul din dreapta, de sus (la dreapta liniei de separare a elementelor cu caracter metalic de cele cu caracter nemetalic).

1.3.1. **Analiza elementară a substanțelor organice.** Prezența în substanțele organice a elementelor organogene se determină pe calea analizei chimice.



După purificare, substanța organică este supusă analizei elementare calitative și cantitative.

*Analiza elementară calitativă* urmărește identificarea speciilor de atomi care compun substanța organică cercetată; în acest scop substanța este supusă unor transformări chimice simple ai căror produși finali sînt specifici și ușor de identificat.

Carbonul împreună cu hidrogenul se identifică prin încălzirea pînă la descompunere a unei probe de substanță cu oxid de cupru. Se formează dioxid de carbon și apă, cu carbonul și hidrogenul din substanță și cu oxigenul din agentul oxidant.

$$\text{Subst.}\ (C, H) + CuO \rightarrow CO_2 + H_2O + Cu$$

Celelalte elemente organogene (azot, sulf, halogeni) sînt identificate după descompunerea termică a substanței în prezența sodiului, cînd se formează compuși anorganici ușor de identificat prin reacții simple și specifice.

$$\text{Subst.}\ (C, H, N, S, X) + Na \rightarrow NaCN + Na_2S + NaX$$

În substanțele organice oxigenul nu se identifică direct ca element (deși se cunosc metode).

*Analiza elementară cantitativă* dozează, cu metode corespunzătoare, elementele identificate în etapa anterioară, cu excepția oxigenului care se dozează prin diferență. Metodele folosite sînt, de obicei, arderi (combustii) în care se formează dioxid de carbon din carbonul substanței, apă din hidrogen, dioxid de sulf din sulf, azot elementar din azotul eventual prezent. Rezultatul acestor dozări se exprimă în procente și el reprezintă formula procentuală a substanței analizate.

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Analiza elementară calitativă**

*Identificarea carbonului.* Într-o eprubetă uscată, prevăzută cu un dop prin care trece un tub de sticlă îndoit în unghi drept, se amestecă 0,1—0,2 g substanță cu 1—2 g (exces) de oxid de cupru pulbere, calcinat în prealabil pentru perfecta uscare. Eprubeta cu amestecul de mai sus se astupă și se fixează pe un stativ în poziție orizontală (fig. 5). Capătul liber al tubului se introduce pînă aproape de baza unei eprubete ce conține o soluție diluată de hidroxid de calciu.

Se încălzește amestecul din ce în ce mai puternic. La început barbotează aerul, apoi se dezvoltă dioxid de carbon

$$\text{Subst.}(C) + CuO \rightarrow CO_2 + Cu$$

care se pune în evidență prin formarea carbonatului de calciu, insolubil,

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

care precipită în eprubeta cu soluție de hidroxid de calciu.

*Identificarea hidrogenului.* Pe părțile mai reci ale eprubetei, ca și pe traseul tubului, se depun mici picături de apă, ce se formează prin oxidarea hidrogenului din substanță.

$$\text{Subst.}(H) + CuO \rightarrow H_2O + Cu$$

*Mineralizarea substanței.* Într-un tubușor de combustie (fig. 6) se introduc 0,1 g substanță și o bucățică de sodiu neoxidat și uscat pe hîrtie de filtru. Se prinde tubușorul

într-un cleşte de lemn şi se încălzeşte treptat la flacăra unui bec, mai întîi în zona unde se află bucăţica de sodiu, iar după topirea ei şi în zona substanţei.

**Atenţie!**

**În unele cazuri reacţia dintre sodiu topit şi substanţa organică este foarte violentă şi poate arunca sodiu incandescent afară din tubuşor; de aceea nu trebuie să se ţină tubuşorul îndreptat în direcţia ochilor sau a persoanelor alăturate.**

După ce substanţa a ars se încălzeşte tubuşorul pînă la roşu şi, în această stare, se aruncă într-un pahar ce conţine 20 ml apă distilată. Se acoperă paharul cu o sticlă

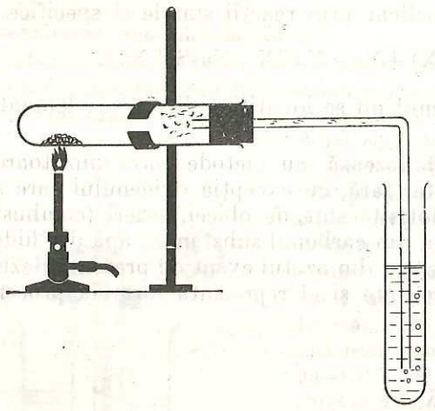


Fig. 5. Dispozitiv pentru identificarea carbonului şi hidrogenului în compuşii organici.

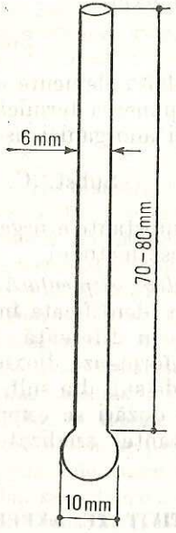



Fig. 6. Tubuşor pentru mineralizarea compuşilor organici.

de ceas. Se filtrează apoi soluţia (de fragmente de cărbune şi de sticlă) şi filtratul se împarte în trei părţi egale în vederea identificării azotului, sulfului şi halogenilor.

*Identificarea azotului.* Într-o eprubetă se introduc 3—4 ml din filtratul de mai sus, 2—3 picături dintr-o soluţie proaspătă de sulfat de fier (II) 20% (sau mai bine 2—3 cristale de sulfat de fier II solid) şi 2—3 picături de soluţie de clorură de fier (III); se încălzeşte la fierbere şi se acidulează cu 2—3 ml de soluţie de acid clorhidric. Dacă substanţa conţine azot puţin se formează o coloraţie verde-albăstruie; în cazul unui conţinut mai mare de azot se formează un precipitat albastru de hexacianoferat (II) de fier (III) sau albastru de Berlin. Au loc următoarele transformări chimice: sodiul cu azotul şi carbonul din substanţă formează cianură de sodiu:

$$\text{Subst.(C, N...)} + \text{Na} \rightarrow \text{NaCN}$$

aceasta reacţionează cu sulfatul de fier (II) şi formează cianura de fier (II):

$$2\ \text{NaCN} + \text{FeSO}_4 = \text{Fe(CN)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$$

care cu exces de cianură de sodiu formează hexacianoferat (II) de sodiu:

$$\text{Fe(CN)}_2 + 4\ \text{NaCN} = \text{Na}_4[\text{Fe(CN)}_6]$$



În prezenţa ionilor de fier (III), hexacianoferatul (II) de sodiu formează albastrul de Berlin sau hexacianoferatul (II) de fier (III)

$$3\ \text{Na}_4[\text{Fe(CN)}_6] + 4\ \text{FeCl}_3 = \text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3 + 12\ \text{NaCl}$$

*Identificarea sulfului.* Într-o eprubetă se introduc 5 ml filtrat de la mineralizarea substanţei cu sodiu şi 1 ml de soluţie apoasă de acetat de plumb. Dacă substanţa organică a avut sulf în compoziţia sa, se formează un precipitat negru de sulfură de plumb.

La mineralizarea substanţei cu sodiu, sulful formează sulfura de sodiu:

$$\text{Subst.(S)} + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$$

La tratarea cu acetat de plumb precipită sulfura de plumb neagră:

$$\text{Na}_2\text{S} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} = \text{PbS} + 2\ \text{CH}_3\text{COONa}$$

*Identificarea halogenilor.* Într-o eprubetă curată se introduc 5 ml filtrat de la mineralizarea substanţei cu sodiu; se acidulează cu acid azotic care nu conţine halogeni şi se fierbe 1—2 minute. Se răceşte şi se adaugă 1 ml soluţie 5% de azotat de argint. Dacă în substanţa analizată este prezent oricare dintre halogeni se formează un precipitat de halogenură de argint.

$$\text{Subst.(X)} + \text{Na} \rightarrow \text{NaX}$$

$$\text{NaX} + \text{AgNO}_3 = \text{AgX} + \text{NaNO}_3$$

Acidularea şi fierberea cu acid azotic este obligatorie, pentru că:

— filtratul de la mineralizare este puternic alcalin şi la tratarea cu azotat de argint precipită hidroxidul de argint;

— dacă substanţa conţine azot, cianura de sodiu formată reacţionează cu azotatul de argint şi se precipită cianura de argint;

— dacă substanţa conţine sulf, sulfura de sodiu formată reacţionează cu azotatul de argint şi precipită sulfură de argint.

În toate aceste cazuri se obţin precipitate asemănătoare cu cele de halogenură de argint şi astfel identificarea este falsificată dacă acidularea şi fierberea cu acid azotic nu s-a făcut corespunzător. Rezultă că rolul acidului azotic este de a neutraliza şi apoi acidula mediul, şi de a elibera, din sărurile lor, acidul cianhidric şi acidul sulfhidric care, fiind gazoşi, pleacă din eprubetă. Numai în asemenea condiţii proba pentru identificarea halogenilor este certă.

1.3.2. **Formule brute, formule moleculare.** Din datele unei analize elementare, calitative şi cantitative, se stabileşte, succesiv, formula procentuală, formula brută şi formula moleculară a substanţei respective.

*Formula procentuală* reprezintă cota de participare a fiecărui element prezent în 100 părţi (grame, kilograme etc.) de substanţă.
De exemplu:

$$\text{C} = 40\%,\ \text{H} = 6{,}66\%,\ \text{O} = 53{,}34\%$$

*Formula brută* reprezintă raportul numeric dintre atomii componenţi.
De exemplu:

$$(\text{CH}_2\text{O})_n$$

*Formula moleculară* reprezintă tipul şi numărul real al atomilor componenţi existenţi într-o moleculă de substanţă.
De exemplu:

$$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$$

Pentru a înţelege modul de stabilire a acestor formule se va urmări un caz concret legat de exemplele de formule, citate mai înainte.

După purificare, substanța A a fost supusă analizei elementare calitative cu care prilej s-a identificat numai prezența carbonului și a hidrogenului; a fost supusă apoi analizei elementare cantitative pentru dozarea carbonului și hidrogenului și s-a constatat că: 0,2455 g substanță, după combustie, furnizează 0,3600 g dioxid de carbon și 0,1473 g apă. Din aceste date se stabilește procentul de carbon și de hidrogen cu ajutorul formulelor:

$$\%C = \frac{300\ a}{11\ s} \quad \text{și} \quad \%\ H = \frac{100\ b}{9\ s}$$

unde: $a$ — cantitatea de dioxid de carbon, $b$ — cantitatea de apă, ce au rezultat din arderea unei cantități $s$ de substanță.

Efectuînd calculele necesare se găsește:

$$40\%C \quad \text{și} \quad 6{,}66\%H$$

Pentru că suma procentelor celor două elemente nu este egală cu 100, diferența se atribuie, prin convenție, oxigenului, alte elemente (azot, sulf, halogeni etc.), nefiind identificate. În acest caz se poate preciza formula procentuală a substanței A.

$$C = 40\%, \quad H = 6{,}66\%, \quad O = 53{,}34\%$$

Transformarea acestor date în formulă brută se face raportînd, pentru fiecare element, valoarea procentuală respectivă, la masa sa atomică:

$$C: \frac{40}{12} = 3{,}33, \quad H: \frac{6{,}66}{1} = 6{,}66, \quad O: \frac{53{,}34}{16} = 3{,}33$$

Împărțind valorile rezultate la cîtul cel mai mic, rezultă raportul numeric dintre atomii componenți:

$$C: \frac{3{,}33}{3{,}33} = 1 \quad H: \frac{6{,}66}{3{,}33} = 2 \quad O: \frac{3{,}33}{3{,}33} = 1$$

Raportul numeric dintre atomii componenți va fi deci $C : H : O = 1 : 2 : 1$, de unde rezultă formula brută a substanței A:

$$(CH_2O)_n$$

Stabilirea valorii lui $n$ din formula brută se face prin determinarea masei moleculare a substanței A care, pentru cazul urmărit, se găsește a fi egală cu 90. Valoarea căutată va rezulta din raportul dintre masa moleculară stabilită experimental și masa moleculară a formulei brute. Deoarece $CH_2O = 12 + 2 + 16 = 30$, se găsește că $n = \frac{90}{30} = 3$, deci formula moleculară a substanței A va fi:

$$(CH_2O)_3 \quad \text{sau} \quad C_3H_6O_3$$

De obicei, după stabilirea formulei procentuale și determinarea masei moleculare, se calculează direct formula moleculară, neglijînd formula brută. Calculul se face aplicînd relația

$$\text{nr. atomi} = \frac{\% \cdot M}{A \cdot 100}$$



unde $M$ este masa moleculară a substanței, $A$ — masa atomică a elementului, al cărui procent este notat cu % și al cărui număr de atomi, din formula moleculară, se urmărește. Rezultă:

$$C: \frac{40 \cdot 90}{12 \cdot 100} = 3 \quad H: \frac{6{,}66 \cdot 90}{1 \cdot 100} = 6 \quad O: \frac{53{,}34 \cdot 90}{16 \cdot 100} = 3$$

de unde se stabilește aceeași formulă moleculară ca mai sus, respectiv $C_3H_6O_3$.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Care este formula procentuală a celui mai simplu compus organic, metanul, a cărui formulă moleculară este $CH_4$?

2. Să se stabilească formula moleculară a unei substanțe organice A, dacă are masa moleculară egală cu 126 și conține 57,14% C, 4,76% H și 38,09% O.

3. În urma analizei elementare cantitative s-a stabilit că o substanță organică A conține 42,85% C, 2,38% H și 16,66% N. Să se stabilească formula sa brută. Să se precizeze care este masa moleculară a substanței A dacă valoarea lui $n$ din formula brută este 2.

4. O substanță organică A, cu masa moleculară 122, dă la analiză următoarele rezultate: din 0,2440 g substanță se obțin 0,6160 g $CO_2$ și 0,1080 g $H_2O$. Să se stabilească formula procentuală, brută și moleculară a substanței A.

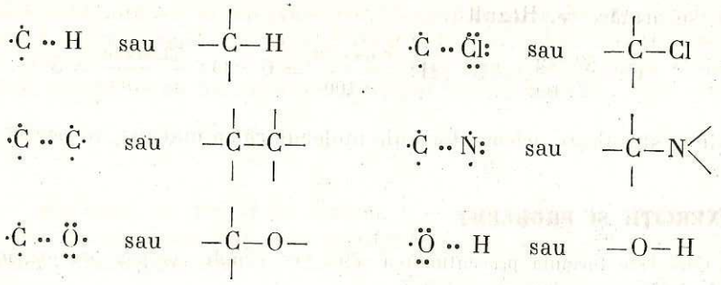
5. Se consideră compușii organici cu următoarele formule moleculare: $C_2H_4$, $C_3H_6$, $C_4H_8$ și $C_5H_{10}$. Să se stabilească formula procentuală a fiecăruia și să se interpreteze rezultatul.

## 1.4. STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

Formula moleculară a unui compus organic precizează compoziția sa calitativă (specii de atomi componenți) și cantitativă (număr de atomi din fiecare specie) dar nu informează cu nimic despre interacțiile dintre atomii prezenți; formule moleculare ca, de exemplu: $C_7H_6O$, $C_{11}H_8O_2$, $C_7H_9N$, $C_7H_7O_2N$ etc. apar la prima vedere ca simple reuniri de diferite specii de atomi, în variate proporții numerice. În realitate orice formulă moleculară reprezintă compoziția unei molecule, în care toți atomii prezenți sînt legați chimic între ei și au un anumit aranjament spațial în cadrul moleculei respective. Aceste două aspecte definesc, împreună, structura chimică a unui compus organic. Pentru a înțelege conținutul și semnificația acestei caracteristici fundamentale a moleculelor organice — structura lor — este necesară cunoașterea posibilităților de legare chimică și de așezare în spațiu a atomilor componenți.

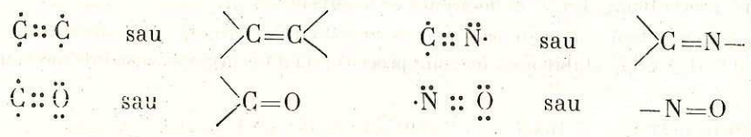
1.4.1. **Legături chimice în compușii organici.** Ca urmare a structurii lor electronice, elementele organogene (C, H, O, N, S, halogenii etc.) își unesc atomii în moleculele organice, prin legături chimice de tip covalent. Acestea rezultă, așa cum se știe, din punerea în comun a unui număr egal de electroni din partea atomilor care se leagă. Cînd doi atomi de specii identice sau diferite pun în comun cîte un electron (participă la legătură cu cîte un orbital mono-

electronic) ei realizează o legătură covalentă simplă. De exemplu, perechile de atomi de mai jos,




indiferent de numărul de electroni ai stratului periferic propriu, au pus în comun, în fiecare caz în parte, cîte un electron; s-a stabilit astfel cîte o legătură covalentă simplă, realizată prin doi electroni (un dublet) denumiți sigma ($\sigma$). Se va observa că atomul de carbon participă la formarea legăturilor simple numai în stare hibridizată, în exemplele de mai sus de tip $sp^3$.

Între doi atomi, identici sau diferiți, se pot pune în comun și cîte doi electroni din partea fiecăruia dacă în structura electronică a atomilor respectivi apar cel puțin doi orbitali monoelectronici. De exemplu, perechile de atomi de mai jos




au pus în comun cîte doi electroni, din partea fiecăruia. S-a stabilit, în acest mod, o legătură covalentă dublă, realizată prin patru electroni sau două dublete electronice de legătură, unul denumit sigma ($\sigma$) și celălalt pi ($\pi$).

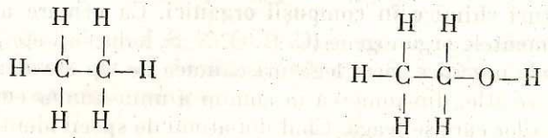
Participarea atomului de carbon la formarea legăturilor duble va fi posibilă numai dacă adoptă starea de hibridizare $sp^2$.

Cînd între doi atomi se pot pune în comun cîte trei electroni din partea fiecăruia, vor rezulta trei dublete electronice de legătură: unul de tip sigma ($\sigma$) și două de tip pi ($\pi$), ceea ce corespunde formării unei legături triple. De exemplu, perechile de atomi de mai jos




au format între ei cîte o legătură covalentă triplă, atomul de carbon adoptînd, în acest caz, hibridizarea *sp*.

Compușii organici în care între atomii componenți apar numai legături covalente simple sînt denumiți *compuși saturați* ca, de exemplu:



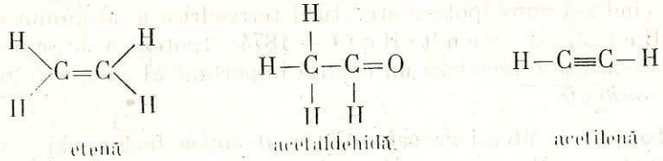
etan



alcool etilic



Compușii organici în care între atomii componenți apar, alături de legăturile covalente simple, și una sau mai multe legături covalente multiple (duble sau triple) sînt denumiți *compuși nesaturați* ca, de ex.:



etenă



acetaldehidă



acetilenă

Din cele de mai sus rezultă că:

— în compușii organici atomii elementelor organogene sînt legați chimic între ei prin legături chimice covalente;

— în compușii organici atomul de carbon este tetracovalent; cel de azot—tricovalent; cel de oxigen—dicovalent și cel de hidrogen sau de halogen—monocovalent;

— în compușii organici legăturile covalente simple se pot stabili între oricare din speciile de atomi ai elementelor organogene indiferent de covalența lor maximală: 1, 2, 3 sau 4; la formarea legăturilor duble participă atomi cu covalența egală cu cel puțin 2, iar la formarea legăturilor triple participă atomi cu covalența egală cu cel puțin 3;

— în compușii organici toate covalențele atomilor componenți sînt satisfăcute prin legături covalente (numai simple, simple și duble, simple și triple sau chiar simple, duble și triple).

Pe lîngă caracterul lor simplu sau multiplu, derivat din structura lor electronică, legăturile chimice covalente prezintă o serie de proprietăți specifice, care determină apariția structurii chimice la moleculele ce conțin astfel de legături între atomii componenți. Acestea sînt:

*a*) legătura covalentă este dirijată în spațiu, pe direcții bine determinate, care se conservă tot timpul existenței moleculei în care apare;

*b*) legăturile covalente fac între ele unghiuri ale căror valori sînt constante pentru o substanță chimică dată;

*c*) atomii legați prin legături covalente sînt situați la distanțe definite și caracteristice;

*d*) numai atomii legați cu legături covalente alcătuiesc molecule propriu-zise (compușii ionici nu sînt formați din molecule).

Molecula celui mai simplu compus organic, metanul, are o formă spațială determinată de geometria orbitalilor hibrizi $sp^3$. Cei patru atomi de hidrogen, legați de unicul atom de carbon prezent, sînt orientați în spațiu către cele patru vîrfuri ale unui tetraedru regulat, în centrul căruia este plasat nucleul atomului de carbon (fig. 7). În acest mod fiecare atom are o poziție definită

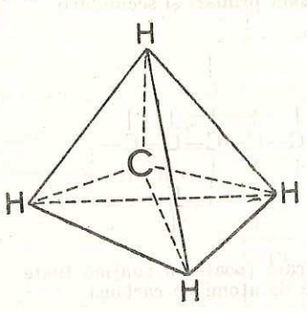
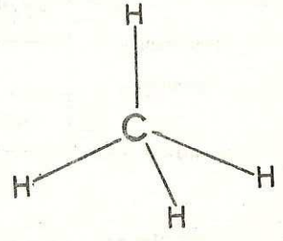


Fig. 7. Structura tetraedrică a moleculei de metan, $CH_4$.

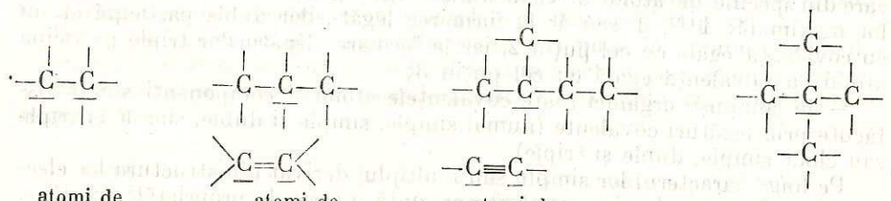


în spațiu, se găsește la o anumită distanță de vecinii săi și, toți la un loc, formează o unitate structurală definită.

Concepția structurii spațiale a moleculelor organice a apărut încă în secolul trecut cînd s-a emis ipoteza structurii tetraedrice a atomului de carbon (A. Le Bel, J. H. van't Hoff — 1874). Ipoteza a devenit apoi certitudine, pe care se întemeiază un capitol important al chimiei organice, denumit *stereochimie*.

1.4.2. **Lanțuri de atomi de carbon.** Un al doilea factor, care determină existența structurii chimice la moleculele organice, îl constituie proprietățile particulare ale atomului de carbon, și anume, cele legate de capacitatea sa de a forma catene de atomi de carbon; în acest sens trebuie să se țină seama de următoarele posibilități ale atomului de carbon:

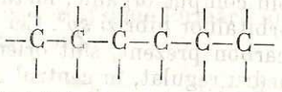
*a*) un atom de carbon poate forma una, două, trei sau patru covalențe cu alți atomi de carbon; el va fi, corespunzător: primar, secundar, terțiar, cuaternar:



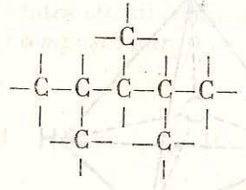
atomi de carbon primari — atomi de carbon secundari — atomi de carbon terțiari — atom de carbon cuaternar

într-un schelet de mai mulți atomi de carbon legați între ei poate apărea oricare din aceste tipuri;

*b*) atomii de carbon pot forma lanțuri sau *catene* în componența cărora intră de la 2 pînă la mii, chiar zeci de mii, de atomi de carbon. De exemplu, lanțul macromolecular al polietenei este alcătuit din peste 6 000 de atomi de carbon. După modul de dispunere a atomilor de carbon în catenă aceasta poate fi de mai multe feluri:

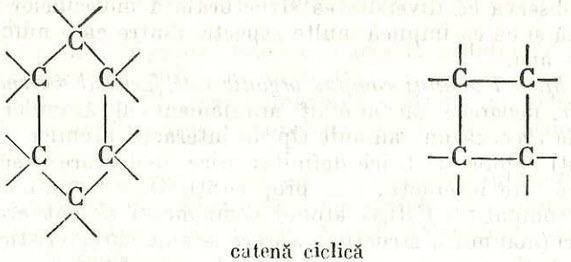


catenă liniară (conține numai atomi de carbon primari și secundari),

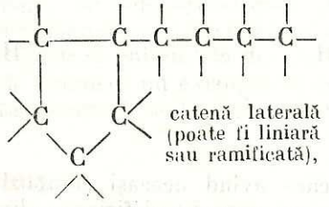


catenă ramificată (poate să conțină toate tipurile de atomi de carbon)





catenă ciclică (conține numai atomi de carbon secundari),



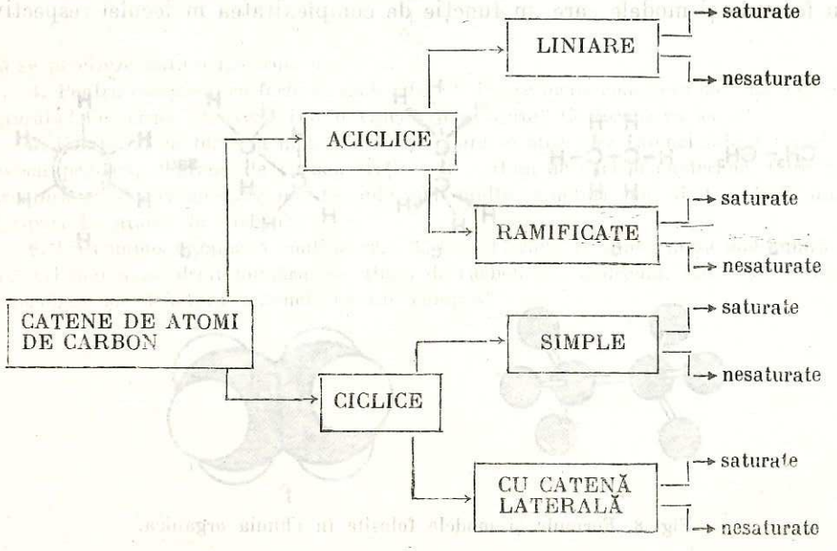
catenă laterală (poate fi liniară sau ramificată),

catenă mixtă (poate să conțină toate tipurile de atomi de carbon).

Aceste tipuri de catene au dus la împărțirea compușilor organici în două mari clase: *compuși aciclici și compuși ciclici*, împărțire care stă la baza sistematizării și nomenclaturii în chimia organică.

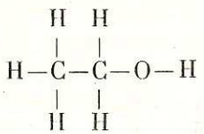
Dacă între atomii componenți ai oricăreia din catenele enumerate nu apar decît legături covalente simple, catena respectivă este *saturată;* în cazul în care, într-o catenă oarecare, alături de legături covalente simple apar și legături covalente multiple (duble sau triple), catena respectivă este *nesaturată.*

Aceste elemente structurale, fundamentale pentru moleculele compușilor organici, pot fi schematizate astfel:

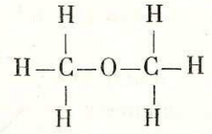


Se poate observa că diversitatea structurală a moleculelor organice este destul de vastă și că ea implică multe aspecte, dintre care numai o parte au fost abordate aici.

*Structura chimică a unui compus organic este factorul determinant al proprietăților sale*, deoarece un anumit aranjament al atomilor componenți într-o moleculă creează un anumit tip de interacții atomice care se traduc prin proprietăți chimice și fizice definite; orice modificare a acestui aranjament înseamnă alte interacții, alte proprietăți. De exemplu, în cazul unei substanțe cu compoziția $C_2H_6O$ atomii componenți se pot aranja între ei în două moduri (mai multe structuri), cărora le sînt caracteristice proprietăți fizico-chimice distincte:



alcool etilic



eter metilic

Compușii organici, care avînd aceeași compoziție elementară (aceeași formulă moleculară) prezintă proprietăți fizice și chimice deosebite, generate de deosebirile de structură chimică, au fost denumiți *izomeri*, iar existența lor — *izomerie*. Din cauza fenomenului de izomerie, caracterizarea propriu-zisă a unei substanțe organice se face numai prin precizarea structurii sale.

Stabilirea structurii chimice a unui compus organic oarecare se realizează din aproape în aproape, pas cu pas, folosind pentru aceasta atît metode chimice (analiza funcțională calitativă și cantitativă, degradări oxidative urmate de identificarea produșilor rezultați etc.) cît și, mai ales, metode fizice (spectrometrie în ultraviolet, vizibil, infraroșu, de rezonanță magnetică nucleară, de masă etc.).

1.4.3. **Formule structurale.** Reprezentarea unei structuri chimice se face cu formule și modele care, în funcție de complexitatea moleculei respective

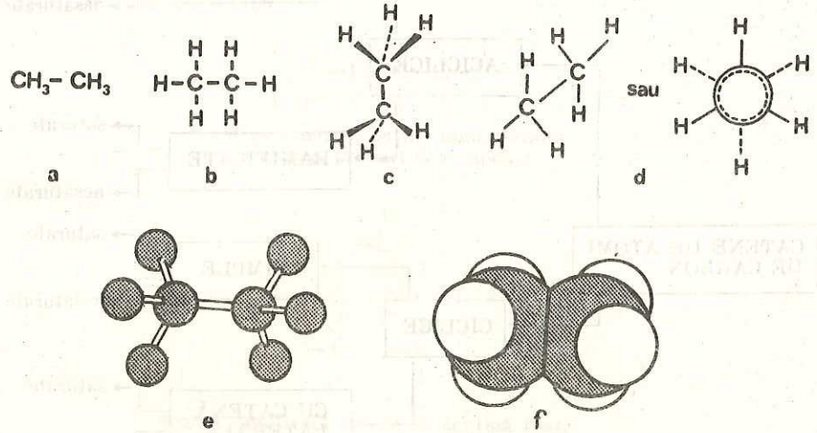



Fig. 8. Formule și modele folosite în chimia organică.



și de nevoia de a pune în evidență anumite particularități structurale ale sale, pot fi (fig. 8):

*a*) formule plane obișnuite, folosite foarte larg datorită comodității lor (nu redau aranjarea atomilor în spațiu);

*b*) formule de proiecție, redau imaginea spațială sau schema moleculei;

*c*) formule de configurație, redau dispoziția substituenților legați de un atom de carbon;

*d*) formule de conformație care indică aranjamentul geometric rezultat prin rotirea atomilor în jurul legăturilor simple (conformația moleculei);

*e*, *f*) modele structurale de diferite tipuri, redau toate detaliile spațiale și geometrice ale moleculei.

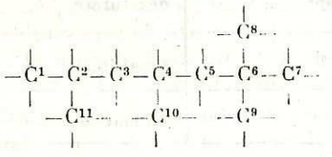
Toate formulele folosite în reprezentarea structurii chimice a unei molecule sînt denumite generic formule structurale și ele au menirea de a caracteriza cît mai exact substanța pe care o reprezintă. Formulele structurale trebuie să reprezinte o structură chimică în deplină concordanță cu proprietățile sale, în special cele chimice; un exemplu în acest sens îl constituie încercările de a reprezenta structura moleculei de benzen.

## EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Se consideră compusul organic cu formula moleculară $C_2H_5Cl$. Să se indice: tipul legăturilor chimice dintre atomii componenți, tipul catenei de atomi de carbon, numărul de aranjamente structurale posibile.

**2.** Aceleași întrebări ca la problema nr. 1, pentru compușii cu formula moleculară $A = C_2H_4Br_2$ și $B = C_6H_{11}Br$ știind că A prezintă două aranjamente structurale, iar B unul singur.

**3.** Se consideră următoarea catenă de atomi de carbon:



Să se precizeze natura fiecăruia dintre ei.

**4.** Pentru compusul cu formula moleculară $C_5H_{10}$ se poate considera posibilă o catenă saturată? Ce formă va avea? Dar o catenă nesaturată? Ce formă va avea?

**5.** Compusul cu formula moleculară $C_7H_{14}$ are în structura catenei sale 4 atomi de carbon primari, 2 atomi de carbon terțiari și 1 atom de carbon cuaternar. Care este structura acestei catene? Se pot formula mai multe structuri conținînd același număr și tipuri de atomi de carbon?

**6.** Un compus organic A conține 82,75% C și 17,25% H și are masa moleculară de 14,5 ori mai mare decît numărul de atomi de carbon din moleculă. Care este formula moleculară și structura catenei acestui compus?

# 2. HIDROCARBURI

Hidrocarburile sînt compuși organici în compoziția cărora apar numai atomi de carbon și hidrogen.

Se cunosc azi peste 30 000 de hidrocarburi clasificate în mai multe clase, după principalele lor caracteristici (tabelul nr. 2).

*Tabelul nr. 2*

**Clasificarea hidrocarburilor**

| Forma catenei | Hibridizare la atom C | Tipul de hidrocarburi | Clasa de hidrocarburi |
|---|---|---|---|
| liniară | $sp^3$ | saturate | alcani |
| ramificată | $sp^3$ | saturate | izoalcani |
| ciclică | $sp^3$ | saturate | cicloalcani |
| liniară | $sp^3$ și $sp^2$ | nesaturate | alchene |
| liniară | $sp^3$ și $sp^2$ | nesaturate | alcadiene |
| liniară | $sp^2$ și $sp$ | nesaturate | alchine |
| ciclică | $sp^2$ | aromatice | arene |

Hidrocarburile sînt combinații de bază; de la ele derivă toate clasele de compuși organici în molecula cărora, în locul unuia sau mai multor atomi de hidrogen, apar atomi sau grupări de atomi care conțin și celelalte elemente organogene.

## 2.1. ALCANI

2.1.1. **Definiție, nomenclatură, omologie.** Se numesc *alcani* (parafine) hidrocarburile în care nu apar decît legături simple de tipul C—C și C—H și la care raportul numeric dintre cele două tipuri de atomi este exprimat prin formula:

$$C_nH_{2n+2}$$

în care $n$ reprezintă numărul atomilor de carbon din moleculă.



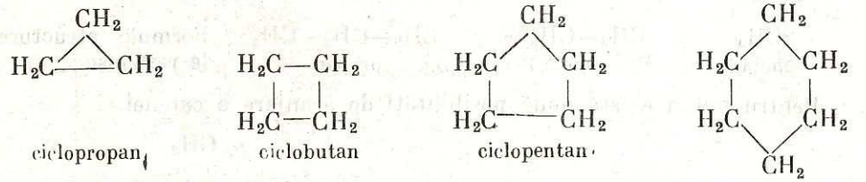
Alcanii sînt *hidrocarburi saturate aciclice*. Aceste hidrocarburi sînt *saturate* pentru că datorită raportului numeric de mai sus, au un conținut maxim posibil de atomi de hidrogen; se numesc *aciclice* fiindcă au catene de carbon deschise (liniare sau ramificate).

Dacă se înlocuiește în formula de mai sus $n$ cu valori întregi și succesive (șirul natural al numerelor) vor rezulta formulele moleculare corespunzătoare, fiecare în parte, cîte unui alcan. Numele acestuia se va exprima după următoarea regulă: la numeralul care arată numărul de atomi de carbon din moleculă, exprimat în limba greacă, se adaugă sufixul *an*, excepție făcînd primii patru termeni, care au denumiri specifice.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $n = 1$ | $CH_4$ | metan | $CH_4$ |
| $n = 2$ | $C_2H_6$ | etan | $CH_3-CH_3$ |
| $n = 3$ | $C_3H_8$ | propan | $CH_3-CH_2-CH_3$ |
| $n = 4$ | $C_4H_{10}$ | butan | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ |
| $n = 5$ | $C_5H_{12}$ | pentan | $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ |
| $n = 6$ | $C_6H_{14}$ | hexan | $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ |
| $n = 7$ | $C_7H_{16}$ | heptan | $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ |
| $n = 8$ | $C_8H_{18}$ | octan | $CH_3-(CH_2)_6-CH_3$ |
| $n = 9$ | $C_9H_{20}$ | nonan | $CH_3-(CH_2)_7-CH_3$ |
| $n = 10$ | $C_{10}H_{22}$ | decan | $CH_3-(CH_2)_8-CH_3$ |
| $n = 11$ | $C_{11}H_{24}$ | undecan | $CH_3-(CH_2)_9-CH_3$ |
| $n = 12$ | $C_{12}H_{26}$ | dodecan | $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$ |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | |
| $n = 20$ | $C_{20}H_{42}$ | eicosan | $CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$ |

Toți alcanii de mai sus au catene liniare. La alcanii cu patru sau mai mulți atomi de carbon în moleculă poate apărea însă ramificarea lanțului; de aceea în denumirea alcanilor trebuie specificată și natura lanțului. Acest lucru se realizează prin adăugarea la numele alcanului a prefixului *normal* pentru cei cu lanțul liniar și *izo* pentru cei cu lanțul ramificat.

*Cicloalcani* (cicloparafine). Sînt hidrocarburile ciclice saturate care conțin o catenă de carbon închisă sau ciclică și au formula generală $C_nH_{2n}$. Cîteva exemple de cicloalcani sînt:

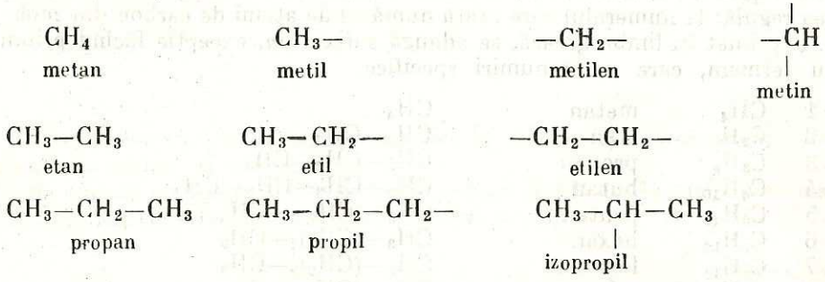



Se observă că fiecare termen al seriilor de alcani și cicloalcani prezentate mai înainte se deosebește de vecinii săi imediați printr-o grupare metilen ($-CH_2-$). O astfel de serie se numește serie *omoloagă*, iar membrii seriei sînt consideraţi *omologi* unul în raport cu celălalt. Deoarece într-o serie omoloagă se conservă particularitățile structurale, termenii respectivi au proprietăți asemănătoare.

2.1.2. **Radicali.** Dacă din molecula unui alcan se îndepărtează un atom de hidrogen rezultă un rest de hidrocarbură cu o valență nesatisfăcută la un atom

de carbon. Acesta poartă numele de radical hidrocarbonat alcanic, sau mai obișnuit *radical alchil.*

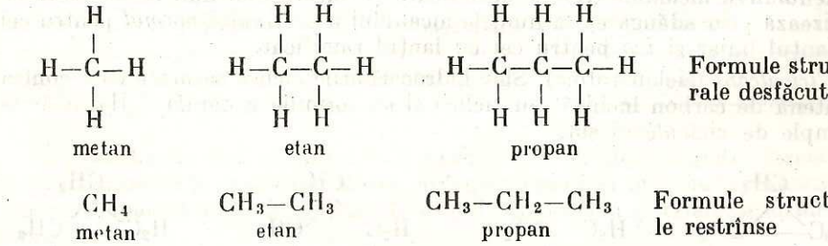
Numele radicalilor alchil cu o singură valență liberă (radicali monovalenți) se formează din numele hidrocarburii respective în care se înlocuiește sufixul *an* cu *il.* Sufixul *ilen* este folosit pentru radicalii divalenți, sufixul *in* pentru cei trivalenți etc. Exemple:



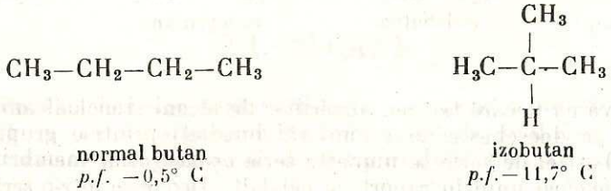

Din punct de vedere electronic un radical este o moleculă care poartă la unul din atomii săi, în acest caz la carbon, un număr impar de electroni, deoarece unul din orbitali este ocupat de un singur electron.

Trebuie precizat că radicalii alchil nu pot exista în stare liberă ca substanțe stabile; ei apar în anumite reacții chimice în care se și consumă, transformîndu-se în substanțe stabile, cu toate valențele satisfăcute. (Se.cunosc și radicali „liberi", cu o anumită durată de viață măsurabilă, dar cu structuri mult mai complicate decît ale radicalilor alchil.)

2.1.3. **Izomerie.** Atomii din metan, etan și propan nu se pot aranja decît în cîte un singur mod, adică:




Pentru butan există două posibilități de aranjare a catenei:



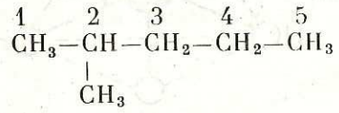

Cei doi termeni au aceeași formulă moleculară $C_4H_{10}$ dar structuri diferite, deci și proprietăți diferite. Acești doi compuși sînt izomeri. Pentru că în acest caz izomeria se datorește ramificării catenei, ea poartă numele de *izomerie de catenă.*



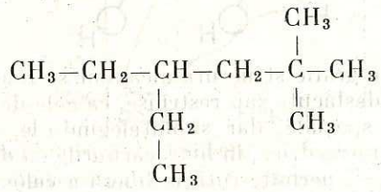
În continuare, în seria alcanilor, înmulțirea numărului de atomi de carbon aduce după sine înmulțirea numărului de izomeri de catenă (de exemplu $C_6H_{14}$ are cinci izomeri, $C_{10}H_{22}$ are 75 izomeri, $C_{20}H_{42}$ are 366 319 izomeri).

Pentru a nu se crea confuzii de nomenclatură, toți izomerii de catenă ai alcanilor (izoalcanii) se denumesc după următoarea regulă:

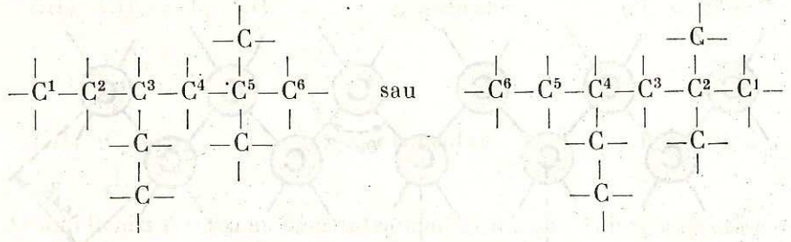
Se stabilește cea mai lungă catenă liniară, se numerotează de la un capăt la altul atomii de carbon, în așa fel încît catena laterală să ocupe poziția cu numărul cel mai mic, se denumesc ca radicali catenele laterale (ramificările), se indică poziția lor prin cifre și la sfîrșit se adaugă numele alcanului cu catena liniară stabilită. Cum se va denumi, de exemplu, izoalcanul cu următoarea formulă:




se numește: 2-metil-pentan (și nu 4-metil-pentan). În cazul izoalcanilor cu mai multe ramificări numerotarea catenei de bază trebuie să se facă astfel încît suma indicilor care arată poziția ramificărilor să fie minimă. Citirea radicalilor se face în ordine alfabetică; astfel etilul va fi menționat înaintea metilului. Prezența mai multor radicali identici se indică prin prefixe: di, tri, etc. Care este, de pildă, denumirea corectă a izoalcanului cu formula:




Catena liniară cea mai lungă este cea alcătuită din șase atomi de carbon; deci baza denumirii o va constitui numele alcanului corespunzător — hexanul. Numerotarea atomilor de carbon se poate face însă în două moduri și anume:




Pe baza regulei generale, substanța de mai sus poate fi denumită astfel:

3-etil-5,5-dimetil hexan sau 4-etil-2,2-dimetil hexan

Dintre cele două denumiri posibile, este corectă ultima, suma indicilor de poziție (2 + 2 + 4 = 8) fiind mai mică decît în primul caz (5 + 5 + 3 = 13).

- Denumiți izobutanul, ținînd seama de regula formulată mai sus.
- Care este denumirea corectă pentru un izomer al octanului: 2,2,4-trimetil pentan sau 2,4,4-trimetil pentan? Scrieți formula structurală a izomerului.

2.1.4. **Structură.** În molecula alcanilor toți atomii de carbon au starea de hibridizare $sp^3$. În această stare unghiurile dintre valențele atomului de carbon sînt de 109° 28′; ele sînt orientate în spațiu după direcțiile celor patru vîrfuri ale unui tetraedru regulat. Modelele spațiale ale primilor doi termeni ai seriei alcanilor sînt redate în figura 9.

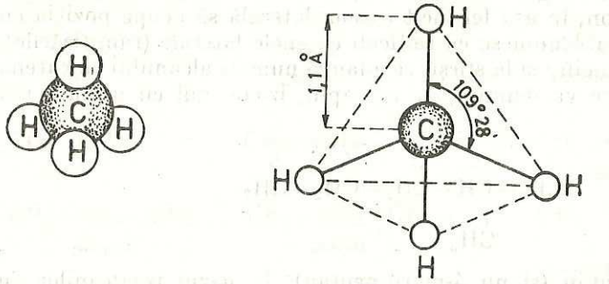



Fig. 9. Modelele spațiale ale moleculelor de metan și de etan.

Pentru a reprezenta grafic structura alcanilor se folosesc cel mai des formule plane obișnuite (desfăcute sau restrînse, ca cele de la pagina 22), renunțîndu-se la formulele spațiale, dar subînțelegîndu-le.

Datorită orientării tetraedrice, în hidrocarburile cu doi și mai mulți atomi de carbon, legătura C—C permite rotația liberă a celor două grupe de atomi pe care le unește . Hidrocarburile cu catene liniare au de fapt forma de linii frînte, care din cauza rotației libere pot lua forme variabile. Cea mai stabilă este însă forma în zig-zag, cu toți atomii de carbon în același plan, ca în figura 10.

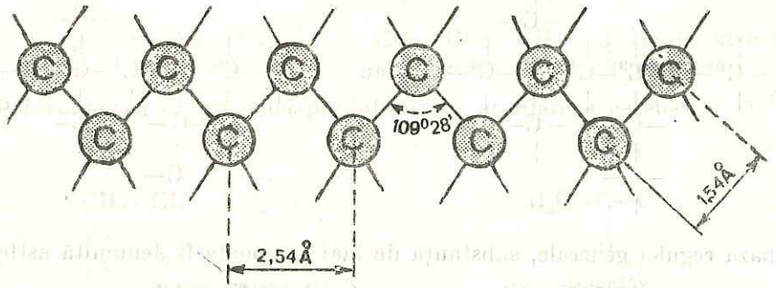



Fig. 10. Forma de zig-zag a lanțului de atomi de carbon într-un normal-alcan.

2.1.5. **Stare naturală.** Principalele surse de alcani sînt *gazele naturale* și *petrolul*.

Gazele naturale pot fi:

a) *formate din metan* (gazul metan) și



b) *gaze de sondă* sau gaze de petrol (conținînd alcani de la $C_1$ la $C_5$). Petrolul este un amestec de hidrocarburi (vezi 2.5.).

Țara noastră dispune de astfel de zăcăminte: în Ardeal se află gaz metan; în Moldova, în partea sudică a Carpaților, în zona Argeșului și Olteniei sînt zăcăminte de petrol.

O sursă naturală pentru obținerea hidrocarburilor mai este cărbunele și oxidul de carbon obținut din acesta.

2.1.6. **Proprietăți fizice.** La temperatura și presiunea obișnuită alcanii pot fi gazoși, lichizi sau solizi, în funcție de atomii de carbon din moleculă. Astfel termenii inferiori (pînă la butan $C_4$) sînt gazoși, termenii medii (pînă la pentadecan $C_{15}$) sînt lichizi, iar cei superiori (peste $C_{16}$) sînt solizi.

Această modificare a stării de agregare se datorește creșterii continue a punctelor de fierbere și de topire cu numărul atomilor de carbon (fig. 11).

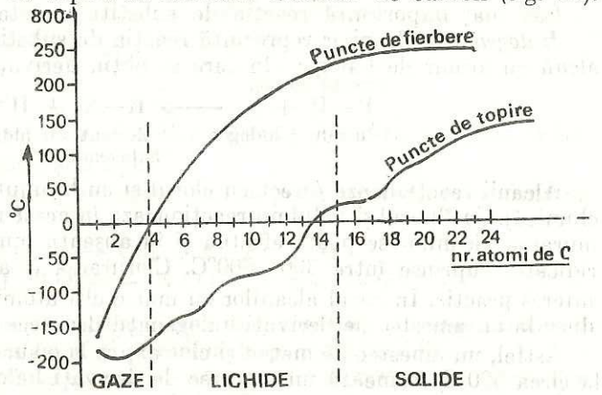



Fig. 11. Variația constantelor termice și a stării de agregare la *n*-alcani.

În seriile omoloage, punctele de fierbere și de topire cresc cu creșterea masei moleculare. Această regulă generală se păstrează și în cazul izoalcanilor, dar ramificarea micșorează punctul de fierbere al compușilor respectivi, de exemplu:

| | | |
|---|---|---|
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | *n*-pentan | p.f. = 36°C |
| $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ | izopentan | p.f. = 27,8°C |
| $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ | neopentan | p.f. = 9,4°C |

Alcanii lichizi și solizi au densitatea mai mică decît unitatea (plutesc deasupra apei). Sînt substanțe insolubile în apă, dar solubile în solvenți organici: benzen, alcool, eter, cloroform etc. Alcanii lichizi sînt solvenți pentru multe substanțe organice.

Alcanii gazoși nu au miros și de aceea, pentru depistarea scăpărilor de gaze din conducte sau din butelii (aragaz), li se adaugă substanțe urît mirositoare (compuși organici ai sulfului, numiți *mercaptani*), a căror prezență este foarte ușor de sesizat.

2.1.7. **Proprietăți chimice.** Denumirea de „parafine", care provine de la parum affinis = afinitate (chimică) mică, este folosită și astăzi pentru alcani

și izoalcani. Ea exprimă reactivitatea scăzută a termenilor din această clasă de hidrocarburi.

Reacțiile chimice la care participă alcanii se pot grupa după natura legăturilor covalente care se desfac.

— Legătura C—H se desface la substituție, dehidrogenare, oxidare.

— Legătura C—C se desface la descompunere termică, izomerizare, ardere.

1. *Reacțiile de substituție* sînt acele transformări chimice ale alcanilor în care, sub acțiunea unui anumit reactant, unul sau mai mulți atomi de hidrogen din alcanul respectiv sînt înlocuiți cu atomi sau grupe de atomi proveniți din reactant.

Reacțiile de substituție sînt reacții caracteristice alcanilor (hidrocarburilor saturate) dar se întîlnesc și la alte clase de hidrocarburi, precum și la substanțe cum sînt derivații halogenați, alcoolii, acizii etc.

Cea mai importantă reacție de substituție este halogenarea.

*Halogenarea* alcanilor reprezintă reacția de substituție a hidrogenului din alcan cu atomi de halogen, în care se obțin derivați halogenați:

$$\underset{\text{alcan}}{R-H} + \underset{\text{halogen}}{X_2} \longrightarrow \underset{\substack{\text{derivat}\\ \text{halogenat}}}{R-X} + \underset{\text{hidracid}}{HX}$$

Alcanii reacționează direct cu clorul și cu bromul la lumină (reacție fotochimică). Cu fluorul și iodul nu reacționează în acest mod. Clorurarea sau bromurarea alcanilor se poate efectua și în absența luminii, dar la temperaturi ridicate, cuprinse între 300—600°C. Clorurarea (reacția cu clorul) prezintă interes practic. În cazul alcanilor cu mai mulți atomi de carbon, reacția conduce la un amestec de derivați halogenați, deoarece nu este selectivă.

Astfel, un amestec de metan și clor expus la o sursă de lumină sau încălzit la circa 500°C formează un amestec de derivați halogenați:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{clorură de}\\ \text{metil}}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{clorură de}\\ \text{metilen}}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{cloroform}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{tetraclorură}\\ \text{de carbon}}}{CCl_4} + HCl$$

2. *Reacțiile de izomerizare* sînt acele transformări, în care normal alcanii, sub acțiunea unor catalizatori, ca bromura sau clorura de aluminiu anhidră, la temperaturi de 50—100°C, se transformă în izomeri cu structură ramificată, adică în izoalcani.

Astfel butanul normal trece în izobutan:

$$\underset{n\text{-butan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \rightleftharpoons \underset{\substack{\\ CH_3\\ \text{izo-butan}}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3}$$

Reacțiile de izomerizare au aplicații practice în obținerea benzinelor de calitate superioară, pentru că izoalcanii ard mai bine în motoarele cu explozie ale automobilelor decît cei cu catene normale (vezi 2.5.).



3. *Reacțiile de oxidare* sînt transformările suferite de alcani sub acțiunea oxigenului. Acestea pot fi: *oxidări incomplete* sau *oxidări* și *oxidări totale* sau *arderi*.

a) *Oxidările* sînt transformările care conduc la produși ce aparțin altor clase de substanțe, ca alcooli, aldehide, acizi etc., în funcție de condițiile de lucru.

Importanță practică prezintă oxidările metanului:

$$CH_4 + 1/2O_2 \xrightarrow[400^\circ C]{60\ atm} \underset{\substack{\text{alcool metilic}\\ \text{(metanol)}}}{CH_3OH}$$

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[400-600\ C]{\text{oxizi de azot}} \underset{\substack{\text{aldehidă}\\ \text{formică}}}{CH_2O} + H_2O$$

$$2\ CH_4 + O_2 \longrightarrow \underbrace{2\ CO + 4\ H_2}_{\substack{\text{gaz de}\\ \text{sinteză}}}$$

b) *Arderi*. Oxidarea totală a alcanilor, numită și *ardere*, conduce la formarea dioxidului de carbon și a apei.

Astfel, arderea metanului, butanului etc. se poate exprima prin următoarele ecuații chimice:

$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O + Q$$

$$C_4H_{10} + 13/2\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O + Q$$

Aceste reacții sînt însoțite de degajarea unei cantități corespunzătoare de căldură ($Q$) și stau la baza folosirii alcanilor drept combustibili.

Alcanii cu număr mare de atomi de carbon ard progresiv și cu viteze controlabile; termenii inferiori, gazoși sau lichizi în stare de vapori, formează cu oxigenul sau cu aerul amestecuri detonante, capabile să producă explozii sub influența unei scîntei. Un exemplu îl constituie detonația metanului care se poate produce între concentrațiile limită ale acestuia în aer (5—15%). Se impune de aceea să se ia măsuri de precauție deosebite ca să nu existe pe conducte scăpări de gaze naturale, ce pot provoca accidente.

4. *Descompunerea termică a alcanilor*. Datorită inerției lor chimice alcanii prezintă o mare stabilitate termică, putînd fi încălziți pînă la 300—400°C fără a suferi vreo transformare. La temperaturi mai ridicate au loc ruperi ale legăturilor covalente C—C și C—H în urma cărora din moleculele mai mari, ale unor alcani superiori, rezultă molecule mai mici de hidrocarburi saturate și nesaturate.

După temperatura la care are loc descompunerea termică aceasta poate fi: *cracare*, cînd $t < 650^\circ C$ și *piroliză*, cînd $t > 650^\circ C$.

Un exemplu îl constituie descompunerea termică a butanului, la 600°C, cînd au loc următoarele reacții:

$$\underset{\text{butan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow \underset{\text{metan}}{CH_4} + \underset{\text{propenă}}{CH_2=CH-CH_3} \\ \rightarrow \underset{\text{etan}}{CH_3-CH_3} + \underset{\text{etenă}}{CH_2=CH_2} \end{cases} \left\{ \text{Reacții de cracare} \right.$$

$$\begin{cases} \rightarrow \underset{\text{1-butenă}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3} + H_2 \\ \rightarrow \underset{\text{2-butenă}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + H_2 \end{cases} \left\{ \text{Reacții de dehidrogenare} \right.$$

După cum se observă au loc două tipuri de reacții:

— reacții de rupere a unor legături C—C, numite *reacții de cracare*,

— reacții de rupere a unor legături C—H, numite *reacții de dehidrogenare*.

La alcanii superiori, cu număr mare de atomi de carbon, posibilitățile de rupere ale moleculei cresc foarte mult, astfel că se obțin amestecuri de alcani și alchene cu molecule de diferite mărimi.

Descompunerea termică a alcanilor își găsește aplicații practice deosebit de importante în valorificarea rațională și superioară a petrolului și va fi reluată sub acest aspect la capitolul respectiv.

2.1.8. **Metanul** $CH_4$. A fost descoperit de A. Volta în 1778 în mîlul bălților și a fost numit *gaz de baltă*. În scoarța terestră formează zăcăminte în care puritatea poate atinge 99%. Țara noastră posedă zăcăminte de metan cu puritate ridicată (98—99%), cele mai importante fiind cele de la Sărmășel, Copșa Mică, Bazna, Nadeș, Șincai, Deleni, Bogata etc.

Metanul apare și în minele de cărbuni unde, împreună cu aerul, formează amestecul exploziv denumit *gaz grizu;* mai apare în gazele de cocserie și în cele de cracare.

Metanul se extrage din zăcămintele naturale cu ajutorul sondelor. De aici se transportă la consumatori (laboratoare, industrie, termocentrale, locuințe etc.) cu ajutorul conductelor.

Metanul mai este utilizat drept combustibil dar azi se pune un accent deosebit pe transformarea lui într-o serie de compuși chimici de o mare importanță practică. Această prelucrare se numește *chimizarea metanului.* Este suficient să precizăm că prin chimizare valoarea unui metru cub de gaz metan crește de circa 30 de ori, ca să ne dăm seama de importanța economică a acesteia.

Principalele direcții de chimizare a metanului sînt:

a) *Chimizare prin clorurare* (vezi 2.1.7.). Produșii obținuți au diferite întrebuințări. Astfel, clorura de metil ($CH_3Cl$) este un bun agent frigorific, clorura de metilen ($CH_2Cl_2$) și tetraclorura de carbon ($CCl_4$) se întrebuințează ca solvenți. Tetraclorura de carbon se întrebuințează și la stingerea incendiilor.

b) *Chimizare prin oxidare.* După cum s-a văzut în paginile anterioare, metanul, prin oxidare în diverse condiții, poate forma: alcool metilic, aldehidă formică și gaz de sinteză. Prin oxidare, metanul mai poate forma și negru de fum, conform reacției:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow \underset{\text{negru de fum}}{C} + 2\ H_2O$$

Randamentul de obținere a negrului de fum prin acest procedeu este foarte mic și nerentabil. Astăzi se fabrică negrul de fum mult mai rentabil din produse petroliere, de exemplu la noi în țară la Pitești. Negrul de fum este utilizat în prelucrarea cauciucului, obținerea cernelurilor de tipar, tușuri etc.

Cînd oxidarea metanului se face cu oxigen din aer, azotul existent rămîne necombinat:

$$CH_4 + \text{aer}\ (O_2 + N_2) \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O + N_2$$

procesul constituind o importantă sursă de azot.

c) *Chimizare prin oxidare parțială cu vapori de apă.* Prin oxidarea metanului cu vapori de apă se obține gaz de sinteză:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[650-900°C]{Ni} \underset{\text{gaz de sinteză}}{CO + 3H_2}$$



Gazul de sinteză obținut este folosit la scară industrială în diverse sinteze de alcooli, aldehide etc.

d) *Amonoxidarea metanului.* Este reacția metanului cu amoniac și aer, cu formare de acid cianhidric:

$$CH_4 + NH_3 + 3/2O_2 \xrightarrow{Pt,\ 1000°C} \underset{\substack{\text{acid}\\\text{cianhidric}}}{HCN} + 3\ H_2O$$

e) *Obținerea din metan a acetilenei.* Din metan se poate obține acetilenă, cu largi utilizări practice (vezi 2.3.).

Produsele chimice obținute prin reacțiile descrise mai sus și-au găsit largi aplicații industriale în marile combinate chimice ale țării noastre, fiind prelucrate în continuare, prin alte procese chimice. Chimizarea metanului poate fi urmărită, în ansamblu, pe schema din figura 12.

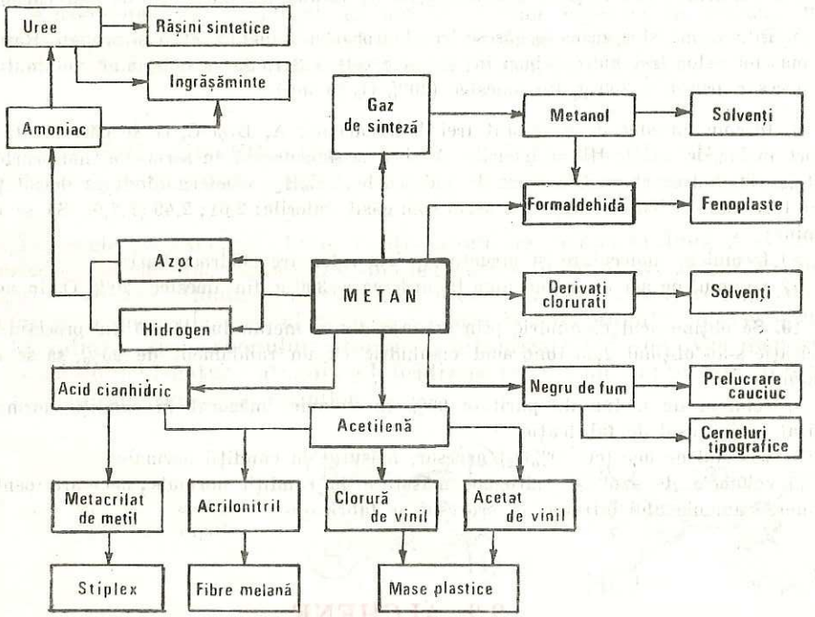



Fig. 12. Schema chimizării metanului.

## EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Scrieți și denumiți izomerii pentanului și ai hexanului.
2. Scrieți formulele structurale ale următorilor alcani:

   3-etil-2,2-dimetil-pentan
   5-etil-2-metil-heptan
   2,2-3,3-tetrametil-butan
   3,3-dimetil-octan
3. Încercuiți răspunsurile corecte:

*a)* În reacțiile de substituție se rup legături:

1) C—C; 2) C—H.

*b)* Gazul de sinteză se obține printr-o oxidare a metanului: 1) completă; 2) incompletă.

*c)* În reacțiile de descompunere termică au loc reacții de: 1) substituție; 2) cracare; 3) dehidrogenare.

**4.** O probă de hidrocarbură gazoasă cu un volum de 112 $cm^3$ (condiții normale) dă prin ardere 0,88 g $CO_2$ și 0,45 g $H_2O$. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii.

**5.** Principalul constituent al gazului metan este metanul. Scrieți ecuația reacției de ardere și calculați:

*a)* volumul de $CO_2$ (măsurat în condiții normale) rezultat la arderea a 4 g $CH_4$;

*b)* numărul de moli de vapori de apă ce rezultă prin arderea a 1/4 moli $CH_4$;

*c)* volumul de aer (cu 20% $O_2$) necesar pentru arderea a 8,96 l $CH_4$.

**6.** Într-un cilindru se găsesc 80 kg $CH_4$ la 100 atm. Folosind o parte din gaz, presiunea din cilindru scade la 30 atm. Ce cantitate de metan a rămas în cilindru?

**7.** Pentru a efectua analiza unui amestec de metan și etan se ard 40 l amestec. Rezultă din ardere 72 l $CO_2$. Ce compoziție în % volume are amestecul de hidrocarburi?

**8.** Într-un amestec gazos se găsesc trei hidrocarburi: metan, etan și propan. Raportul maselor celor trei hidrocarburi în amestec este 1:3:1. Să se determine volumul de aer necesar arderii a 300 g din amestec (20% $O_2$ în aer).

**9.** Într-un amestec de gaze sînt trei hidrocarburi: A, B și C, ce se găsesc într-un raport molar de 1:3:1. Hidrocarburile A și B se încadrează în seria de hidrocarburi $C_nH_{2n+2}$, iar hidrocarbura C în seria de hidrocarburi $C_nH_{2n}$. Determinîndu-se densitățile celor trei hidrocarburi în raport cu aerul s-au găsit valorile: 2,01; 2,49 și 2,9. Să se determine:

*a)* formulele moleculare și structurale ale celor trei hidrocarburi;

*b)* volumul de aer ce se consumă la arderea a 300 g din amestec (20% $O_2$ în aer).

**10.** Se obține acid cianhidric prin amonoxidarea metanului. Dacă în procesul de fabricație s-au obținut 2,43 tone acid cianhidric cu un randament de 90%, să se determine:

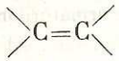
a) volumul de metan de puritate 99% în volume, măsurat în condiții normale, utilizat în procesul de fabricație;

b) volumul de aer (cu 20%$O_2$) necesar, măsurat în condiții normale;

c) volumele de azot și hidrogen, măsurate în condiții normale, necesare pentru obținerea amoniacului introdus în procesul de fabricație.

## 2.2. ALCHENE

2.2.1. **Definiție, nomenclatură, structură.** Se numesc *alchene* hidrocarburile aciclice care conțin în molecula lor o legătură covalentă dublă între doi atomi de carbon



și în care raportul dintre numărul atomilor de carbon și al celor de hidrogen este redat de formula:

$$C_nH_{2n}$$



Față de alcanii cu același număr de atomi de carbon, alchenele au doi atomi de hidrogen mai puțin, deoarece dubla legătură reprezintă o nesaturare, alchenele fiind *hidrocarburi nesaturate.*

Numele hidrocarburilor din această serie se face prin înlocuirea sufixului *an*, din numele alcanului cu același număr de atomi de carbon, cu sufixul *enă.*

| | |
|---|---|
| $CH_3-CH_3$ etan | $H_2C=CH_2$ etenă |
| $CH_3-CH_2-CH_3$ propan | $CH_3-CH=CH_2$ propenă |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ butan | $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ butenă... |

pentenă, hexenă, heptenă, octenă etc.

Se mai utilizează și terminația veche de *ilenă*: etilenă, propilenă, butilenă etc. Aceste hidrocarburi se mai numesc și *olefine*, datorită faptului că derivații lor clorurați și bromurați sînt lichide uleioase.

În cazul în care catena este ramificată se ține seama, pentru denumire, de regulile indicate la alcani.

De asemenea, se precizează și poziția dublei legături în catenă, prin indici numerici, alegîndu-se pentru numerotarea catenei situația în care indicele ce indică poziția dublei legături să fie minim. Exemple:

$$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$$

1-butenă (nu 3-butenă)

$$\overset{1}{H_3C}-\overset{2}{\overset{|}{C}}(CH_3)=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_3}$$

2-metil-2-butenă (nu 3-metil-2-butenă)

Alchenele, cu excepția etenei, conțin atomi de carbon în două stări de hibridizare: cei care fac parte din dubla legătură au hibridizare $sp^2$, toți ceilalți atomi de carbon aflîndu-se în starea de hibridizare $sp^3$. Aranjarea spațială a atomilor în molecula unei alchene se va face în concordanță cu aceste stări de hibridizare ale carbonului: atomii cu hibridizare $sp^2$ vor avea dispoziția specifică dublei legături; atomii cu hibridizare $sp^3$ vor alcătui un lanț în formă de zig-zag, identic cu al alcanilor.

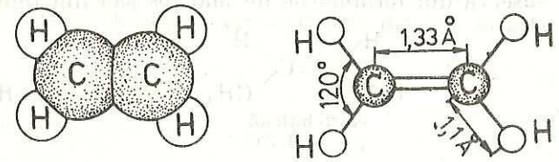



Fig. 13. Modelul spațial al moleculei de etenă.

Modelele spațiale ale primului reprezentant al clasei, etena, sînt redate în figura 13.

2.2.2. **Izomerie.** În afară de izomeria de catenă, întîlnită la alcani, alchenele pot genera un nou tip de izomerie, denumită *izomerie de poziție.* Ea este cauzată de locul pe care dubla legătură îl poate ocupa în catena de atomi de carbon. În acest sens, de exemplu, butena se prezintă sub forma a doi izomeri de poziție:

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$$

1-butenă

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_3}$$

2-butenă

poziția dublei legături fiind precizată prin indici numerici.

Ca urmare a prezenței dublei legături alchenele pot prezenta, dacă sînt respectate anumite condiții, și un alt tip de izomerie, denumită *izomerie geometrică*. Atomii de carbon legați printr-o legătură dublă au o poziție rigidă în moleculă; ei nu se pot roti unul față de celălalt în jurul legăturii σ (sigma). Dacă substituenții fiecărui atom de carbon sînt diferiți pot rezulta două aranjamente spațiale diferite sau doi izomeri geometrici. De exemplu, în cazul 2-butenei, atomii de carbon legați prin dublă legătură (deci cu rotirea blocată) poartă cîte doi substituenți: un atom de hidrogen și un radical metil. Față de un plan de referință — planul determinat de electronii π (pi) ai dublei legături — cei doi atomi de hidrogen (sau cei doi radicali metil) se pot găsi fie de aceeași parte a acestui plan (cazul izomerului geometric denumit *cis*), fie de o parte și de alta a acestui plan (cazul izomerului *trans*), așa cum se poate observa din formulările de mai jos sau din figura 14.

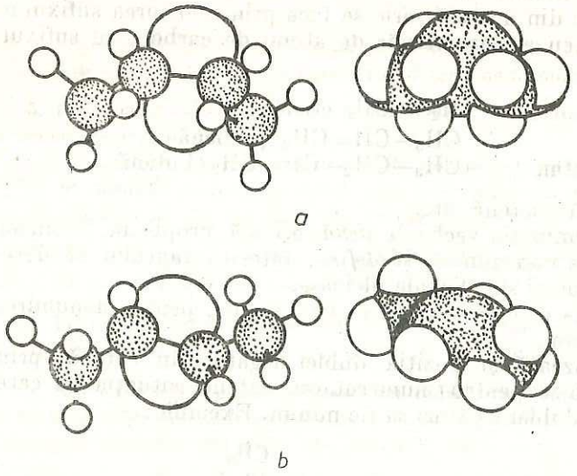
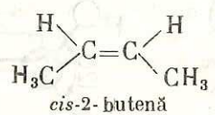
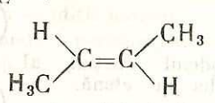



Fig. 14. Modelul spațial al izomerilor geometrici ai-2 butenei:
*a)* izomerul *cis*. *b)* izomerul *trans*.



*cis*-2-butenă
p.f. = 3,7°C



*trans*-2-butenă
p.f. = 1°C

2.2.3. **Alcadiene** (diene). Hidrocarburile nesaturate aciclice ce conțin două duble legături se numesc *alcadiene* sau *diene*. Acestea au cu patru atomi de hidrogen mai puțin decît alcanii corespunzători. Formula generală a clasei este: $C_nH_{2n-2}$

Denumirea alcadienelor se face prin înlocuirea sufixului *an* din numele alcanilor cu sufixul *dienă*. De exemplu:

$CH_3-CH_2-CH_3$ — propan

$CH_2=C=CH_2$ — propadienă

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ — butan

$CH_2=CH-CH=CH_2$ — butadienă



Cele mai importante diene sînt butadiena și omologul său, 2-metil-butadiena sau izoprenul:

$$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

2-metil-butadienă (izopren)

2.2.4. **Metode de preparare a alchenelor**

1. *Deshidratarea alcoolilor.* Prin încălzire cu acid sulfuric concentrat (sau cu alți acizi tari) la 150—200°C alcoolii elimină apă, formînd alchene:

$$\underset{\displaystyle H\quad OH}{\underset{|\quad|}{R-CH-CH_2}} \xrightarrow{H_2SO_4,\ 200^\circ C} R-CH=CH_2 + H_2O$$

alcool — alchenă

**DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ**

**Sinteza etenei din alcool etilic**

Prin încălzirea la 160—200° C a alcoolului etilic cu acid sulfuric se obține etena conform reacției:

$$\underset{\displaystyle H\quad OH}{\underset{|\quad|}{CH_2-CH_2}} \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Se folosește un balon cu fund rotund de circa 500 ml capacitate, prevăzut cu un dop de cauciuc cu două orificii. Într-unul din orificii se montează o pîlnie picurătoare, iar în al doilea se montează un tub de sticlă pentru ieșirea gazului degajat (fig. 15). În balon

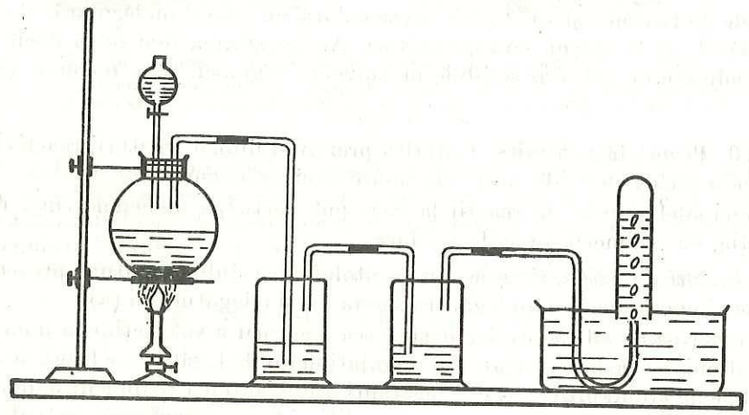


Fig. 15. Instalație de laborator pentru obținerea etenei din etanol și acid sulfuric.

se introduce un amestec de 10 ml alcool etilic și 30 ml acid sulfuric concentrat împreună cu 8 g sulfat de aluminiu anhidru (obținut prin calcinarea sulfatului de aluminiu cristalizat) sau nisip. Se încălzește la început cu flacără mică pînă începe degajarea de gaz, apoi se picură încet din pîlnia picurătoare un amestec de acid sulfuric și alcool etilic preparat separat prin adăugarea a 50 ml acid sulfuric concentrat în 60 ml alcool etilic (amestecul se face cu răcire exterioară). Etena formată se purifică prin trecerea sa prin două vase spălătoare montate în serie. În primul se găsește acid sulfuric de concentrație 50% (care reține alcoolul și eterul antrenat), în al doilea se află soluție de hidroxid de sodiu 15% (care reține acidul sulfuros format și acidul sulfuric antrenat). Etena obținută se captează într-o eprubetă plină cu apă și răsturnată într-un cristalizor cu apă. Dezlocuirea apei din eprubetă este o dovadă că s-a obținut etenă. Cu etena astfel obținută se pot demonstra unele din proprietățile sale chimice.

2. *Dehidrohalogenarea derivaților halogenați.* La încălzire cu baze tari, în soluții alcoolice, derivații halogenați elimină hidracid cu formarea unei alchene:

$$\underset{\text{derivat halogenat}}{R-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H_2} \xrightarrow[\text{alcool etilic}]{NaOH} \underset{\text{alchenă}}{R-CH=CH_2} + HCl$$

3. *Procesul de cracare.* În procesele de cracare a alcanilor, aplicate în industrie, se formează cantități mari de alchene. Așa după cum s-a arătat la proprietățile chimice ale alcanilor (vezi 2.1.7) au loc ruperi ale moleculelor de alcani și se obține un amestec de alcani și alchene cu molecule mai mici. Alchenele sînt separate din gazele de cracare prin diferite metode (distilare fracționată, adsorbție selectivă etc.) și constituie valoroase materii prime pentru marea industrie organică de sinteză.

2.2.5. **Proprietăți fizice.** Alchenele pot fi gazoase, lichide sau solide, după numărul atomilor de carbon din moleculă:

$$\underset{\text{gazoase}}{C_2 \ldots\ldots\ldots} \quad \underset{\text{lichide}}{C_5 \ldots\ldots\ldots} \quad \underset{\text{solide}}{C_{18} \ldots\ldots\ldots}$$

Punctele de fierbere și de topire cresc o dată cu masa moleculară, dar sînt mai mici decît la alcanii corespunzători. Au densitatea mai mică decît apa; sînt insolubile în apă, dar solubile în solvenți organici. Sînt incolore și fără miros.

2.2.6. **Proprietăți chimice.** Datorită prezenței dublei legături, reactivitatea chimică a alchenelor este mult mai mare decît a alcanilor.

Principalele tipuri de reacții la care pot participa alchenele sînt: reacții de adiție, de polimerizare și de oxidare.

1. *Reacții de adiție.* Se știe din capitolul 1 că dubla legătură prezentă în alchene se compune dintr-o legătură sigma ($\sigma$) și o legătură pi ($\pi$).

În reacțiile de adiție are loc desfacerea legăturii $\pi$ sub acțiunea unor reactanți, atomii de carbon care au fost angajați în dubla legătură se leagă de atomi sau grupe de atomi proveniți din reactanți. Substanțele capabile de a da reacții de adiție se numesc nesaturate; prin adiție ele se transformă în substanțe saturate.



Schematic reacția de adiție poate fi reprezentată astfel:

$$\diagdown C \overset{\pi}{=} C \diagup \; + A-B \longrightarrow \diagdown C \overset{\sigma}{-} C \diagup \quad \begin{matrix} & & \\ & A & B \end{matrix}$$

a) *Adiția hidrogenului* conduce la alcani;

$$\underset{\text{alchenă}}{R-CH=CH_2} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{alcan}}{R-CH_2-CH_3}$$

Procesul de hidrogenare decurge în condiții catalitice, la temperaturi cuprinse între 80—200°C și presiuni pînă la 200 atm. Drept catalizatori sînt folosite metale în stare fin divizată, ca Ni, Pt, Pd etc. Deoarece catalizatorul solid se află într-o stare de agregare diferită de a reactanților (hidrogenul

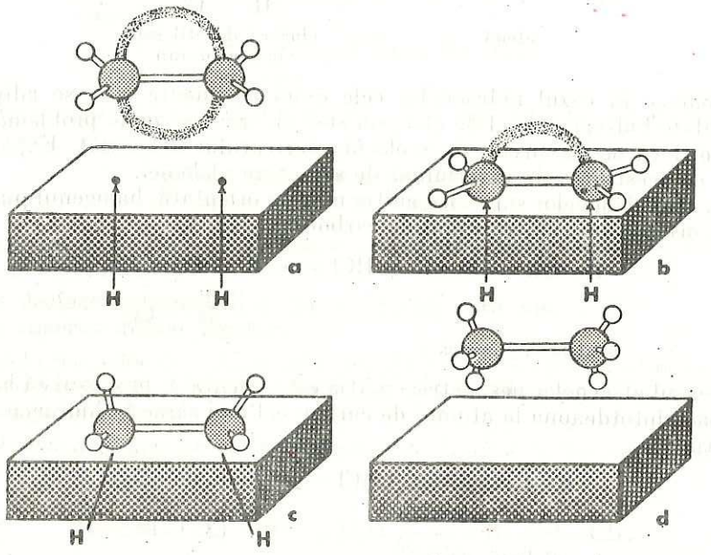



Fig. 16. Schema mecanismului hidrogenării catalitice a etenei:
*a)* adsorbția hidrogenului la suprafața catalizatorului; *b)* adsorbția etenei la suprafața catalizatorului cu desfacerea dublei legături; *c)* adiția hidrogenului; *d)* desorbția etanului.

gazos, alchena gaz sau lichid), procesul catalitic este numit *cataliză eterogenă.* Procesul chimic de hidrogenare catalitică a alchenelor are loc la suprafața catalizatorului, la nivelul centrilor activi ai acestuia. Reprezentarea schematică a mecanismului este redată în figura 16.

b) *Adiția halogenilor* la alchene conduce la derivați dihalogenați vicinali.

$$\underset{\text{alchenă}}{R-CH=CH_2} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{derivat dihalogenat}}{R-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H_2}$$

Reacția decurge cu ușurință pentru clor și brom și își găsește aplicații practice în laborator și în industrie.

### DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

**Adiția bromului la etenă**

Într-o eprubetă se introduce soluție diluată de apă de brom și se barbotează etenă preparată în instalația din figura 15. Se observă decolorarea soluției de apă de brom. A avut loc reacția:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle CH_2{-}CH_2}{|\quad|}}{}_{\displaystyle Br}$$

etenă — 1,2-dibrometan

c) *Adiția de hidracizi* la alchene conduce la derivați monohalogenați. De exemplu, adiția acidului clorhidric la etenă decurge conform ecuației:

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_2{-}CH_2}{|\quad|}}{}_{\displaystyle Cl}$$

etenă — clorură de etil sau monocloretan

Deoarece în cazul hidracizilor cele două fragmente care se adiționează (atomul de hidrogen și cel de clor) nu sînt identice, se pune problema locului pe care îl va ocupa fiecare în molecula derivatului halogenat. Experiența a arătat că acest loc este determinat de structura alchenei.

În cazul alchenelor simetrice adiția nu este orientată, halogenul putîndu-se lega la oricare din cei doi atomi de carbon:

$$R{-}CH{=}CH{-}R + HCl \longrightarrow \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle R{-}CH{-}CH{-}R}{|\quad|}}{}_{\displaystyle Cl}$$

alchenă simetrică

În cazul alchenelor nesimetrice adiția este orientată, în sensul că halogenul se fixează întotdeauna la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen (cel mai substituit).

$$R{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle R{-}CH{-}CH_2}{|\quad|}}{}_{\displaystyle H}$$

alchenă nesimetrică

În baza acestei constatări *Markovnikov* a formulat regula care se enunță astfel: *la adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice atomul de halogen se fixează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, legat de dubla legătură.*

d) *Adiția apei* la alchene conduce la formarea alcoolilor. Adiția se face în prezența acidului sulfuric concentrat, conform regulii lui *Markovnikov:*

$$R{-}CH{=}CH_2 + H{-}OSO_3H \longrightarrow \underset{\displaystyle O{-}SO_3H}{\overset{\displaystyle R{-}CH{-}CH_3}{|}}$$

alchenă — sulfat acid de alchil

$$\underset{\displaystyle O{-}SO_3H}{\overset{\displaystyle R{-}CH{-}CH_3}{|}} + H{-}OH \longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R{-}CH{-}CH_3}{|}} + H_2SO_4$$

alcool



În cazul etenei reacția este aplicată industrial (Combinatul Petrochimic Pitești).

Adiția are loc în prezență de acid fosforic pe suport de oxid de aluminiu drept catalizator, la temperatură de 250—300°C și presiune de 70—80 atm.

$$CH_2{=}CH_2 + H{-}OH \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$$

etenă — alcool etilic

2. *Reacția de polimerizare.* Dacă etena este încălzită la circa 300°C și supusă la o presiune de 1000 atm rezultă un compus solid, lăptos sau transparent care are același conținut procentual de carbon și hidrogen ca și etena (C% = = 85,7; H% = 14,3), dar care are o masă moleculară medie egală cu 50 000 (față de 28 a etenei). Această constatare experimentală se explică prin proprietatea etenei (și în general a alchenelor) de a polimeriza.

$$\underset{\text{etenă}}{CH_2{=}CH_2} + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \ldots \longrightarrow$$

$$\underset{\text{polietenă}}{-CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2-}$$

După cum se observă, polimerizarea (vezi cap. 6) este o poliadiție și se mai poate scrie:

$$\underset{\text{etenă}}{nCH_2{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{polietenă}}{-(CH_2{-}CH_2)_n-}$$

3. *Reacția de oxidare.* În procesele de oxidare, alchenele se pot comporta în două moduri diferite:

— **cu desfacerea legăturii $\pi$ din dubla legătură sau**
— **cu ruperea dublei legături.**

Mersul proceselor de oxidare este condiționat de natura agentului oxidant. În funcție de structura alchenei se pot obține diferiți produși de oxidare, după cum urmează.

a) *Oxidarea alchenelor cu permanganat de potasiu* în soluție apoasă slab bazică conduce la alcooli:

$$R{-}CH{=}CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow[Na_2CO_3]{KMnO_4} \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R{-}CH{-}CH_2}{|\quad|}}{}_{\displaystyle OH}$$

alchenă — 1,2-diol

### DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

**Oxidarea etenei cu permanganat de potasiu**

Într-o eprubetă se introduce soluție 0,5% de permanganat de potasiu la care se adaugă soluție 5% de carbonat de sodiu. Amestecul are o culoare violet intens. În acest amestec se barbotează etenă preparată în instalația din figura 15. Se observă decolorarea soluției și apariția unui precipitat brun de dioxid de mangan.

A avut loc reacția:

$$CH_2{=}CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_2{-}CH_2}{|\quad|}}{}_{\displaystyle OH}$$

etandiol (glicol)

În industrie (Combinatele Petrochimice Brazi și Pitești) oxidarea etenei se face cu oxigen molecular, în condiții catalitice, după reacția:

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow[250^\circ C]{Ag} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{H-OH} \underset{OH\quad OH}{CH_2{-}CH_2}$$

oxid de etenă — etandiol (glicol)

b) *Oxidarea cu permanganat de potasiu* în mediu de acid sulfuric determină ruperea dublei legături cu obținere de acizi sau cetone, după structura alchenei supuse oxidării:

$$R{-}CH{=}CH_2 + 5[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} R{-}COOH + CO_2 + H_2O$$

alchenă — acid

$$R{-}CH{=}CH{-}R' + 4[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} R{-}COOH + R'{-}COOH$$

alchenă — acid — acid

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C{=}CH{-}R'' \\ \diagup \\ R' \end{matrix} + 3[O] \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C{=}O \\ \diagup \\ R' \end{matrix} + R''{-}COOH$$

cetonă — acid

Reacția servește la determinarea poziției dublei legături în molecula alchenei.

2.2.7. **Etena** $CH_2{=}CH_2$. Primul și cel mai simplu termen al seriei alchenelor este etena. Ea se obține industrial din gazele de la cracarea diferitelor fracțiuni petroliere, din gazele de cocserie sau din gazele de rafinărie. Este un gaz incolor, cu densitate față de aer egală cu 0,97, cu punct de fierbere — 103°C și cu punct de topire —170°C. Este insolubilă în apă, dar solubilă în diferiți solvenți organici. Din punct de vedere chimic, așa cum s-a văzut, etena este foarte reactivă și participă la toate reacțiile specifice alchenelor. Din acest motiv ea a devenit o materie primă industrială de mare valoare, capabilă să se transforme într-o largă gamă de produse, ca: polietenă, alcool etilic, oxid de etenă, etilen glicol, dicloretan, clorură de etil, stiren etc.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Care din hidrocarburile următoare prezintă izomeri *cis-trans*: *a)* 3-metil-2-hexenă; *b)* 3-etil-1-pentenă; *c)* 2-hexenă; *d)* 1-pentenă.

**2.** Reacțiile de adiție rezultă prin scindarea legăturilor: *a)* σ (sigma); *b)* π (pi).

**3.** Scrieți reacțiile prin care se obține din etenă:
*a)* polietilenă; *b)* alcool etilic; *c)* oxid de etenă; *d)* dicloretan; *e)* clorură de etil.

**4.** Ce structură au alchenele care prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ și $H_2SO_4$ formează:
*a)* doi moli acid propionic ($CH_3{-}CH_2{-}COOH$);
*b)* 2 moli acid acetic;
*c)* un mol acetonă ($CH_3{-}CO{-}CH_3$) și un mol acid propionic;
*d)* un mol acid acetic ($CH_3{-}COOH$) și un mol acetonă;
*e)* 2 moli butanonă ($CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$).



**5.** O hidrocarbură se hidrogenează catalitic în prezența nichelului. Să se determine cîte duble legături are hidrocarbura, dacă 0,84 g hidrocarbură se hidrogenează cu 0,328 $dm^3$ hidrogen la temperatura de 27° C și $p = 1{,}5$ atm. Masa moleculară a hidrocarburii este 42.

**6.** Într-un vas cu brom se barbotează 4,48 $cm^3$ dintr-o alchenă gazoasă măsurată la 0° C și 1 atm. În vasul de reacție fiind suficient brom, se formează 43,2 mg produs de reacție. Ce formulă moleculară are alchena ce a fost barbotată? Ce izomeri poate prezenta?

**7.** Într-un vas Erlenmeyer se găsește o soluție 0,02 *m* de $KMnO_4$ alcalinizată. Prin soluția din vas se barbotează etenă, pînă la decolorarea soluției și apariția unui precipitat brun. Dacă prin soluția din vas se barbotează 67,2 $cm^3$ etenă, ce volum de soluție a fost decolorată? Ce cantitate de precipitat se formează?

**8.** Se prepară în laborator etenă din alcool etilic. Se utilizează pentru reacție 220 $cm^3$ soluție alcool etilic de concentrație 96% și densitate $\rho = 0{,}8$ g/$cm^3$ și se obțin 66 l etenă. Cu ce randament s-a lucrat?

**9.** Un amestec de 20 $cm^3$ metan și etenă se trece printr-un vas cu brom. Se constată, după trecerea amestecului, o creștere a masei vasului cu 11,2 mg. Care este compoziția în % volume a amestecului? Ce cantitate de produs dibromurat s-a format?

**10. În industrie** se obține glicol din etenă. Pentru desfășurarea reacției în condiții optime se lucrează cu un amestec volumetric 5% etenă și 95% aer. Se cere: *a)* scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice; *b)* cantitatea de oxid de etenă de concentrație 99,5% ce se obține din 2 000 $m^3$ etenă de puritate 99%, randamentul reacției fiind de 60%; *c)* volumul de aer necesar la oxidarea etenei (20% $O_2$); *d)* volumul de aer introdus în procesul de fabricație; *e)* cantitatea de glicol ce se obține.

## 2.3. ALCHINE

2.3.1. **Definiție, structură, nomenclatură, izomerie.** Se numesc *alchine* **hidrocarburile aciclice nesaturate** care conțin în molecula lor o triplă legătură între doi atomi de carbon

$$-C{\equiv}C-$$

și în care raportul dintre numărul atomilor de carbon și hidrogen este exprimat prin formula:

$$C_nH_{2n-2}$$

Alchinele, cu excepția acetilenei, conțin în molecula lor atomi de carbon în două stări de hibridizare: cei care fac parte din tripla legătură au starea de hibridizare *sp*, toți ceilalți fiind hibridizați $sp^3$. Aranjarea atomilor de carbon în molecula unei alchine va respecta geometria specifică acestor stări de hibridizare: atomii de carbon ai triplei legături și cei doi substituenți pe care îi poartă au o dispoziție geometrică liniară, determinată de structura proprie triplei legături, ceilalți atomi de carbon ai lanțului reproducînd structura de zig-zag cunoscută la alcani. Modelele spațiale ale primului reprezentant al clasei, acetilena, sînt redate în figura 17.

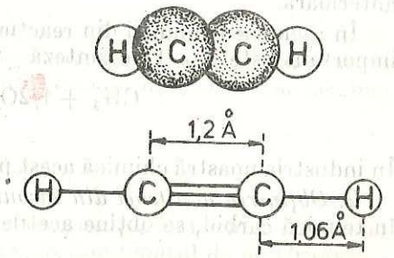



Fig. 17. Modelul spațial al moleculei de acetilenă.

Denumirea alchinelor se face prin înlocuirea sufixului *an* din numele alcanului corespunzător cu sufixul *ină*.

| | |
|---|---|
| $HC{\equiv}CH$ | etină (acetilenă) |
| $HC{\equiv}C{-}CH_3$ | propină |
| $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ | butină |
| $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ | pentină, hexină... etc. |

Prezența triplei legături în molecula alchinelor determină apariția izomerilor de poziție, deosebiți prin locul pe care îl poate ocupa tripla legătură, de exemplu:

$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ — 1-butină

$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ — 2-butină

De aceea la alchinele ce conțin patru, sau mai mulți atomi de carbon, la denumirea compusului se folosesc și indici de poziție corespunzători.

Cel mai important termen al acestei serii de hidrocarburi este acetilena. În cele ce urmează ne vom referi la acetilenă.

### 2.3.2. Metode de preparare

1. *Obținerea acetilenei din metan.* Există două procedee industriale de fabricare a acetilenei din metan, acestea se deosebesc între ele prin modul în care este generată căldura necesară reacției.

a) *Cracarea în arc electric.* În acest procedeu căldura necesară reacției este obținută printr-o descărcare electrică între doi electrozi metalici alimentați cu curent continuu, între care se formează un arc electric. În acest procedeu se obțin, alături de acetilenă, importante cantități de hidrogen.

$$2CH_4 \xrightarrow{1\,500°C} C_2H_2 + 3H_2$$

Pentru a se evita descompunerea acetilenei în elemente (care are loc la aceeași temperatură), produșii de reacție sînt răciți brusc cu un jet puternic de apă rece. Sînt totuși inevitabile diverse reacții secundare din care predominantă este formarea carbonului liber: $CH_4 \xrightarrow{1\,500°\,C} C + 2H_2$.

La noi în țară procedeul este aplicat la Borzești și Rîșnov.

b) *Procedeul arderii incomplete.* În acest procedeu căldura necesară reacției este dată de arderea unei părți din metan, în cuptoare de un tip special; o altă parte din metan se descompune în acetilenă și hidrogen, ca și în varianta anterioară.

În asemenea condiții din reacție pot rezulta și alți produși dintre care mai important este gazul de sinteză

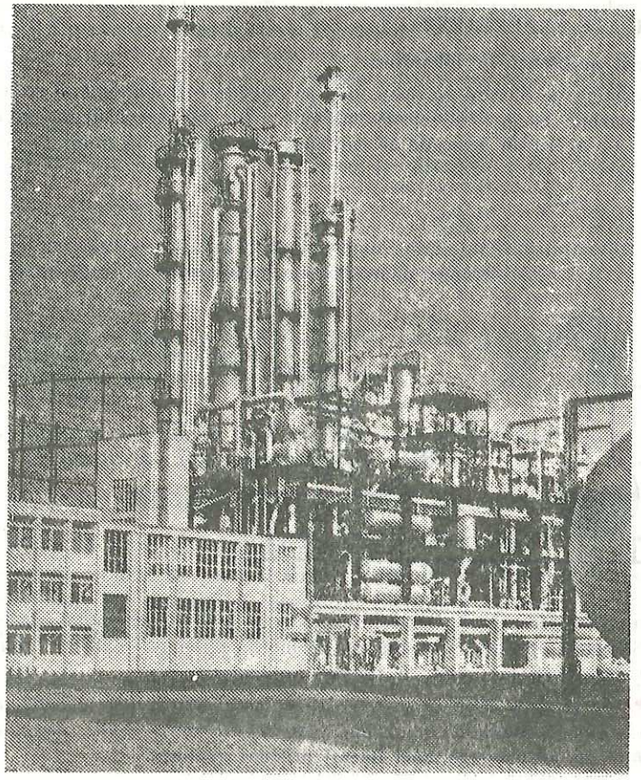
$$CH_4 + 1/2O_2 \longrightarrow \underbrace{CO + 2H_2}_{\text{gaz de sinteză}}$$

În industria noastră chimică acest procedeu este aplicat la Săvinești și Craiova.

2. *Obținerea acetilenei din carbură de calciu.* Din carbură de calciu, numită în tehnică carbid, se obține acetilenă după reacția:

$$CaC_2 + 2H{-}OH \longrightarrow \underbrace{C_2H_2}_{\text{acetilenă}} + Ca(OH)_2$$





Instalația de purificare a acetilenei de la Combinatul Petrochimic Borzești.

Carbidul reacționează violent cu apa, reacția este puternic exotermă. Carbura de calciu este una din puținele substanțe în care apar ioni de carbon; ea este o carbură ionică, compusă din ioni $C_2^{2-}$ și $Ca^{2+}$. Scrisă în formă ionică ecuația de mai înainte are următorul aspect:

$$Ca^{2+}\,{}^{-}{:}C{\equiv}C{:}^{-} + 2H{-}OH \longrightarrow \underbrace{HC{\equiv}CH}_{\text{acetilenă}} + Ca^{2+} + 2HO^{-}$$

Carbura de calciu poate fi considerată un compus de substituție al acetilenei (hidrogenul este înlocuit cu calciu), numit *acetilură*. Carbura de calciu poate fi obținută în cuptorul electric prin reacția dintre oxidul de calciu (var nestins) și cărbune, după reacția:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2\,500°\,C} CaC_2 + CO$$

Procedeul de obținere a acetilenei din carbură de calciu este ieftin și comod, el putînd fi practicat la scară industrială (de ex. la Combinatul de la Tîrnăveni) sau la orice altă scară, de exemplu în generatoarele de acetilenă pentru sudură sau în laborator.

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Obținerea acetilenei în laborator**

Într-un balon de 50 $cm^3$ cu gîtul lung se introduc 20 $cm^3$ apă și se adaugă cîteva bucățele de carbid. Se închide repede balonul cu un dop prevăzut cu un tub de sticlă îndoit (fig. 18). Acetilena degajată se captează într-o eprubetă umplută cu apă, cufundată într-un cristalizor cu apă. Dezlocuirea apei din eprubetă este o dovadă că s-a obținut acetilenă. Se ridică eprubeta din apă, se aprinde acetilena și apoi se întoarce eprubeta cu gura în sus. Acetilena arde cu flacără luminoasă.

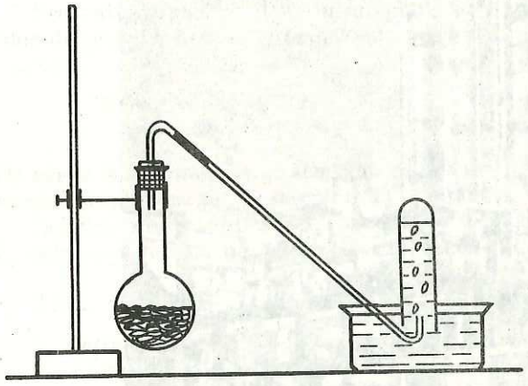


Fig. 18. Instalație de laborator pentru prepararea acetilenei din carbură de calciu.

**Atenție!** *Se va avea grijă să se evacueze tot aerul din eprubetă, astfel ca în eprubetă să se colecteze numai hidrocarbura. Se iau aceste măsuri de precauție, deoarece* **un amestec de acetilenă și aer în prezența unei flăcări produce explozie.**

2.3.3. **Proprietăți fizice.** Acetilena este un gaz incolor, cu densitatea față de aer egală cu 0,90, cu punctul de fierbere — 83,6°C. În stare pură are un miros eterat plăcut. (Mirosul neplăcut provine din impuritățile existente în carbidul din care se prepară.) Este una din puținele hidrocarburi care prezintă solubilitate în apă (1 : 1 în volume), faptul datorîndu-se polarizării legăturii C—H (vezi 2.3.4. pct. 5). Este solubilă în solvenți organici. Ca și în cazul altor gaze, solubilitatea acetilenei crește cu presiunea. Acetilena nu se poate comprima în cilindri de oțel sub presiune, ca alte gaze, datorită faptului că prin comprimare se descompune cu explozie. Din această cauză cilindrii de oțel în care se introduce acetilena sub presiune, sînt umpluți cu o masă minerală poroasă (azbest) care împiedică propagarea exploziei; aceasta se îmbibă cu acetonă în care acetilena se dizolvă sub presiune (la 12 atm, 1 l de acetonă dizolvă 300 l acetilenă). Asemenea tuburi pot fi manipulate fără pericol.

2.3.4. **Proprietăți chimice.** Factorul determinant al comportării chimice a acetilenei îl constituie tripla legătură. Fiind formată dintr-o legătură σ (sigma) și două legături π (pi) cu stabilități diferite, imprimă moleculelor în care apare un caracter nesaturat mai accentuat decît dubla legătură.

1. *Reacțiile de adiție* ale acetilenei decurg în două etape, uneori separabile, alteori nu. În prima etapă se obțin produși de adiție cu o dublă legătură, deci nesaturați, iar în a doua etapă produși de adiție saturați.



a) *Hidrogenarea.* Adiția hidrogenului la acetilenă poate conduce la etenă sau la etan, în funcție de catalizatorii folosiți.

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow[\text{săruri de plumb}]{\text{Paladiu otrăvit cu}} \underset{\text{etenă}}{CH_2{=}CH_2}$$

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{\text{Nichel fin divizat}} \underset{\text{etan}}{CH_3{-}CH_3}$$

acetilenă

b) *Adiția halogenilor.* Dintre halogeni bromul și clorul dau produși de adiție. Adiția bromului decurge după următoarea reacție:

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC{\equiv}CH} + Br_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{1,2-dibrometenă}\\ \textit{(cis și trans)}}}{BrHC{=}CHBr} \xrightarrow{+\,Br_2} \underset{\substack{\text{1,1,2,2-tetrabrom-}\\ \text{etan}}}{Br_2HC{-}CHBr_2}$$

În cazul clorului reacția în fază gazoasă este violentă și poate da naștere la explozii, obținîndu-se acid clorhidric și cărbune.

$$HC{\equiv}CH + Cl_2 \longrightarrow 2C + 2HCl$$

Pentru evitarea acestui neajuns reacția se efectuează în solvenți inerți, ca tetraclorura de carbon (în care se dizolvă ambele componente) sau ca tetracloretanul (în acest caz solventul este chiar produsul de reacție).

Se obține dicloretenă și tetracloretan.

$$HC{\equiv}CH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{1,2-dicloretenă}\\ \textit{(cis și trans)}}}{ClHC{=}CHCl} \longrightarrow \underset{\substack{\text{1,1,2,2-tetra-}\\ \text{cloretan}}}{Cl_2HC{-}CHCl_2}$$

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Adiția bromului la acetilenă**

Introduceți într-o eprubetă 10—15 ml soluție diluată de apă de brom. (Atenție la mînuirea bromului!) Într-o altă eprubetă se introduc 10—15 ml tetraclorură de carbon și 2—3 picături de brom. În fiecare eprubetă se barbotează printr-un tub de aducțiune acetilenă preparată ca în experiența anterioară. Ambele soluții de brom se decolorează; mai repede cea cu tetraclorură de carbon decît cea cu apă. De ce?

c) *Adiția acizilor.* Reacțiile de adiție ale acizilor la acetilenă sînt foarte variate. Vom reda pe cele cu importanță practică, aplicate industrial pe scară largă.

— *Adiția acidului clorhidric.* Acidul clorhidric se adiționează în prezența clorurii de mercur (II) depusă pe cărbune activ, la 120—170°C, după reacția:

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC{\equiv}CH} + HCl \xrightarrow[120\text{–}170^\circ\,C]{HgCl_2} \underset{\substack{\text{clorură de vinil}\\ \text{(cloretenă)}}}{H_2C{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}}$$

Procedeul este aplicat la Borzești unde se fabrică și polimerul respectiv, policlorura de vinil (vezi cap. 6).

— *Adiția acidului acetic* la acetilenă decurge cu obținerea acetatului de vinil, în prezența acetatului de zinc, la circa 200°C.

$$HC{\equiv}CH + CH_3{-}COOH \xrightarrow[200^\circ C]{Zn(CH_3-COO)_2} H_2C{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3$$

acetilenă — acid acetic — acetat de vinil

Procedeul se aplică la Rîșnov și la Craiova, pentru obținerea poliacetatului de vinil (vezi cap. 6).

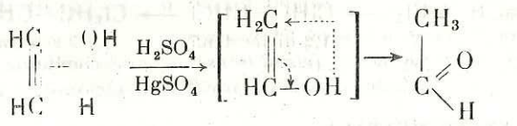
— *Adiția acidului cianhidric.* Acidul cianhidric se adiționează la acetilenă în prezența unui amestec de clorură de cupru (I) și clorură de amoniu, la circa 80°C.

$$HC{\equiv}CH + H{-}CN \xrightarrow[80^\circ C]{Cu_2Cl_2 + NH_4Cl} H_2C{=}CH{-}CN$$

acetilenă — acrilonitril

Se aplică la Săvinești unde se obține și polimerul — *poliacrilonitril* — sub forma *fibrelor melana.*

d) *Adiția apei* la acetilenă are loc în soluție de acid sulfuric în prezența sulfatului de mercur. Intermediar se obține alcoolul vinilic nestabil care se izomerizează (prin fenomenul numit *tautomerie)* la acetaldehidă.



acetilenă — alcool vinilic — acetaldehidă

Procedeul este cunoscut sub numele de *reacția Kucerov.*

**Alcoolul vinilic și acetaldehida sînt două substanțe izomere, numite** *tautomere*

2. *Reacția de dimerizare.* În prezența unui catalizator mixt de clorură de cupru (I) și clorură de amoniu, la 80—100°C, are loc adiția reciprocă a două molecule de acetilenă sau o dimerizare:

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \xrightarrow[100^\circ C]{Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

acetilenă — vinilacetilenă

Prin adiția acidului clorhidric la vinilacetilenă se obține 2-clorbutadiena sau cloroprenul:

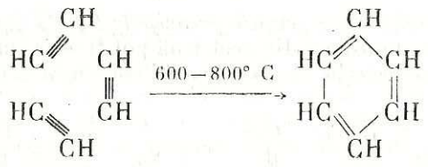
$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2$$

vinilacetilenă — cloropren

Acesta este folosit ca monomer în sinteza cauciucului (vezi cap. 6).



3. *Reacția de trimerizare.* Dacă acetilena este trecută prin tuburi ceramice încălzite la 600—800°C se formează un amestec complex de hidrocarburi, numit gudron, în care produsul principal este benzenul:



Formarea benzenului din acetilenă reprezintă o trimerizare ciclică a acesteia.

4. *Reacții de oxidare.* Cu agenți oxidanți slabi (soluție de $KMnO_4$) acetilena poate forma acid oxalic:

$$HC{\equiv}CH + 4[O] \xrightarrow{KMnO_4} COOH{-}COOH$$

Oxidată energic acetilena arde cu degajarea unei mari cantități de căldură. Arderea completă a acetilenei constituie o cale ieftină de obținere a unor tem-

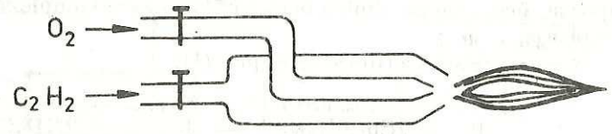



Fig. 19. Suflător oxiacetilenic.

peraturi ridicate. Se realizează într-un aparat numit suflător oxiacetilenic, redat în figura 19. Reacția este:

$$C_2H_2 + 5/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + \text{energie}$$

Această comportare stă la baza sudurii autogene; flacăra amestecului de acetilenă și oxigen poate atinge temperaturi de peste 3000°C, de aceea este folosită la tăierea și sudarea metalelor.

## ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Oxidarea acetilenei cu permanganat de potasiu**

Într-o eprubetă se introduc 5 ml soluție 1% de permanganat de potasiu și 2 ml soluție 2% de carbonat de sodiu. În acest amestec se barbotează acetilenă preparată ca în experiența anterioară. Culoarea violetă a amestecului dispare foarte repede (mai repede ca la alchene) și se formează un precipitat brun de dioxid de mangan care se depune.

5. *Reacții de substituție.* Distanța dintre cei doi atomi de carbon în acetilenă fiind mică, cele două legături π (pi) creează o densitate de electroni la atomii de carbon, ceea ce conduce la o polarizare a moleculei:

$$\overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{C}{\equiv}\overset{\delta-}{C}{-}\overset{\delta+}{H}$$

Ca urmare legătura C—H din acetilenă este slab polară; acetilena va avea un caracter *slab acid*, deci va ceda ușor protonul în reacțiile cu metalele sau cu substanțele având caracter bazic, formîndu-se o clasă importantă de compuși, numită acetiluri.

a) *Acetiluri ale metalelor din grupele principale I și II* (alcaline și alcalino-pămîntoase). Atomii de hidrogen din acetilenă pot fi ușor substituiți cu atomii acestor metale. Are loc reacția directă a acetilenei cu aceste metale, la cald:

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC{\equiv}CH} + Na \xrightarrow[-1/2\ H_2]{150^\circ C} \underset{\text{acetilură monosodică}}{HC{\equiv}C{:}^-Na^+} + Na \xrightarrow[-1/2\ H_2]{200^\circ} \underset{\text{acetilură disodică}}{Na^+{:}C{\equiv}C{:}^-Na^+}$$

Acetilurile sînt substanțe ionice. Acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt stabile la temperatura obișnuită, dar hidrolizează ușor cu apa, formînd acetilenă (vezi obținerea acetilenei din carbură de calciu). Omologii acetilenei formează și ei acetiluri cu condiția ca tripla legătură să fie la carbon marginal.

● **Stabiliți care din cele două butine poate forma acetiluri. Scrieți pentru cazul respectiv reacția cu sodiul.**

b) *Acetiluri ale metalelor tranziționale.* Se obțin ca precipitate, în soluții apoase, prin reacția dintre acetilenă și o sare complexă solubilă a metalului respectiv.

De exemplu, acetilura de cupru (I):

$$\underset{}{HC{\equiv}CH} + 2[Cu(NH_3)_2]Cl \longrightarrow \underset{\text{acetilură de cupru (I)}}{Cu^+{:}C{\equiv}C{:}^-Cu^+} + 2NH_4Cl + 2NH_3$$

clorura diamino Cu (I)

și acetilura de argint:

$$\underset{}{HC{\equiv}CH} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \underset{\text{acetilură de argint (I)}}{Ag^+{:}C{\equiv}C{:}^-Ag^+} + 4NH_3 + 2H_2O$$

hidroxidul diamino Ag (I)

Aceste acetiluri sînt stabile față de apă, dar în stare uscată, la încălzire, sau la temperatura obișnuită și la lovire se descompun spontan, cu explozie.

### ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Obținerea acetilurii de argint**

Se prepară mai întîi sarea complexă solubilă de argint: hidroxidul diamino Ag (I) (reactivul Tollens). Se folosesc două pahare conice de 50 ml: într-unul se introduc 3 g azotat de argint și 30 ml apă distilată, în celălalt 3 g hidroxid de sodiu și 30 ml apă distilată. Înainte de întrebuințare se amestecă volume egale din cele două soluții și se adaugă, în picături, hidroxid de amoniu soluție 5% pînă la dizolvarea completă a precipitatului brun de hidroxid de argint format inițial.

Într-o eprubetă curată se introduc 10 ml reactiv Tollens și se barbotează un curent de acetilenă. Se formează un precipitat alb-gălbui de acetilură de argint ($Ag_2C_2$). Se



filtrează precipitatul și o porțiune mică se pune pe o sită cu azbest. La încălzirea acesteia se produc mici explozii. (Acestea sînt nepericuloase dacă se lucrează cu o cantitate mică de precipitat.)

**Obținerea acetilurii de cupru (I)**

Într-un pahar Erlenmeyer de 100 ml se dizolvă la cald 1 g $CuSO_4$ în minimum de apă. În soluția răcită se adaugă soluție de amoniac concentrat pînă la dispariția precipitatului albastru. Se diluează cu apă la 50 ml și se adaugă 3 g clorhidrat de hidroxil-amină. Într-o eprubetă se introduce soluție preparată ca mai sus și se barbotează acetilenă. Se formează un precipitat roșu-violet de acetilură cuproasă ($Cu_2C_2$). Această reacție este foarte sensibilă; servește la recunoașterea urmelor de acetilenă din gaze.

2.3.5. **Utilizările acetilenei.** Ca urmare a proprietăților sale chimice acetilena este o materie primă industrială de mare valoare economică, permițînd obținerea unei largi game de produse, așa cum se poate constata în schema din figura 20.

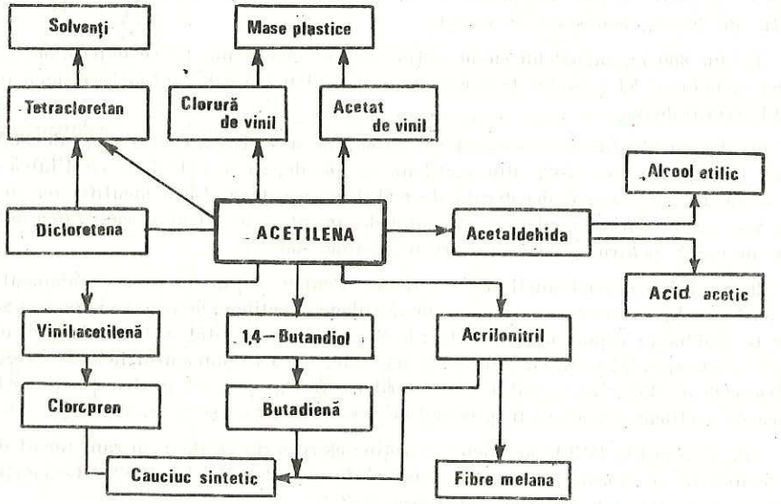



Fig. 20. Schema chimizării acetilenei.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Care din alchinele de mai jos pot forma acetiluri:

*a)* 1-propină; *b)* 2-pentină; *c)* 3-metil-1-butină; *d)* 4-metil-2-pentină.

Scrieți pentru cazurile posibile reacțiile de obținere a acetilurilor de sodiu.

**2.** Cum se recunoaște mai ușor acetilena:

*a)* cu apă de brom; *b)* cu soluție de clorură diammino-Cu (I); *c)* cu soluție de $[Ag(NH_3)_2]OH$; *d)* prin aprindere.

**3.** Se fabrică acetilenă prin procedeul arcului electric. Gazele ce părăsesc cuptorul de cracare conțin în volume: 13% $C_2H_2$, 27% $CH_4$ și restul hidrogen. Dacă se introduc în cuptor 4 000 $m^3$ metan pur, măsurat în condiții normale, să se determine:

*a)* volumul de gaze ce părăsesc cuptorul;

*b)* din metanul inițial cît s-a transformat în acetilenă, cît s-a descompus în elemente și cît a rămas netransformat (%);

*c)* pentru o trecere a materiei prime prin reactor să se calculeze randamentul în acetilenă, raportat la materia primă transformată.

**4.** Pentru fabricarea clorurii de vinil se introduc în reactorul de sinteză 130 $m^3/h$ $C_2H_2$ și HCl gazos (c.n.). Ce cantitate de clorură de vinil de puritate 99,5% se obține în 24 h, dacă aceasta se obține cu un randament de 98%, raportat la acetilenă, iar acetilena introdusă în procesul de fabricație este de puritate 99,7% în volume.

**5.** O hidrocarbură gazoasă conține: 92% C și 8% H și are masa moleculară 26. O cantitate de 1 120 $m^3$ hidrocarbură se utilizează astfel: 1/2 din ea adiționează apă și trece într-o substanță A, cu un $\eta$ de 75%, restul se transformă în dimerul B care în reacție cu HCl trece în produsul C. Se cere: *a)* să se determine formula hidrocarburii; *b)* cantitățile din substanțele A și C rezultate; *c)* cantitatea de soluție 20% de HCl necesară pentru obținerea produsului C.

**6.** Se fabrică acetilenă prin procedeul combustiei incomplete. Știind că 1/3 din metan se transformă în acetilenă, iar 2/3 se arde, se cere: *a)* volumul de acetilenă obținut din 2 000 $m^3$ metan, măsurat în condiții normale; *b)* cantitatea de acetat de vinil ce se poate obține din acetilenă cu un randament de 80% și cantitatea de acid acetic de 99,8% consumat în reacție.

**7.** Din 800 kg carbid un sudor obține 224 $m^3$ acetilenă. Să se determine: *a)* puritatea carbidului; *b)* volumul de oxigen necesar pentru arderea unui $m^3$ acetilenă în suflătorul oxiacetilenic.

**8.** Pentru identificarea acetilenei în laborator se utilizează 20 g $CaC_2$ de 80% puritate. Presupunînd că 10% din acetilenă se pierde, să se calculeze cantitatea de apă de brom 2% ce poate fi decolorată de restul de acetilenă. Dacă identificarea acetilenei s-ar face cu o soluție amoniacală de azotat de argint să se calculeze cantitatea de $AgNO_3$ pur necesară pentru prepararea acestei ultime soluții.

**9.** Se fabrică acrilonitril din acetilenă. Pentru obținerea unui randament optim în acrilonitril, se lucrează cu un exces de acetilenă; acetilena și acidul cianhidric se introduc în reactor în raport molar de 10 : 1. Se cere: *a)* cantitatea de acrilonitril obținută din 5 454,6 kg acid cianhidric de 99% puritate, dacă randamentul față de acidul cianhidric este de 85%; *b)* cantitatea de acetilenă 100% necesară pentru reacție; *c)* cantitatea de acetilenă introdusă în procesul de fabricație în kg și în kmoli.

**10.** Prin adiția HCl la acetilenă se obține clorură de vinil cu un randament de 80%. Ce cantitate de clorură de vinil se obține din 1 612 $m^3$ $C_2H_2$ 100%? Ce cantitate de HCl se introduce în procesul de fabricație?

## 2.4. HIDROCARBURI AROMATICE (ARENE)

2.4.1. **Definiție.** Se numesc *arene* sau *hidrocarburi aromatice* substanțele compuse din carbon și hidrogen, în structura cărora apar unul sau mai multe nuclee benzenice:

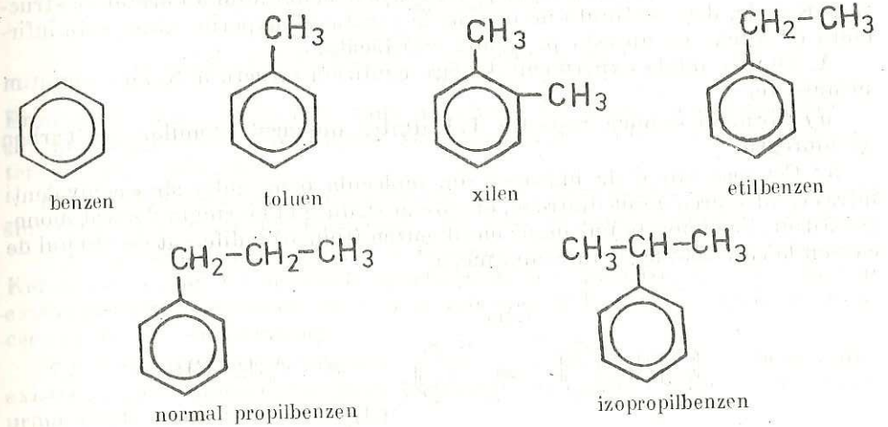



Din punct de vedere al raportului dintre numărul atomilor de carbon și hidrogen, arenele prezintă formule generale proprii fiecărei serii omoloage.



2.4.2. **Clasificare.** Ținînd seama de numărul și de poziția nucleelor benzenice din molecula diverselor arene, acestea pot fi clasificate în următoarele grupe:

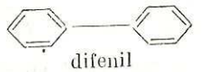
1. *Mononucleare*, cu un singur nucleu benzenic, ca de exemplu:




benzen, toluen, xilen, etilbenzen, normal propilbenzen, izopropilbenzen

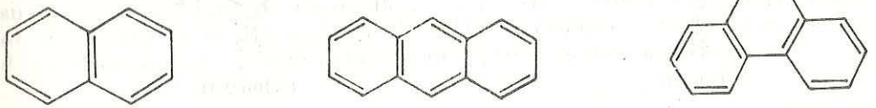
2. *Polinucleare*, cu mai multe nuclee benzenice, care la rîndul lor pot fi:

a) *cu nuclee izolate:*



difenil

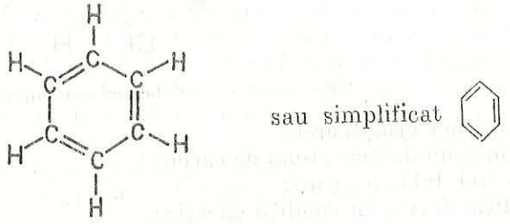
b) *cu nuclee condensate:*



naftalină, antracen, fenantren

2.4.3. **Structura benzenului. Caracterul aromatic.** Elucidarea structurii benzenului a constituit una din cele mai importante probleme teoretice ale chimiei organice.

Prima formulă de structură a benzenului a fost dată de August Kekulé în 1865, care, ținînd seama de tetravalența carbonului și de monovalența hidrogenului, atribuie pentru hidrocarbura $C_6H_6$ o formulă ciclică de tipul:




sau simplificat 

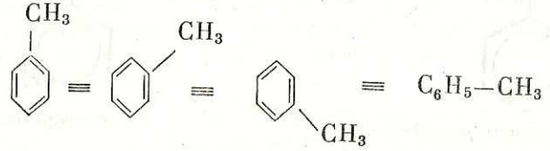
Ea reprezintă un ciclu de șase atomi de carbon, uniți între ei prin legături simple și duble, dispuse alternativ (conjugate). Aceasta a fost prima formulă ciclică atribuită unui compus organic și a reprezentat un pas înainte în dezvoltarea chimiei organice.

Cercetările întreprinse asupra proprietăților benzenului au arătat că structura Kekulé, deși susținută de o serie de constatări experimentale, este infirmată de altele, ea nu este pe deplin satisfăcătoare.

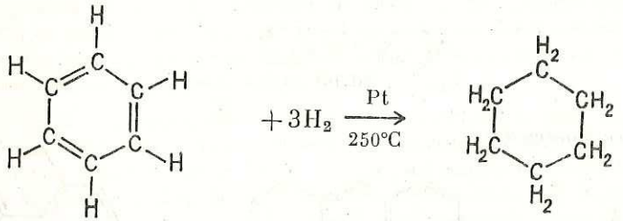
**A.** Dintre datele experimentale care confirmă structura Kekulé amintim următoarele:

*a)* **Formula explică raportul 1:1 dintre numărul atomilor de carbon și hidrogen.**

*b)* Cei șase atomi de hidrogen din molecula benzenului sînt echivalenți între ei; înlocuirea unuia dintre ei, oricare ar fi, duce la un singur derivat monosubstituit. Se cunoaște un singur metilbenzen (toluen) indiferent de atomul de carbon la care este legat radicalul metil.

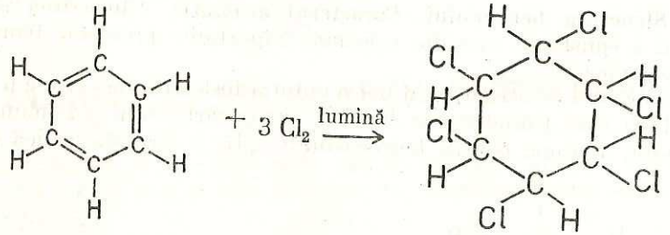



*c)* În condiții speciale (în prezență de catalizatori) benzenul poate fi hidrogenat dînd ciclohexan:




benzen — ciclohexan

De asemenea, benzenul reacționează cu clorul, la lumină, dînd hexaclorciclohexan:




benzen — hexaclorciclohexan

Aceste reacții confirmă următoarele:
— benzenul are un ciclu de șase atomi de carbon;
— în ciclu există trei duble legături;
— reacțiile de adiție decurg în condiții energice.



**B.** Date experimentale ce vin în contradicție cu formula Kekulé:

*a')* Benzenul participă cu ușurință la reacții de substituție, caracteristice compușilor saturați și este chiar mai reactiv decît aceștia, de exemplu:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} \underset{\text{brombenzen}}{C_6H_5—Br} + HBr$$

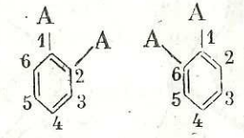
$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

**Bromurarea sau nitrarea benzenului (și altele) decurg cu bune randamente și sînt practicate la scară industrială. De aici concluzia că benzenul are un caracter saturat pronunțat.**

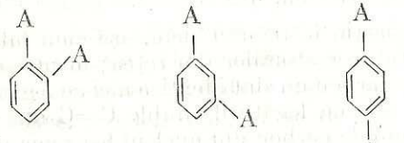
*b')* Agenții oxidanți caracteristici pentru oxidarea alchenelor (vezi 2.2.6) sînt fără acțiune asupra benzenului, molecula sa fiind stabilă la oxidare.

*c')* Dacă molecula benzenului ar fi așa de nesaturată cum prevede formula Kekulé, ar trebui să manifeste tendința de a polimeriza, fapt neconstatat experimental; de asemenea reacțiile de adiție ar trebui să decurgă foarte ușor, ceea ce de fapt nu se întîmplă.

*d')* Formula Kekulé prevede, la derivații disubstituiți ai benzenului, existența unor izomeri care n-au fost găsiți în realitate. Așa, de exemplu, următoarele două formule:




conținînd 2 substituenți învecinați ar trebui să reprezinte doi compuși deosebiți. În realitate din examinarea a numeroase fapte experimentale s-a ajuns la concluzia că cele două poziții 1,2 și 1,6 sînt echivalente între ele. În mod similar experiența arată că pozițiile 1,3 și 1,5 sînt echivalente. În consecință nu pot exista decît trei derivați disubstituiți izomeri ai benzenului, care se desemnează în nomenclatura curentă prin prefixele *orto*, *meta* și *para*.




izomerul *orto* — izomerul *meta* — izomerul *para*

*e')* Dacă se ține seama de lungimea legăturilor dintre atomii de carbon, ciclul benzenic în formularea Kekulé ar trebui să aibă laturile neegale; în realitate măsurîndu-se cu exactitate distanțele dintre atomii de carbon ele s-au dovedit a fi egale (1,39 Å) și intermediare între legătura simplă (1,54 Å) și legătura dublă (1,33 Å). Molecula benzenului are forma unui hexagon regulat și plan, unghiurile hexagonului fiind de 120°.

*Teoria modernă a structurii benzenului.* Explicarea cea mai reală a structurii moleculei de benzen se poate da pe baza *mecanicii cuantice*. În molecula benzenului starea celor trei duble legături, prevăzute de formula Kekulé,

este deosebită de a celor din molecula alchenelor. Astfel, fiecare atom de carbon din molecula benzenului se găsește în starea de hibridizare $sp^2$; el este unit prin legături σ (sigma) atît cu cîte un atom de hidrogen, cît și cu cei doi atomi de carbon vecini. Aceste legături se găsesc în același plan și formează unghiuri de 120° între ele. Fiecare din cei șase atomi de carbon mai posedă încă un orbital $p$ nehibridizat, ocupat de un electron π (pi) a cărui orientare este perpendiculară pe planul legăturilor σ (sigma) (fig. 21). La formarea moleculei de benzen, fiecare din acești orbitali $p_z$ se întrepătrunde atît cu orbitalul $p_z$ al atomului de carbon din dreapta lui, cît și cu orbitalul $p_z$ al atomului de carbon din stînga lui. În modul acesta rezultă orbitali moleculari extinși care sînt comuni celor șase atomi de carbon din moleculă. Avînd în vedere că orbitalii $p_z$ nehibridizați au orientare perpendiculară pe planul legăturilor σ, înseamnă că norul electronilor are densitate maximă în două regiuni, în formă de coroană, așezate deasupra și dedesubtul planului format de legăturile σ (fig. 22). Sistemul care conține șase electroni π ai căror orbitali sînt contopiți în orbitali moleculari comuni este foarte stabil; el este caracteristic combinațiilor aromatice (sextet aromatic). Cei șase electroni π nu sînt localizați între anumiți

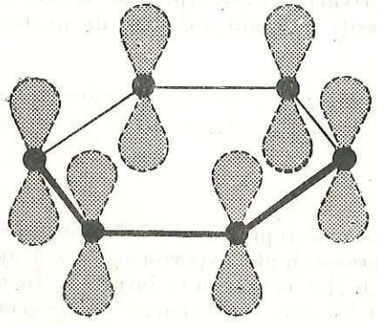


Fig. 21. Dispoziția spațială a orbitalilor atomici în ciclul benzenic.

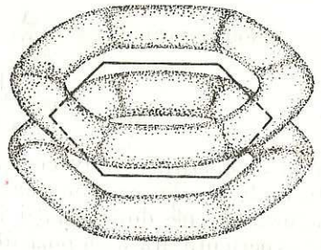
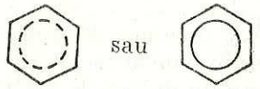


Fig. 22. Dispoziția primului orbital molecular la benzen.

atomi de carbon ci aparțin întregului ciclu, așa cum într-un metal electronii de legătură aparțin tuturor atomilor din rețea; în molecula benzenului legăturile dintre atomii de carbon nu sînt identice nici cu legăturile simple C—C din moleculele alcanilor, nici cu legăturile duble C=C din molecula alchenelor. Legăturile dintre atomii de carbon din nucleul benzenic pot fi considerate formate din o legătură σ și 1/2 legătură π. Ele sînt egale între ele, așa că structura moleculei benzenului poate fi reprezentată astfel:




Structura de mai sus demonstrează:
— echivalența celor șase legături carbon-carbon și
- delocalizarea electronilor π.

Ea imprimă benzenului așa-numitul *caracter aromatic*, care determină proprietățile chimice ale benzenului — preferința pentru reacțiile de substituție în locul celor de adiție și oxidare.



Caracter aromatic au toate hidrocarburile ce conțin în moleculă nucleul benzenic.

La hidrocarburile aromatice cu mai multe nuclee benzenice distanțele C—C nu mai sînt egale cum sînt în cazul benzenului. Delocalizarea electronilor nu mai este deci perfectă și nici caracterul aromatic nu este atît de pronunțat ca la benzen.

2.4.4. **Surse naturale și metode de obținere.** Arenele se pot obține din anumite surse naturale și prin sinteză. Ca surse naturale sînt folosiți cărbunii de pămînt și petrolul.

1. *Distilarea uscată a cărbunilor de pămînt* la 900—1000°C, făcută în vederea obținerii cocsului metalurgic, conduce simultan și la următoarele produse:

— *gazul de cocserie*, conține: 40% $H_2$, 40% $CH_4$, 2% $C_2H_4$, oxid și dioxid de carbon, vapori de benzen și toluen;

— *apele amoniacale* care sînt soluții de amoniac și de săruri de amoniu;

— *gudronul de cărbune*, un amestec complex de compuși aromatici.

Gudronul de cărbune constituie sursa principală de obținere a hidrocarburilor aromatice, pe calea denumită *carbochimică*. Gudronul de cărbune este supus unei distilări fracționate prin care se obțin:

a) *uleiul ușor* (80—170°C), conține: benzen, toluen, xileni, etilbenzen;

b) *uleiul mediu* (170—240°C), conține: fenoli, crezoli, naftalină;

c) *uleiul greu* (240—270°C), conține: naftalină și alte hidrocarburi;

d) *uleiul de antracen* (270—360°C), conține: antracen, fenantren și alte hidrocarburi.

Din fracțiunile de mai sus, prin prelucrări corespunzătoare, se obțin hidrocarburi aromatice.

În țara noastră industria cocso-chimică s-a dezvoltat în cele trei mari centre siderurgice: Hunedoara, Reșița și Galați.

2. *Obținerea din petrol* a hidrocarburilor aromatice se face pe două căi:

— *calea fizică*, adică rafinarea cu solvenți selectivi: $SO_2$ lichid (metoda Edeleanu), dietilenglicol, N-metil-pirolidonă etc.;

— *calea chimică* de transformare a unor hidrocarburi nearomatice în hidrocarburi aromatice, reformarea catalitică sau platformarea (vezi 2.5).

3. *Obținerea omologilor benzenului prin reacția Friedel-Crafts.* Din benzen și derivați halogenați, în prezența clorurii de aluminiu anhidre, drept catalizator, se obțin omologii benzenului, printr-o reacție de alchilare (vezi 2.4.6).

2.4.5. **Proprietăți fizice.** Arenele mononucleare sînt lichide, cele polinucleare sînt solide. Sînt insolubile în apă, dar solubile în diferiți solvenți organici. Au miros particular, aromatic, fapt care le-a atras denumirea de hidrocarburi aromatice. Au o densitate mai mare decît a celorlalte hidrocarburi, dar în toate cazurile mai mică decît a apei. Este important să reținem:

— benzenul are *p.t.* = +6°C; *p.f.* = 80°C; $d_4^{20} = 0{,}88$,

— toluenul are *p.t.* = —95°C; *p.f* 110°C; $d_4^{20} = 0{,}86$;

— punctul de topire (respectiv de solidificare) al benzenului fiind de +6°C, acesta nu poate fi depozitat și transportat pe timp de iarnă decît dacă rezervoarele, respectiv vagoanele cisternă, sînt prevăzute cu instalații de încălzire,

— benzenul se evaporă ușor, vaporii de benzen sînt *toxici* și *inflamabili*,

— benzenul și toluenul sînt solvenți,

— naftalina are proprietatea de a sublima.

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

Pe o sticlă de ceas se pun 5—10 g naftalină tehnică. Se acoperă sticla de ceas cu o pîlnie așezată cu gura în jos. Se încălzește încet sticla de ceas pe o sită de azbest. Pe părțile reci ale pîlniei se formează cristale de naftalină pură, de forma unor foițe strălucitoare.

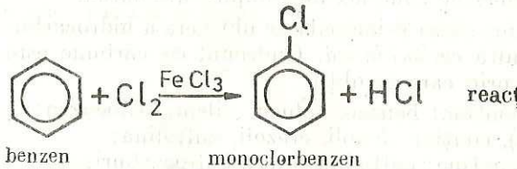
2.4.6. **Proprietăți chimice.** Hidrocarburile aromatice pot da două tipuri de reacții: reacții la nucleu și reacții la catena laterală.

1. *Reacții la nucleu.* Arenele pot da următoarele reacții la nucleu: reacții de substituție, reacții de adiție și reacții de oxidare.

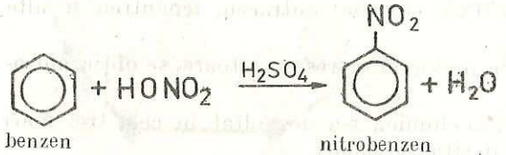
a) *Reacții de substituție.* Ușurința cu care arenele participă la reacții de substituție constituie particularitatea esențială a caracterului aromatic.

— *Substituția la benzen*

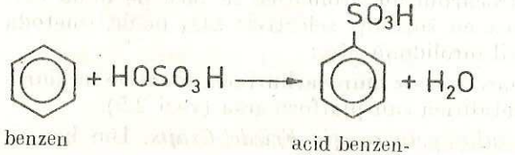
Benzenul dă foarte ușor reacții de substituție; are un caracter saturat pronunțat. Exemple:



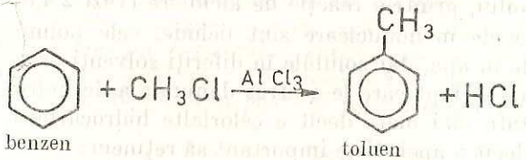

benzen — monoclorbenzen — reacție de clorurare




benzen — nitrobenzen — reacție de nitrare

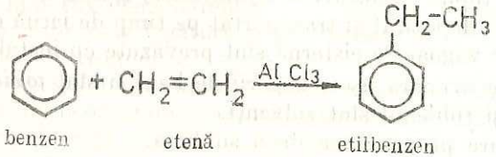



benzen — acid benzensulfonic — reacție de sulfonare




benzen — toluen — reacție de alchilare Friedel-Crafts

În practica industrială la alchilarea benzenului se înlocuiește derivatul halogenat cu o alchenă. De exemplu, etilbenzenul se obține din etenă și benzen:




benzen — etenă — etilbenzen



Reacția nu decurge ca o adiție a benzenului la etenă, ci tot ca o reacție de alchilare Friedel-Crafts, dar în mai multe etape.

Procesul este declanșat de urmele de apă care hidrolizează mici cantități de catalizator:

$$AlCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$$

Urmele de acid clorhidric se adiționează la etenă formînd clorură de etil:

$$\underset{\text{etenă}}{CH_2=CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{clorură de etil}}{CH_3-CH_2-Cl}$$

care reacționează cu benzenul, obținîndu-se etilbenzen.

$$C_6H_6 + CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{etilbenzen}}{C_6H_5-CH_2-CH_3} + HCl$$

Înlocuindu-se etena cu propenă se obține un produs foarte important, izopropilbenzenul.

$$C_6H_6 + CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{izopropilbenzen}}{C_6H_5-CH(CH_3)_2}$$

Izopropilbenzenul se fabrică la noi în țară la Borzești.

Reacția Friedel-Crafts permite și obținerea cetonelor aromatice printr-o *reacție de acilare* a benzenului în prezența clorurii de aluminiu anhidre; drept agenți de acilare se folosesc clorurile acide:

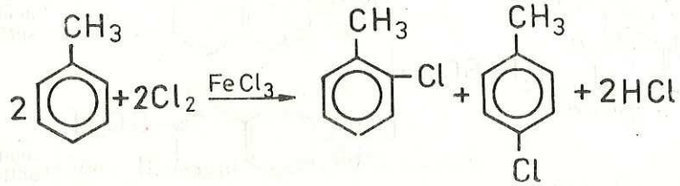
$$\underset{\text{benzen}}{C_6H_6} + \underset{\text{clorură de acetil}}{CH_3-CO-Cl} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\substack{\text{fenil-metil-cetonă}\\ \text{(acetofenonă)}}}{C_6H_5-CO-CH_3} + HCl$$

*Orientarea substituenților în nucleul benzenic*

Cînd la reacția de substituție participă un omolog al benzenului sau un derivat al său cu funcțiune (adică în cazul în care nucleul benzenic poartă deja un substituent) reacția de substituție decurge *orientat*, locul celui de-al doilea substituent fiind determinat de natura substituentului inițial. În acest sens se întîlnesc două grupe de substituenți:

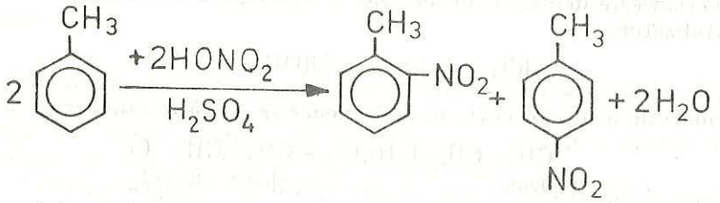
A. *Substituenți de ordinul I*, care orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*, ca de exemplu: —Cl, —Br, —I, —OH, —$NH_2$, —$CH_3$, —$C_2H_5$, —$N(CH_3)_2$ etc.

De exemplu, clorurarea toluenului conduce la un amestec de *orto*- și *para*-clortoluen:




toluen — *orto*-clortoluen — *para*-clortoluen

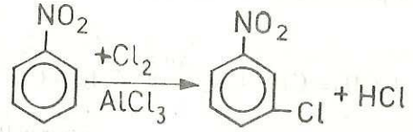
iar la nitrarea sa se formează, de asemenea, un amestec de doi derivați disubstituiți:




toluen — *orto*- nitrotoluen — *para*- nitrotoluen

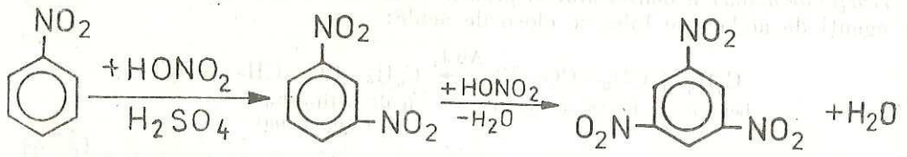
B. *Substituenți de ordinul II*, care orientează noul substituent în poziția *meta*, ca de exemplu: $-NO_2$, $-COOH$, $-CHO$, $-SO_3H$ etc.

Clorurarea nitrobenzenului conduce la un singur produs disubstituit în meta:




nitrobenzen — *meta*- clor nitrobenzen

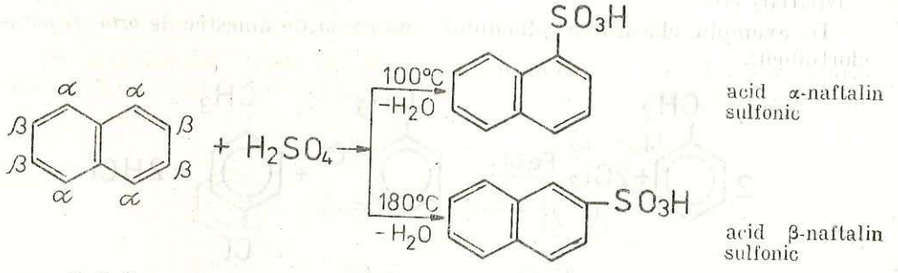
iar nitrarea nitrobenzenului va decurge numai pînă la trinitrobenzen:




nitrobenzen — *meta*- dinitrobenzen — 1,3,5- trinitrobenzen

— *Substituția la naftalină* decurge în mod asemănător cu cea la benzen, cu deosebirea că naftalina prezintă fenomenul de izomerie și la derivații monosubstituiți. Aceasta se datorează celor două poziții: α și β.

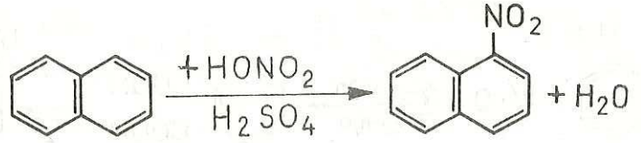
Pozițiile α sînt mai reactive decît cele β. Sulfonarea naftalinei conduce la acid α- sau β-naftalinsulfonic, după temperatura de lucru:




naftalină — acid α-naftalin sulfonic — acid β-naftalin sulfonic



Nitrarea naftalinei conduce la α-nitro-naftalină; β-nitro-naftalina se prepară prin metode indirecte.




naftalină — α-nitro-naftalină

## DEMONSTRAȚIE EXPERIMENTALĂ

**Bromurarea benzenului**

Într-o eprubetă curată se introduc 2—3 ml benzen, se adaugă 2—3 g pilitură de fier și 5 ml soluție de brom în tetraclorură de carbon. Se încălzește amestecul de reacție la 60—70° C pe baie de apă. Se observă degajarea de acid bromhidric și decolorarea soluției de brom.

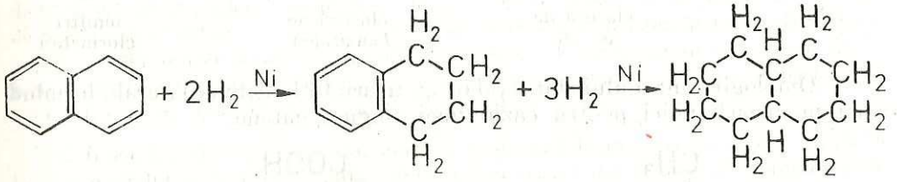
## ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Nitrarea naftalinei**

Într-o eprubetă uscată se introduc 3 ml acid azotic concentrat și 0,5 ml acid sulfuric concentrat. Se răcește amestecul la temperatura camerei (cu un curent de apă rece) și se introduce 1 g naftalină. Amestecul de reacție se colorează în galben, chiar la rece. Se încălzește eprubeta într-un pahar Berzelius cu apă caldă timp de 5 minute, agitînd continuu. Se toarnă apoi totul într-un pahar cu apă. Nitro-naftalina se separă ca un ulei de culoare portocalie care cristalizează prin agitare.

b) *Reacții de adiție.* Reacțiile de adiție la benzen au fost prezentate la discuția formulei Kekulé (vezi 2.4.3 ). S-a precizat, de asemenea, că reacțiile de adiție la benzen decurg în condiții energice.

În măsura în care se înmulțesc nucleele benzenice, în special în forma condensată, arenele respective participă mai ușor la reacții de adiție. Astfel, naftalina se hidrogenează ușor, în prezența catalizatorului de nichel în două etape distincte, corespunzătoare celor două nuclee benzenice.

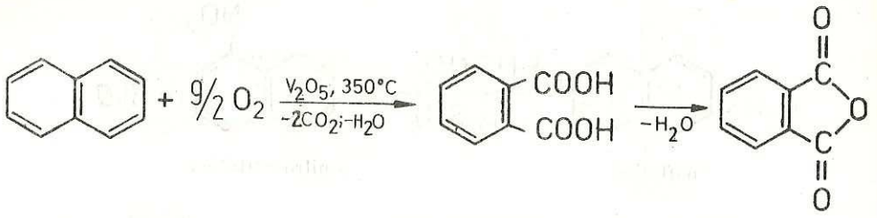



naftalină — tetrahidronaftalină (tetralină) — decahidronaftalină (decalină)

c) *Reacții de oxidare.* Benzenul este stabil la oxidare.

Naftalina se oxidează cu ușurință în fază de vapori cu oxigen din aer, pe

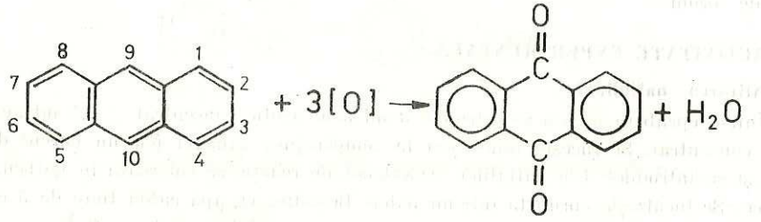
un catalizator de pentaoxid de vanadiu, la 350°C; se formează acid orto-ftalic care se deshidratează transformîndu-se în anhidridă ftalică:




naftalină — acid ftalic — anhidridă ftalică

Anhidrida ftalică se folosește la obținerea fenolftaleinei și în industria coloranților.

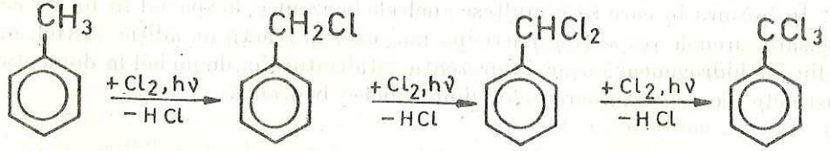
Antracenul se oxidează mai ușor decît naftalina (cu dicromat de potasiu și acid acetic), formînd un produs de mare valoare tehnică, numit antrachinonă, oxidarea producîndu-se în pozițiile 9 și 10 ale antracenului.




antracen — antrachinonă

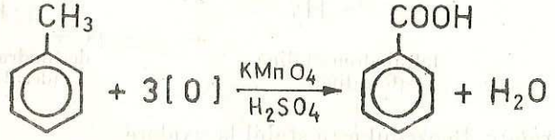
Antrachinona este folosită la fabricarea coloranților.

2. *Reacții la catenă laterală.* Omologul benzenului, toluenul, poate fi clorurat în catena laterală în prezența luminii, cînd se obțin diferiți produși de substituție:




toluen — clorură de benzil — clorură de benziliden — feniltriclormetan

— Omologii benzenului sînt oxidați cu ușurință la catena laterală formînd acizi monocarboxilici, pentru cazul unei singure catene:




toluen — acid benzoic



sau policarboxilici, pentru cazul mai multor catene:




xilen — acid ftalic

2.4.7. **Utilizări ale compușilor aromatici.** Atît benzenul cît și omologii săi au o vastă gamă de întrebuințări, fie ca solvenți, fie ca materii prime pentru obținerea celor mai diferite produse: medicamente, coloranți, explozivi, detergenți, insecticide, mase plastice, fire și fibre sintetice.

Naftalina este folosită ca insecticid, la obținerea anhidridei ftalice și în industria coloranților.

Antracenul și derivații săi se utilizează în industria coloranților.

## EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Ce compus rezultă la nitrarea acidului benzoic?

2. Scrieți structurile hidrocarburilor izomere cu formula moleculară $C_9H_{12}$ derivînd de la benzen.

3. Să se scrie produșii care se obțin prin:

*a)* sulfonarea toluenului,

*b)* sulfonarea nitrobenzenului.

4. O arenă A cu formula $C_8H_{10}$ dă la nitrare doi compuși izomeri B și B′, cu formula $C_8H_9O_2N$. Prin oxidarea lui A se obține produsul C cu formula $C_7H_6O_2$, iar prin oxidarea izomerilor B și B′ compușii izomeri D și D′ cu formula $C_7H_5O_4N$. Identificați compușii A, B, B′, C, D, D′.

5. Un amestec de $C_6H_6$ și $C_6H_5-CH_3$ conține 8% hidrogen. Care este compoziția în % în hidrocarburi a amestecului?

6. La clorurarea benzenului rezultă un amestec de mono- și diclorbenzen. Dacă procentul de clor din amestecul de produși clorurați este de 45%, care va fi compoziția în % a amestecului?

7. Se alchilează benzenul cu etenă pentru obținerea etilbenzenului. În vasul de alchilare se obține o masă de reacție cu compoziția: 57% $C_6H_6$, 35% etilbenzen, 6% dietilbenzen și 2% trietilbenzen. Dacă în procesul de fabricație se obțin 184 t masă de reacție, să se determine: *a)* Ce cantitate de benzen s-a introdus în procesul de fabricație? *b)* Din benzenul introdus în fabricație cît s-a transformat în etilbenzen, dietilbenzen, trietilbenzen și cît a rămas netransformat? (În % masă) *c)* În ce raport molar s-au introdus în procesul de fabricație benzenul și etena?

8. Într-o fază de separare a unui amestec de produși de alchilare, proveniți din alchilarea benzenului cu propenă, rezultă 100 t amestec format din mono și diizopropilbenzen. Știind că pentru obținerea acestui amestec s-au utilizat 61,63 t benzen, să se determine compoziția în % a amestecului.

9. Se fabrică hexaclorciclohexan (HCH), prin clorurarea fotochimică a benzenului. Care este raportul în mase între benzenul și clorul ce trebuie introduse în proces continuu în fabricație, pentru a obține un conținut de 20% HCH în masa de reacție?

**10.** Se supun nitrării 100 kg benzen. De ce cantitate de acid azotic de concentrație 70% a fost nevoie pentru nitrare, dacă față de cantitatea necesară s-a lucrat cu un exces de 5%? Dacă s-au obținut 155 kg nitrobenzen, cu ce randament s-a lucrat?

## 2.5. PETROLUL

Petrolul brut (numit și țiței) este un produs de natură organică, care se găsește în pămînt sub formă de zăcăminte. Țițeiul a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri de către asirieni și egipteni și folosit în stare brută, ca liant în unele construcții, ca material incendiar în războaie, la conservarea mumiilor, la impregnarea lemnului pentru corăbii etc. Prima cercetare de laborator a țițeiului datează din 1852 (P. Lucasiewitz) cînd se obține prin distilare petrol lampant. În 1857 s-a construit lîngă Ploiești după proiectul lui Th. Medeinyeanu prima distilărie de țiței (găzărie) din lume, cu dimensiuni industriale; în același an Bucureștiul devine primul oraș din lume luminat public cu petrol lampant, iar petrolul românesc este primul care apare în comerțul internațional.

2.5.1. **Stare naturală.** Zăcămintele de țiței au o arie de răspîndire mare (Asia, Europa, America de Nord, America Centrală, Africa), principalele țări producătoare fiind: URSS, SUA, Venezuela, Kuweit, Arabia Saudită, Iran, Irak, Indonezia, Algeria, Libia.

Zăcămintele petrolifere din țara noastră sînt grupate în trei zone geografice situate în Moldova (Jud. Bacău), Muntenia (Județele Prahova, Giurgiu, Ialomița, Dîmbovița și Argeș) și Oltenia (Județele Vîlcea, Gorj și Dolj).

2.5.2. **Origine.** În legătură cu formarea țițeiului în scoarța terestră s-au emis variate ipoteze a căror verificare este dificilă; două dintre acestea par să aibă o probabilitate mai mare, fiind susținute de unele argumente faptice.

*Teoria anorganică* asupra formării zăcămintelor de țiței, elaborată de D.I. Mendeleev, apreciază că hidrocarburile din țiței s-au format în reacțiile petrecute în scoarța terestră între diferite carburi metalice și apă. Această teorie nu a putut explica prezența în țiței a unor compuși cu azot și fosfor.

*Teoria organică* asupra originii țițeiului, elaborată de geologul român L. Mrazec (1907), acceptată aproape unanim astăzi, consideră că zăcămintele de țiței s-au format prin degradarea anaerobă (în absența aerului), catalizată de anumite bacterii, a resturilor animale și vegetale. Produsele de degradare s-au depus pe fundul unor mări interioare, unde, în atmosferă reducătoare și sub acțiunea catalitică a rocilor înconjurătoare, s-a desăvîrșit formarea țițeiului.

2.5.3. **Compoziție.** Din punct de vedere chimic, țițeiul este un amestec de hidrocarburi a căror masă moleculară variază de la 16 (metan) pînă la circa 1800. Hidrocarburile prezente în țiței aparțin la trei clase: alcani, cicloalcani, arene. Alături de termenii normali apare și o mare diversitate de termeni izomeri (izoalcani, cicloalcani sau arene cu catene laterale). Nu s-a identificat, pînă în prezent, prezența hidrocarburilor nesaturate. În afară de hidrocarburi, în țiței apar în cantități mici și compuși organici cu oxigen, cu azot și cu sulf.



2.5.4. **Extracția țițeiului.** Din zăcămintele în care se găsește, țițeiul este extras după foraj pe mai multe căi, după presiunea proprie a zăcămîntului:

— dacă presiunea este mare, are loc o erupție controlată și lichidul iese la suprafață singur prin sonda de foraj (metoda erupției);

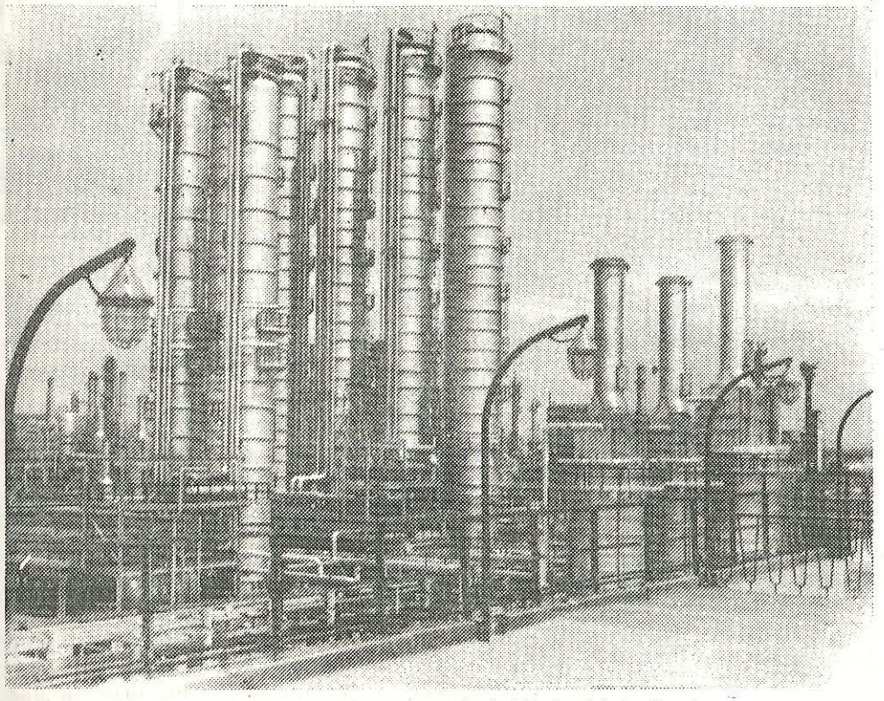
— dacă presiunea este scăzută se introduc din afară gaze de sondă la presiune, care împing lichidul afară (metoda gaz-lift);

— dacă presiunea este foarte mică sau chiar nulă extracția decurge prin pompare (metoda pompelor canadiene).

După extracție țițeiul este trimis la separatoarele de gaze, la tratare și decantare chiar la locul de extracție, denumit *schelă*. Tratarea se face în scopul dezemulsionării și separării de impurități mecanice; decantarea se face în vederea separării de apă.

2.5.5. **Proprietăți fizice.** Țițeiul este un lichid vîscos, de culoare brună, cu fluorescență verde-albăstruie, cu miros specific. Are densitate mai mică decît a apei, variind între 0,8—0,93 g/cm$^3$. Este insolubil în apă, formînd cu aceasta o emulsie. Fiind un amestec de foarte mulți compuși, țițeiul nu poate prezenta un punct de fierbere definit; el distilă continuu în intervalul 30—360°C.

2.5.6. **Prelucrarea țițeiului.** După extracție și pregătire, țițeiul este trimis în unitățile de prelucrare denumite curent *rafinării*. Principalele rafinării de la noi din țară se găsesc la: Ploiești, Pitești, Brazi, Cîmpina, Teleajen, Midia și în Onești.



Coloane de distilare. Combinatul Petrochimic Brazi.

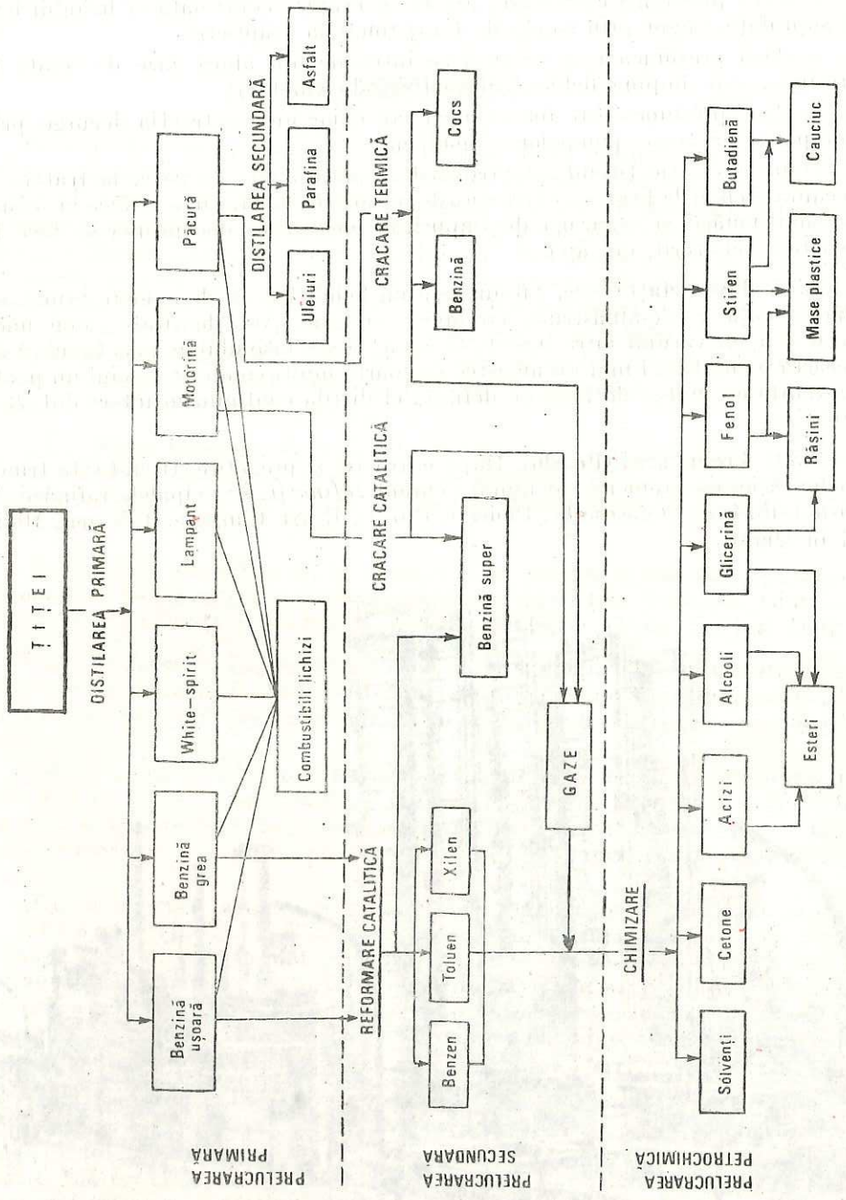



Fig. 23. Schema prelucrării țițeiului.

Prelucrarea modernă a țițeiului brut s-a dezvoltat pe trei direcții principale deosebite între ele prin tipul proceselor practicate și prin natura produșilor rezultați: prelucrare primară, prelucrare secundară și prelucrare petrochimică (fig. 23).

a) *Prelucrarea primară* folosește metode fizice de prelucrare a țițeiului și furnizează, în principal, carburanți și lubrifianți.

Prin *distilare fracționată la presiune atmosferică* (distilare primară) din țiței se obțin mai multe fracțiuni denumite fracțiuni petroliere. Ele distilă și se separă în anumite intervale de temperatură (vezi tabelul nr. 3) și sînt amestecuri de mai multe componente cu diferite utilizări.

*Tabelul nr. 3*

**Principalele fracțiuni petroliere**

| Fracțiune | Compoziție | Interval de distilare °C | Utilizări |
|---|---|---|---|
| Benzină ușoară | $C_5$—$C_8$ | 30—150 | Solvent, carburant lichid |
| Benzină grea | $C_7$—$C_{10}$ | 140—190 | Carburant, materie primă la prelucrarea secundară |
| White-spirit | $C_8$—$C_{12}$ | 190—210 | Carburant turboreactoare |
| Petrol lampant | $C_{10}$—$C_{15}$ | 210—270 | Carburant tractoare, combustibil casnic |
| Motorină | $C_{15}$—$C_{20}$ | 270—360 | Carburant Diesel, materie primă la prelucrarea secundară |
| Păcură | $C_{18}$—... | 360—... | Combustibil lichid, materie primă pentru distilarea secundară, pentru prelucrarea secundară |

Distilarea primară a țițeiului se face în instalații prevăzute cu coloane de fracționare în care vaporii urcă de jos în sus, iar lichidul condensat coboară de sus în jos; în felul acesta au loc nenumărate condensări și evaporări pe talerele coloanei, la diferitele sale înălțimi culegîndu-se fracțiunile corespunzătoare (fig. 24).

Fracțiunile ușoare rezultate la distilarea primară a țițeiului sînt tratate cu solvenți selectivi care dizolvă numai hidrocarburile aromatice. Soluțiile obținute sînt separate și supuse distilării fracționate; se obțin diverși termeni din seria arenelor (benzen, toluen, xilen, etilbenzen etc.), în stare pură și solventul care se recirculă. Valoarea economică a acestui procedeu depinde de conținutul inițial în arene al țițeiului folosit.

Prin *distilarea fracționată la presiune scăzută* (distilarea secundară) a păcurii se obțin lubrifianți sau uleiuri minerale. Din păcura țițeiurilor neparafinoase sau asfaltoase se obțin uleiurile de uns obișnuite; din păcura parafinoasă, după îndepărtarea parafinei, se obțin uleiurile speciale pentru motoarele autovehiculelor și avioanelor. Reziduul acestei distilări îl constituie smoala sau asfaltul folosit în special la pavarea șoselelor.

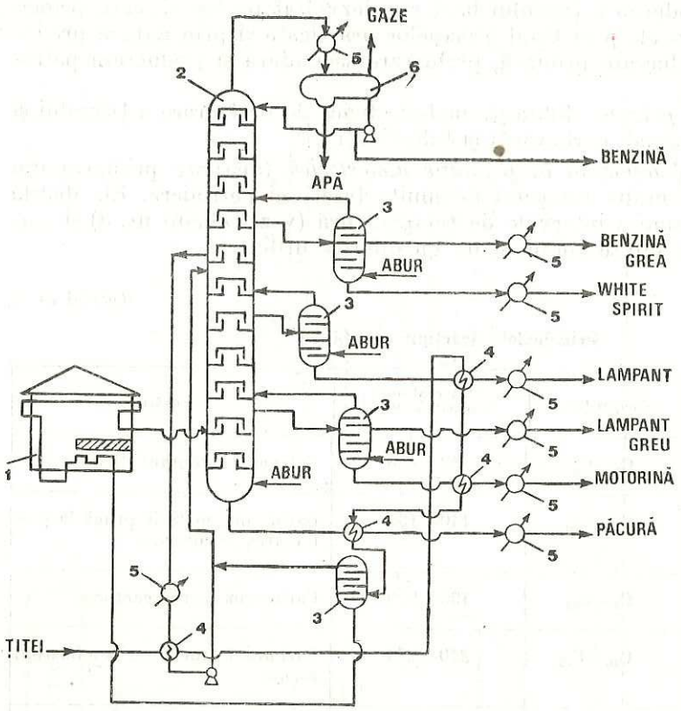



Fig. 24. Schema instalației de distilare primară:
*1* — cuptor; *2* — coloană de fracționare; *3* — deflegmatoare; *4* — schimbătoare de căldură; *5* — condensatoare; *6* — decantor.

*Utilizarea benzinei. Cifră octanică* (CO). Principala utilizare a benzinei este drept combustibil în motoarele cu explozie ale automobilelor. Vaporii de benzină se amestecă cu aer în carburatorul motorului, de unde se introduc în cilindri, aici se comprimă și se aprind printr-o scînteie electrică.

Capacitatea amestecului de vapori de benzină de a rezista la comprimări fără detonații este exprimată de *cifra octanică a benzinei* (CO). Pentru stabilirea CO a benzinei s-au ales două hidrocarburi:

(1) *n*-heptanul detonează foarte ușor

(2) 2,2,4-trimetilpentanul (izooctanul) detonează greu

Prin convenție hidrocarburii (1) i s-a atribuit CO = 0, celei de a doua CO = 100. Determinarea practică a CO a unei benzine se face în motoare de încercare, prin compararea arderii sale cu cea a unui amestec oarecare din cele două hidrocarburi de mai sus.

*Cifra octanică a unei benzine exprimă procentele în volume de izooctan (dintr-un amestec de n-heptan și izooctan) care are aceeași comportare ca benzina studiată.*

De exemplu, o benzină care corespunde la o concentrație de 70% izooctan are CO = 70. Benzinele obținute prin cracare catalitică au CO = 90. Pentru mărirea cifrei octanice pînă la 100, se amestecă benzinele cu izooctan pur sau tetraetil-plumb $Pb(C_2H_5)_4$ etc. Pentru motoarele avioanelor și alte mașini de viteze mari se folosesc astăzi benzine cu CO peste 100. Aceste benzine se



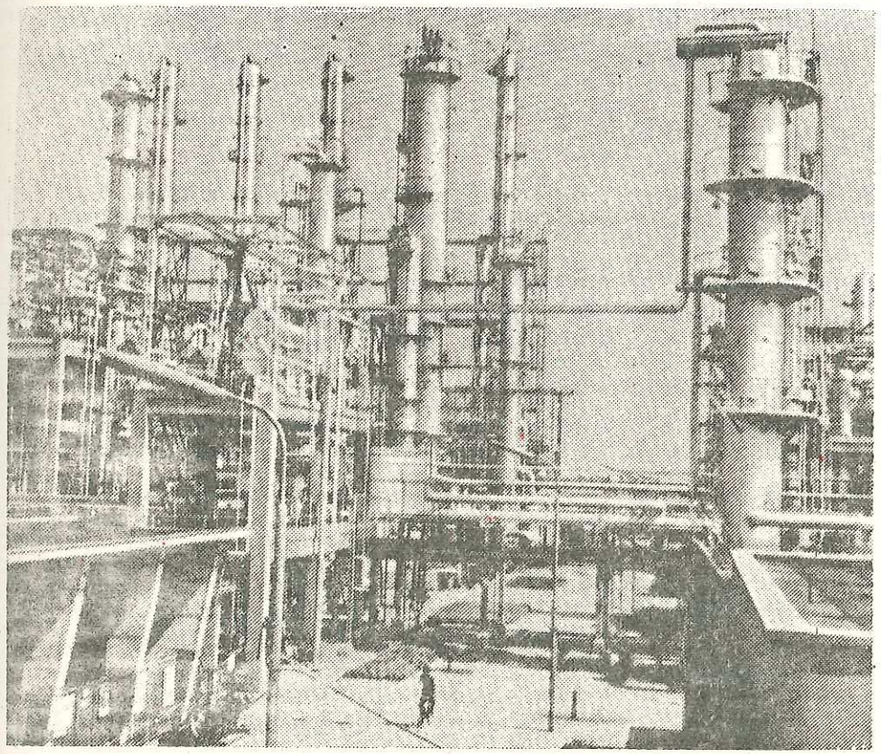
obțin prin adaosuri de derivați ai benzenului, ca de exemplu izopropilbenzen, acesta arde mai bine decît izooctanul pur, are CO = 115.

b) *Prelucrarea secundară* folosește metode fizico-chimice de prelucrare a unora din fracțiunile distilării primare; produsele acestei prelucrări sînt în general: hidrocarburi aromatice, alchene inferioare, cantități suplimentare de benzină, cocs petrolier. În această prelucrare sînt folosite diferite metode cunoscute parțial din studiul hidrocarburilor: cracare, reformare catalitică, izomerizare, dehidrogenare, alchilare etc.

*Cracarea* reprezintă un proces fizico-chimic complex în care au loc ruperi a unor legături simple C—C și C—H din alcanii superiori conținuți în fracțiunile petroliere grele. Cracarea poate fi termică sau catalitică.

*Cracarea termică.* Materia primă folosită la cracarea termică este motorina și păcura. Ea se practică în mai multe variante, diferite între ele prin condițiile de lucru; cea mai folosită variantă este cea selectivă: 330—520°C și 25—50 atm. Produșii rezultați sînt: gaze (alcani și alchene inferioare $C_2$—$C_4$) numite gaze de cracare sau gaze de rafinărie, benzină de cracare și cocs petrolier.

*Cracarea catalitică* folosește ca materie primă în special motorină și se produce în următoarele condiții: 480—500°C, 1—2,5 atm, catalizator de alumino-



Instalație de reformare catalitică. Combinatul Petrochimic Brazi.

silicat în strat fix sau în strat fluidizat. Se obţin gaze de rafinărie, benzină (mai bună decît la cracarea termică şi cu randament mai ridicat) şi cocs petrolier. Instalaţiile moderne de cracare sînt cele cu catalizator în strat fluidizat, care permit un randament ridicat al procesului şi regenerarea continuă a catalizatorului.

*Reformarea catalitică* (platformarea sau aromatizarea)

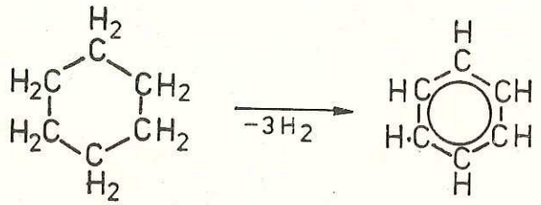
Această metodă se bazează pe proprietatea ce o au cicloalcanii de a se dehidrogena şi alcanii de a se dehidrogena şi cicliza formînd, în anumite condiţii, hidrocarburi aromatice sau benzine superioare. Ca materie primă se folosesc fracţiunile de benzină ce conţin hidrocarburi de la $C_5$—$C_{10}$.

Procesul are loc la temperaturi de 500°C şi presiuni de 15—30 atm, în prezenţa unui catalizator de platină pe suport de alumină.

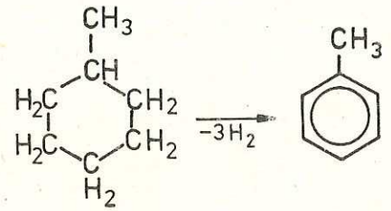
Se obţin următoarele hidrocarburi aromatice: benzen, toluen şi xilen. Procedeul este aplicat la rafinăriile de la Brazi şi Piteşti.

Reacţiile chimice ce au loc sînt:

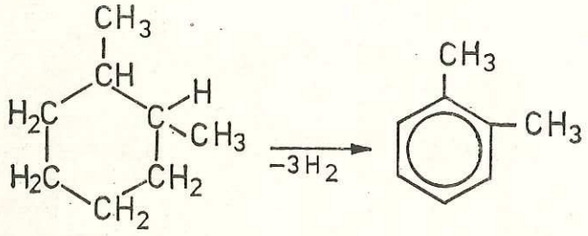
— *Reacţii de dehidrogenare:*




ciclohexan benzen



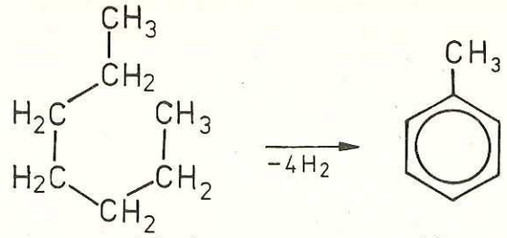

metilciclohexan toluen



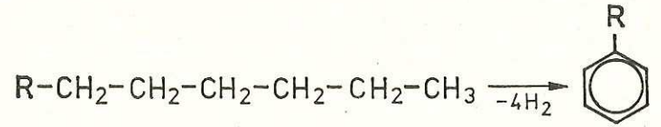

dimetilciclohexan xilen



— *Reacţii de dehidrogenare şi ciclizare:*




*normal* heptan toluen




*normal* alcan alchilbenzen

c) *Prelucrarea petrochimică* valorifică ţiţeiul într-o gamă complexă şi deosebit de rentabilă de produse. Prin diferite procese chimice majoritatea produselor prelucrării secundare sînt transformate fie în materii prime industriale necesare în diverse sectoare, fie în produşi finiţi de uz industrial sau de larg consum.

## EXERCIŢII ŞI PROBLEME

**1.** Ce cantitate de etan, de puritate 95% în masă, se va obţine din 1 000 t gaz de sondă cu un conţinut în etan de 16,4% în masă, dacă din etanul existent în gazul de sondă se separă 60%?

**2.** Producţia de toluen fiind mai mare decît consumul, s-a pus problema valorificării excedentului prin transformarea lui în benzen, produs deficitar pe piaţa mondială. La Combinatul Petrochimic Piteşti se obţine benzen după reacţia:

$$C_6H_5-CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4$$

Să se calculeze: la o producţie de 40 000 t/an benzen, care va fi consumul de toluen şi hidrogen? Se lucrează cu un exces de 20% hidrogen.

**3.** O fracţie de benzină conţine hidrocarburile aciclice saturate $C_6$, $C_7$ şi $C_8$, în concentraţie de 60% în masă $C_6$ şi cîte 20% în masă $C_7$ şi $C_8$. Să se calculeze masa moleculară medie a amestecului.

**4.** Un autoturism consumă 8 $dm^3$ benzină la 100 km parcurşi. Considerînd că benzina este formată numai din izooctan ($\rho = 0{,}85$ g/$cm^3$), să se calculeze cîţi $m^3$ de dioxid de carbon sînt eliberaţi în atmosferă pe distanţa de 100 km.

**5.** Se supun cracării 4 000 $Nm^3$ propan. Se consideră că reacţia de cracare decurge cu formare de etenă şi propenă şi implicit metan şi hidrogen. Dacă în procesul de cracare se obţine un amestec gazos cu compoziţia: 26% moli etenă şi 10% moli propenă, ce volume de etenă şi propenă va conţine amestecul? Din propanul introdus în proces cît % în volume s-a transformat în etenă, cît % în propenă şi cît % a rămas nereacţionat?

## SUMARUL CAPITOLULUI

Compușii organici alcătuiți numai din carbon și hidrogen se numesc hidrocarburi. Clasificarea lor după tipul legăturii dintre atomii de carbon și după forma catenei se poate vedea în tabelul nr. 4.

*Tabelul nr. 4*

| Clasa de hidrocarburi | Tipul de legătură. Forma catenei | Formula generală |
|---|---|---|
| 1. *Hidrocarburi saturate:* | | |
| a. Alcani | simplă<br>aciclică liniară | $C_nH_{2n+2}$ |
| b. Izoalcani | simplă<br>aciclică ramificată | $C_nH_{2n+2}$ |
| c. Cicloalcani | simplă, ciclică | $C_nH_{2n}$ |
| 2. *Hidrocarburi nesaturate:* | | |
| a. Alchene | dublă<br>aciclică | $C_nH_{2n}$ |
| b. Alchine | triplă<br>aciclică | $C_nH_{2n-2}$ |
| 3. *Hidrocarburi aromatice:* | | |
| a. Mononucleare | aromatică<br>ciclică | $C_nH_{2n-6}$ |
| b. Polinucleare | aromatică<br>policiclică | $C_nH_{2n-12}$<br>$C_nH_{2n-18}$ |

Toate hidrocarburile cu catene aciclice mai poartă și denumirea de *hidrocarburi alifatice*. Alcanii sînt stabili și pot participa la reacții de: substituție, descompunere termică, izomerizare și oxidare. Alchenele sînt mai reactive și pot participa la reacții de: adiție, oxidare și polimerizare. Alchinele și îndeosebi acetilena participă la reacții de adiție, de oxidare, de polimerizare și de substituție. Arenele sau hidrocarburile aromatice, ca urmare a structurii lor, se deosebesc în comportarea lor chimică de toate celelalte hidrocarburi. Dau cu ușurință reacții de substituție, mai greu de adiție și de la caz la caz de oxidare. Prin toate aceste transformări chimice din hidrocarburi se obține o gamă largă de noi compuși organici ce aparțin aproape tuturor funcțiunilor organice.

Petrolul brut sau țițeiul este un amestec natural de hidrocarburi, care constituie o bogăție naturală deosebit de valoroasă. Prelucrarea modernă a țițeiului se face în trei direcții: prelucrare primară, prelucrare secundară și prelucrare petrochimică. Prin aceste prelucrări se urmărește obținerea de: carburanți, lubrifianți, alchene inferioare, arene mononucleare din care apoi se obține o vastă gamă de produse finite de utilitate industrială sau de larg consum. Industria petrochimică valorifică superior alchenele și aromatele, oferind economiei naționale produse cu multiple utilizări practice. Este suficient să amintim de importanța maselor plastice, a fibrelor sintetice și a cauciucurilor sintetice ca să ne putem da seama de valoarea la care se ridică prelucrarea actuală a petrolului.

# 3. COMPUȘI ORGANICI CU FUNCȚIUNI SIMPLE

Cînd la compoziția unei substanțe organice, în afară de carbon și hidrogen, participă și atomi ai altor elemente organogene (halogeni, oxigen, sulf, azot etc.) substanța aparține unei *funcțiuni organice.*

În cadrul acestui capitol funcțiunile organice se vor studia în ordinea crescătoare a *valenței* grupării funcționale. Aceasta reprezintă *numărul de atomi de hidrogen pe care gruparea funcțională i-a înlocuit la același atom de carbon al unei hidrocarburi saturate.*

— *Compuși cu grupare funcțională monovalentă*

— compuși halogenați R—X

— compuși hidroxilici → alcooli R—OH; → fenoli Ar—OH

— amine ($R-NH_2$)

— *Compuși cu grupare funcțională divalentă*

— compuși carbonilici → aldehide $R-C(=O)-H$; → cetone $R-C(=O)-R$

— *Compuși cu grupare funcțională trivalentă*

— acizi carboxilici $R-C(=O)-OH$

## 3.1. COMPUȘI HALOGENAȚI

3.1.1. **Definiție. Nomenclatură.** Compușii halogenați sînt compușii organici care conțin atom de halogen legat de un radical organic.

Formula generală a unui compus halogenat este:

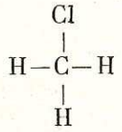
$$\boxed{R-X}$$

în care X reprezintă atomul de halogen (fluor, clor, brom, iod) și R radicalul organic hidrocarbonat.

Compușii halogenați provin formal de la o hidrocarbură prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu atomi de halogen; ei se mai numesc și *derivați halogenați.*

În derivații halogenați atomul de halogen se leagă printr-o covalență direct de atomul de carbon.

Formula structurală (în plan) a clormetanului se reprezintă astfel:



În figura 25 este redat modelul spațial al clormetanului.

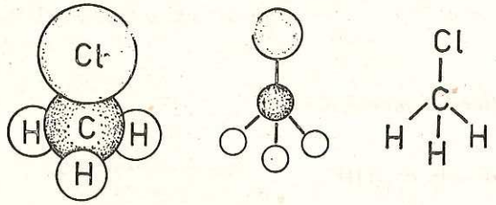
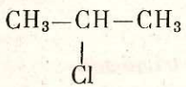


Fig. 25. Modelul spațial al moleculei de clormetan.

Denumirea compușilor halogenați se formează din numele hidrocarburii de la care provin, precedat de un prefix care indică numărul și natura atomului de halogen:

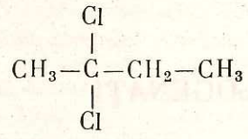
$CH_3Cl$ monoclormetan $CH_2Cl_2$ diclormetan
$C_2H_5I$ iodetan $C_6H_5Br$ brombenzen

Cînd catena are trei sau mai mulți atomi de carbon, derivații halogenați prezintă izomerie de poziție; de aceea, în denumirea lor se indică și poziția atomului de halogen în catenă:

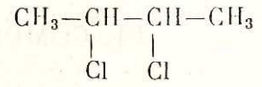


2-clorpropan

În cazul derivaților polihalogenați, atomii de halogen se pot lega de același atom de carbon sau de atomi de carbon diferiți:



2,2-diclorbutan
(compus dihalogenat *geminal*)



2,3-diclorbutan
(compus dihalogenat *vicinal*)

O nomenclatură mai veche, dar încă des folosită, consideră compusul halogenat ca halogenură a radicalului:

$CH_3—Cl$ clorură de metil
$C_6H_5—Br$ bromură de fenil



3.1.2. **Metode de preparare.** Principalele metode de obținere ale derivaților halogenați au fost discutate ca proprietăți chimice ale diferitelor clase de hidrocarburi, de aceea aici vor fi doar reamintite schematic.

Prin *substituție* și *adiție* din diferite hidrocarburi se obține o mare diversitate de derivați halogenați — alifatici, aromatici, mono sau polihalogenați, geminali sau vicinali etc.

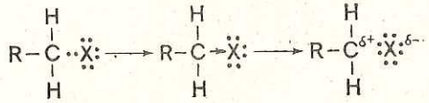
**Obținerea derivaților halogenați**

*Tabelul nr. 5*

| Reacția | Hidrocarbura | Reactant | Condiții | Produși | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Formula generală | Exemplu |
| Substituție | Alcan | $Cl_2$, $Br_2$ | fotochimic | R—X | $CH_3—Cl$ |
| | Izoalcan | $Cl_2$, $Br_2$ | fotochimic | R—X | $CH_3—CH(CH_3)—CH_2Cl$ |
| | Arene, catena laterală | $Cl_2$, $Br_2$ | fotochimic | Ar—$CH_2$X | $C_6H_5—CH_2Cl$ |
| | Arene | $Cl_2$, $Br_2$ | catalitic $FeCl_3$ | Ar—X | $C_6H_5—Br$ |
| Adiție | Alchene | $Cl_2$, $Br_2$ | direct | R—CHX—$CH_2$X | $CH_2Br—CH_2Br$ |
| | | HCl, HBr | direct | R—CHX—$CH_3$ | $CH_3—CHBr—CH_3$ |
| | | HI | | | |
| | Alchine | $Cl_2$, $Br_2$ | direct | R—CX=CHX<br>R—$CX_2$—$CHX_2$ | $CH_3—CCl=CHCl$<br>$CH_3—CCl_2—CHCl_2$ |
| | | HCl, HBr<br>HI | direct | R—CX=$CH_2$<br>R—$CX_2$—$CH_3$ | $CH_3—CI=CH_2$<br>$CH_3—CI_2—CH_3$ |
| | Arene | $Cl_2$, $Br_2$ | fotochimic | — | $C_6H_6Cl_6$ |

3.1.3. **Proprietăți fizice.** Compușii halogenați apar în toate stările de agregare, majoritatea însă fiind lichizi. Sînt insolubili în apă, solubili în diferiți solvenți (hidrocarburi, alcooli, eteri). Au densitatea mai mare decît a hidrocarburilor corespunzătoare și, în unele cazuri, mai mare decît unitatea.

3.1.4. **Proprietăți chimice.** Ca urmare a prezenței halogenilor, elemente puternic electronegative, legătura covalentă carbon—halogen este puternic polarizată datorită atracției pe care o exercită atomul de halogen asupra dubletului electronic de legătură,



la cei doi atomi apărînd sarcini electrice parțiale ($\delta+$ și $\delta-$). Din această cauză derivații halogenați sînt compuși reactivi participînd la multe transformări chimice în care se substituie atomul (sau atomii) de halogen.

Aceste transformări au ca rezultat clase variate de compuși organici; de aceea, compușii halogenați au o largă utilizare în industria chimică de sinteză.

a) *Reacția de hidroliză*

— Compușii monohalogenați dau prin hidroliză, în mediu bazic, alcooli:

$$R{-}CH_2X \xrightarrow[HOH]{+NaOH} R{-}CH_2{-}OH + NaX$$

$$\underset{\text{cloretan}}{CH_3{-}CH_2{-}Cl} \xrightarrow[HOH]{+NaOH} \underset{\text{etanol}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} + NaCl$$

— Compușii dihalogenați geminali, prin hidroliză, dau compuși carbonilici:

$$R{-}CHX_2 \xrightarrow[HOH]{+2NaOH} R{-}CH{=}O + 2NaX$$

$$\underset{\substack{\text{clorură de}\\ \text{benziliden}}}{C_6H_5{-}CHCl_2} \xrightarrow[HOH]{+2NaOH} \underset{\substack{\text{aldehidă}\\ \text{benzoică}}}{C_6H_5{-}CH{=}O} + 2NaCl$$

— Compușii trihalogenați germinali dau în urma reacției de hidroliză acizi organici:

$$R{-}CX_3 \xrightarrow[HOH]{+3NaOH} RCOO^- + 3NaX$$

$$\underset{\textit{gem.}\ \text{tricloretan}}{CH_3{-}CCl_3} \xrightarrow[HOH]{+3NaOH} \underset{\text{acid acetic}}{CH_3{-}COO^-} + 3NaCl$$

b) *Reacția cu cianuri alcaline.* Prin tratarea compușilor halogenați cu cianuri alcaline (de sodiu sau de potasiu) se obține o clasă de compuși, numiți nitrili:

$$R{-}X + KCN \longrightarrow R{-}CN + KX$$

$$\underset{\text{iodmetan}}{CH_3{-}I} + KCN \longrightarrow \underset{\text{acetonitril}}{CH_3{-}CN} + KI$$

Reacția este importantă, pentru că permite formarea unei noi legături carbon—carbon (mărire de catenă).

Nitrilii, în urma unor reacții de hidrogenare, hidroliză, dau clase diferite de compuși (amine, amide etc.);

$$\underset{\text{nitril}}{R{-}CN} + 2H_2 \longrightarrow \underset{\text{amină}}{R{-}CH_2{-}NH_2}$$

$$\underset{\text{nitril}}{R{-}CN} + HOH \longrightarrow \underset{\text{amidă}}{R{-}CO{-}NH_2}$$

c) *Reacția cu magneziu.* Derivații halogenați reacționează ușor cu magneziu în mediu de eter anhidru formînd compuși organomagnezieni ce conțin o legătură chimică covalentă carbon—magneziu.

$$C_6H_5{-}Br + Mg \rightarrow \underset{\text{bromură de fenil magneziu}}{C_6H_5{-}MgBr}$$

Este important de remarcat că față de magneziu majoritatea derivaților halogenați sînt la fel de reactivi indiferent de natura lor. Compușii organomagnezieni sau reactivii Grignard sînt intermediari valoroși în sinteza organică.



d) *Reacția cu amoniacul.* Compușii halogenați alifatici reacționează cu amoniacul la presiune, formînd amine:

$$R{-}X + NH_3 \longrightarrow R{-}NH_2 + HX$$

$$\underset{\text{iodmetan}}{CH_3{-}I} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{metilamină}}{CH_3{-}NH_2} + HI$$

e) *Reacția Friedel-Crafts.* Întîlnită ca reacție de alchilare a arenelor, această reacție se bazează pe proprietatea compușilor halogenați alifatici de a reacționa cu arenele în prezența clorurii de aluminiu anhidre:

$$C_6H_6 + RX \xrightarrow{AlX_3} C_6H_5{-}R + HX$$

$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{toluen}}{C_6H_5{-}CH_3} + HCl$$

Această reacție are importante aplicații industriale (vezi 2.4 ).

f) *Reacția de eliminare a hidracizilor.* Prin tratarea compușilor halogenați alifatici cu baze tari în mediu alcoolic se elimină hidracidul respectiv, obținîndu-se o alchenă:

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[-HCl]{KOH\ alcool} R{-}CH{=}CH_2$$

$$\underset{\text{clorpropan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl} \xrightarrow[-HCl]{KOH\ alcool} \underset{\text{propenă}}{CH_3{-}CH{=}CH_2}$$

Reacția este cunoscută ca o utilă metodă de preparare a alchenelor.

3.1.5. **Importanța compușilor halogenați.** Fabricarea industrială, în mari cantități, a unor compuși halogenați demonstrează marea importanță ce o au unii dintre ei.

— Clorura de metil, $CH_3Cl$, este un bun agent frigorific, ca și derivatul difluorurat, $CCl_2F_2$, numit freon 12 sau frigen.

— Clorura de etil, $C_2H_5Cl$, este folosită ca anestezic în chirurgie.

— Clorura de vinil, $CH_2 = CHCl$, este un monomer foarte prețios pentru fabricarea policlorurii de vinil, iar tetrafluoretena, $CF_2{=}CF_2$ pentru obținerea teflonului.

— Clorbenzenul, $C_6H_5{-}Cl$, este un valoros intermediar în sinteza coloranților, iar hexaclorciclohexanul ca și D.D.T-ul sînt insecticide foarte eficace.

— Mulți derivați halogenați sînt folosiți ca solvenți: $CH_2Cl_2$, $CCl_4$, $CH_2Cl{-}CH_2Cl$ etc., iar tetraclorura de carbon este folosită și în unele extinctoare pentru stingerea incendiilor.

## EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Să se scrie izomerii corespunzători formulei moleculare: $C_6H_4Cl_2$.
2. Să se transforme 1-clorbutanul în 2-clorbutan.

**3.** Să se scrie succesiunile de reacţii în cazul următoarelor transformări, folosind derivaţi halogenaţi:

$CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2$

$CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-Mg-I$

$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$

$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-OH$

**4.** Un amestec format din monoclormetan şi diclormetan conţine 74,7% clor (procent de masă). Să se stabilească compoziţia procentuală de masă a amestecului.

**5.** Tetraclorura de carbon ($CCl_4$) se obţine prin clorurarea metanului. Dacă s-a lucrat cu un randament de 86,5%, cîţi metri cubi de metan s-au consumat pentru fabricarea unei cantităţi de 200 kg $CCl_4$? Ce cantitate de acid clorhidric rezultă ca produs secundar?

**6.** Pentru fabricarea monoclorbenzenului se clorurează benzenul cu 950 kg clor. Ştiind că 96% din clor se transformă în monoclorbenzen, iar restul în diclorbenzen, să se calculeze:

*a)* cantitatea de monoclorbenzen obţinută, dacă în procesul de purificare se pierd 5% din acest produs;

*b)* cantitatea de diclorbenzen ce rezultă;

*c)* cantitatea de benzen necesară în fabricaţie.

**7.** Toluenul este clorurat fotochimic, obţinîndu-se un produs clorurat (A) ce conţine 44,1% clor, 52,1% carbon şi restul hidrogen. Produsul este hidrolizat cu un randament de 80% rezultînd o substanţă (B). Se cere:

*a)* formulele de structură ale produşilor A şi B;

*b)* cantitatea de clor necesară pentru prepararea a 32,2 kg substanţă A;

*c)* cantitatea de produs B obţinut din substanţa A.

## 3.2. COMPUŞI HIDROXILICI

Sub denumirea de compuşi hidroxilici sînt reunite toate substanţele organice care conţin în molecula lor una sau mai multe grupări hidroxil (—OH).

După starea de hibridizare a atomului de carbon care poartă gruparea funcţională, compuşii hidroxilici se împart în două clase: alcooli şi fenoli.

### A. ALCOOLI

3.2.1. **Definiţie.** Alcoolii sînt compuşi hidroxilici în care gruparea funcţională hidroxil (—OH) este legată la un atom de carbon saturat, în stare de hibridizare $sp^3$. În alcooli gruparea —OH poate fi legată de o catenă saturată, de partea saturata a catenei unei alchene, sau de catena laterală a unei hidrocarburi aromatice. Alcoolii au formula generală:

$$R-OH$$



3.2.2. **Nomenclatură. Clasificare.** Numele alcoolilor se formează adăugînd sufixul *ol* la denumirea hidrocarburii cu acelaşi număr de carbon:

$CH_3-OH$ metan*ol*

$CH_3-CH_2-OH$ etan*ol*

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ propan*ol* ....

O nomenclatură mai veche denumeşte radicalul cu sufixul *ic*, precedat de cuvîntul *alcool*

$CH_3-OH$ alcool metil*ic*

$CH_3-CH_2-OH$ alcool etil*ic* .....

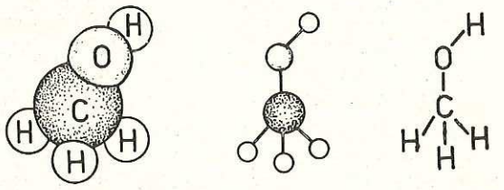


Fig. 26. Modelul spaţial al moleculei de alcool metilic.

● **Denumiţi alcoolii cu patru şi cinci atomi de carbon!**

Metanolul, primul termen al seriei alcoolilor, are modelul spaţial arătat în figura 26.

Deoarece gruparea hidroxil poate ocupa, într-o catenă cu trei sau mai mulţi atomi de carbon, poziţii diferite, generînd astfel izomeri de poziţie, este necesar ca în numele alcoolilor să se arate şi indicii de poziţie:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ (OH) — 1-butanol

$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ — 2-butanol

Dacă alcoolul conţine mai multe grupe hidroxil (—OH) se indică numărul şi poziţia acestora:

$CH_2(OH)-CH_2(OH)$ — 1,2 etandiol (glicol)

$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$ — 1,2,3 propantriol (glicerină)

Alcoolii pot fi clasificaţi după trei criterii:

*a)* după natura radicalului hidrocarbonat din care face parte atomul de carbon saturat purtător al grupării funcţionale în:

— alcooli saturaţi $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ — alcool *n*-propilic

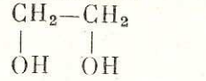
— alcooli nesaturaţi $CH_2=CH-CH_2-OH$ — alcool alilic

— alcooli aromatici $C_6H_5-CH_2-OH$ — alcool benzilic

*b)* după numărul grupărilor funcționale în:

— alcooli monohidroxilici $CH_3-CH_2-OH$ (alcool etilic)

— alcooli di(poli)-hidroxilici

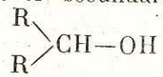


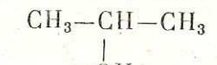
1,2-etandiol (glicol)

*c)* după natura atomului de carbon saturat care poartă gruparea funcțională în:

— alcooli primari $R-CH_2-OH$ $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ (alcool n-propilic)

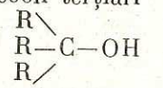
— alcooli secundari

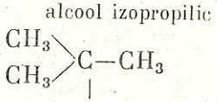




alcool izopropilic (2-propanol)

— alcooli terțiari

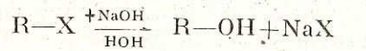


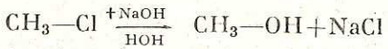


alcool terțbutilic

3,2.3. **Metode de preparare**

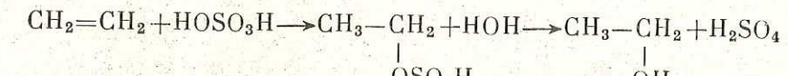
a) *Hidroliza derivaților halogenați* este favorizată de prezența bazelor:





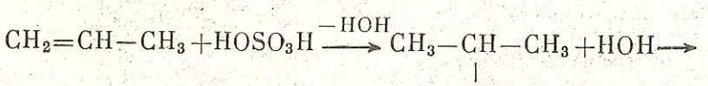
clormetan — metanol

b) *Adiția apei la alchene* este o reacție care decurge în prezență de acid sulfuric; se formează în prima etapă sulfați acizi de alchil care prin hidroliză dau alcooli:

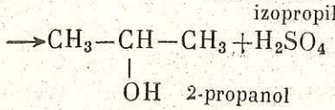


etenă — sulfat acid de etil — etanol

Toți omologii superiori ai etenei dau, prin adiția apei, alcooli secundari, deoarece radicalul acid ($-OSO_3H$) se adiționează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen (regula lui Markovnikov):

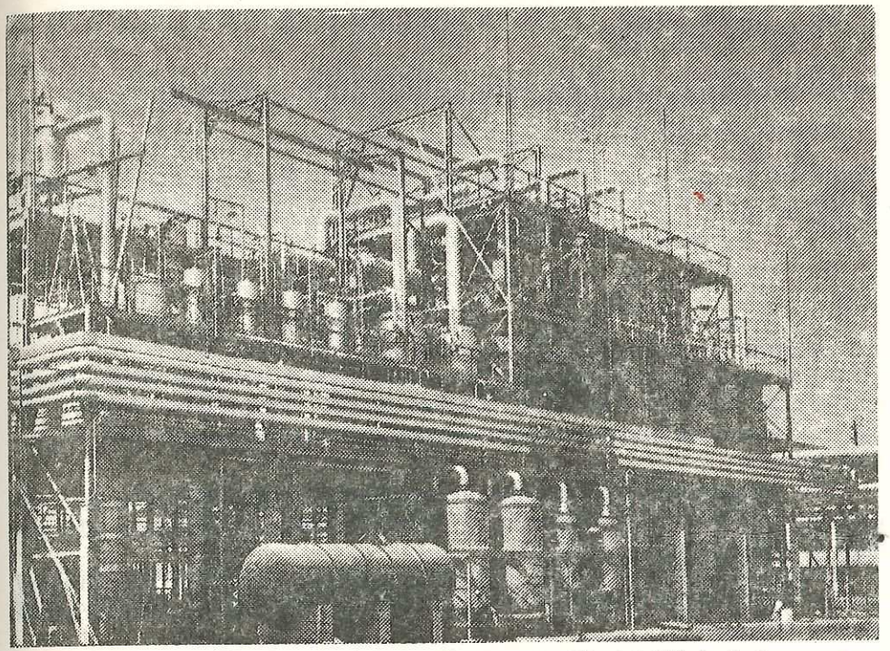


propenă — sulfat acid de izopropil



2-propanol

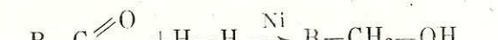




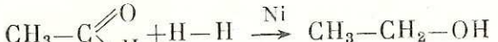
Instalație pentru fabricarea butanolului de la Combinatul Chimic Craiova.

● **Scrieți adiția apei la 1-butenă și 2-butenă și trageți concluziile!**

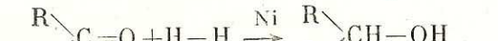
c) *Hidrogenarea compușilor carbonilici* este o altă metodă generală de obținere a alcoolilor; din aldehide se obțin alcooli primari, iar din cetone se obțin alcooli secundari:



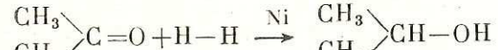
aldehidă — alcool primar



etanal — etanol



cetonă — alcool secundar



propanonă — 2-propanol

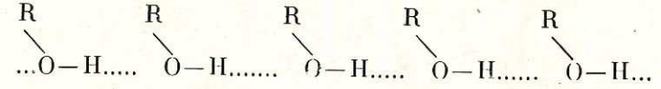
Aceste reacții decurg ca adiții ale hidrogenului la dubla legătură carbon — oxigen, caracteristică compușilor carbonilici, în condiții catalitice (Ni sau Pt) sau cu sisteme reducătoare (sodiu și alcool).

3.2.4. **Proprietăți fizice.** Alcoolii inferiori sînt lichizi, cei superiori solizi. Au densitatea mai mică decît a apei dar superioară hidrocarburilor corespunză-

toare. Au puncte de fierbere şi de topire anormal de ridicate comparativ cu alte funcţiuni organice:

| Compusul: | $CH_3-OH$ | $CH_3-Cl$ | $CH_3-NH_2$ |
|---|---|---|---|
| Punctul de fierbere: °C: | 65 | −24 | −6 |

Acest fapt se explică prin existenţa legăturilor de hidrogen între moleculele de alcool care se asociază ca şi în cazul apei, formînd agregate de diferite mărimi:



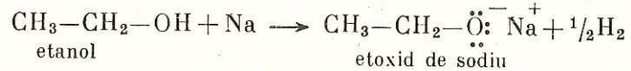
Formarea legăturilor de hidrogen între moleculele de alcool şi moleculele de apă explică dizolvarea alcoolilor inferiori în apă, solubilitatea scăzînd cu mărirea radicalului hidrocarbonat şi crescînd cu înmulţirea numărului de grupări hidroxil.

3.2.5. **Proprietăţi chimice.** Comportarea chimică a alcoolilor este determinată de prezenţa grupării funcţionale hidroxil, a cărei reactivitate este mai mare la termenii inferiori ai seriei.

a) *Metalele alcaline reacţionează cu alcoolii* (asemănător cu apa) *formînd alcoxizi* sau *alcoolaţi* (hidroxizi alcalini în care hidrogenul este înlocuit cu un radical organic):



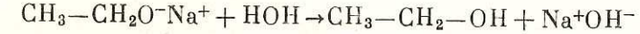
alcoxid



etanol — etoxid de sodiu

Deoarece metalul înlocuieşte hidrogenul grupării funcţionale, rezultă că alcoolii au caracter slab acid, reacţia cu metalele alcaline fiind folosită ca sistem reducător.

Alcoxizii sînt compuşi puternic ionizaţi, ionul alcoxil fiind o bază mai tare decît ionul hidroxil pe care îl poate deplasa din apă refăcînd alcoolul iniţial



**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

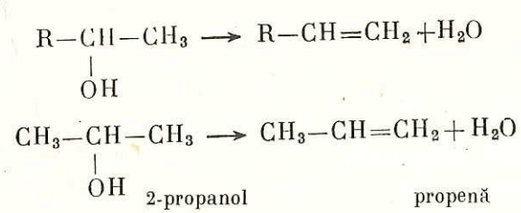
**Reacţia etanolului cu sodiu metalic**

Într-o eprubetă prevăzută cu un dop prin care trece un tub de sticlă efilat (ascuţit) se introduc 2 ml de alcool etilic. Cu ajutorul unei pensete se scoate din borcanul cu petrol o bucată mică de sodiu, care se şterge cu o hîrtie de filtru uscată. (*Atenţie!* Sodiul se mînuieşte cu mare precauţie, evitîndu-se orice atingere cu mîna sau contactul cu apa!) Se aruncă sodiul în alcool şi se astupă eprubeta; are loc reacţia alcoolului cu sodiu, cu formarea etilatului de sodiu şi degajare de hidrogen, care poate fi aprins la capătul tubului efilat.



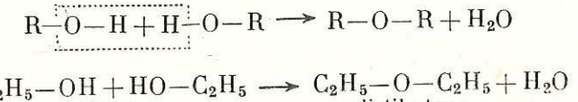
b) *Eliminarea apei din alcooli* are loc în două moduri, după condiţiile de lucru:

— în prezenţa $H_2SO_4$ la cald, alcoolii elimină apa intramolecular, formînd alchene:



2-propanol — propenă

— dacă $H_2SO_4$ este în cantitate mică, eliminarea apei se face intermolecular, rezultînd eteri:

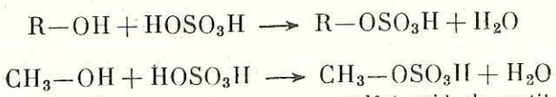


etanol — dietil eter

Eterii sînt substanţe lichide, volatile, cu mirosuri caracteristice; au proprietatea de a dizolva multe substanţe şi sînt utilizaţi ca solvenţi.

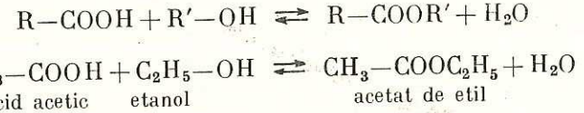
c) *Reacţia de esterificare* este reacţia alcoolilor cu acizii:

— cu acizii minerali formează esteri anorganici:



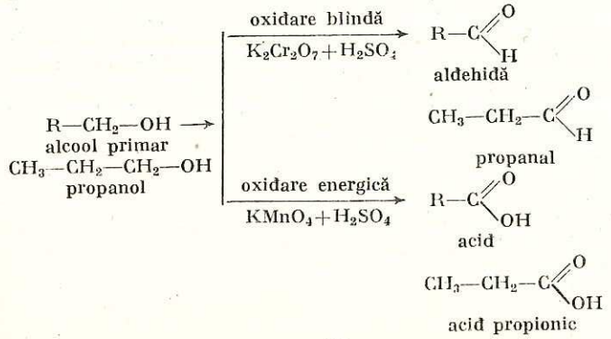
metanol — sulfat acid de metil

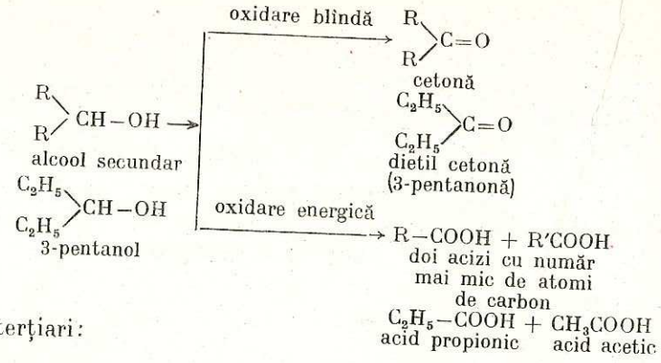
— cu acizii carboxilici alcoolii dau esteri organici:



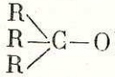
acid acetic — etanol — acetat de etil

d) *Oxidarea alcoolilor* decurge diferit, în funcţie de natura alcoolului şi de agentul folosit:






Alcoolii terțiari:



C–OH sînt rezistenți la acțiunea agenților oxidanți; în condiții energice dau mai mulți acizi.

● **Scrieți produșii de oxidare ai etanolului și izopropanolului!**

3.2.6. **Reprezentanți mai importanți.** *Metanolul* sau *alcoolul metilic*, $CH_3-OH$ (fig. 26), este primul termen al seriei. Se prepară industrial din gazul de sinteză la 300—400°C și 250 atmosfere în prezența unui catalizator de oxid de zinc și de crom:

$$\underset{\text{gaz de sinteză}}{CO + 2H_2} \xrightarrow[350°C,250\ \text{atm}]{ZnO,\ Cr_2O_3} CH_3-OH$$

Se obține și prin distilarea uscată a lemnului.

Este un lichid volatil, punct de fierbere 65°C, incolor, cu miros caracteristic; arde ușor cu flacără albăstruie fiind folosit drept combustibil. Avînd putere calorică ridicată (cca 7000 kcal/kg), formînd prin ardere produși nepoluanți, fiind mai ieftin decît benzina și ușor de obținut, metanolul are toate șansele să devină carburantul viitorului apropiat. Încercările făcute și în țara noastră au dat rezultate pe deplin mulțumitoare.

Alcoolul metilic se folosește ca solvent pentru grăsimi, lacuri, vopsele, la fabricarea formaldehidei, a unor coloranți, a unor mase plastice etc. Pentru organismul uman este toxic: consumat în cantități mici provoacă orbirea (atacă nervul optic), iar în cantități mai mari — moartea (doza letală 0,15 g/kg corp).

*Etanolul* sau *alcoolul etilic*, $CH_3-CH_2-OH$, este cunoscut și preparat din cele mai vechi timpuri. Se obține industrial fie prin adiția apei la etenă (vezi 2.2.6.) fie prin fermentația alcoolică a zaharidelor. În cazul sucurilor dulci din fructe sau a melasei (deșeu de la fabricarea zahărului) fermentația are loc direct sub acțiunea microorganismelor din drojdia de bere (Saccharomyces cerevisiae) conform ecuației:

$$\underset{\substack{\text{glucoză}\\(\text{o zaharidă})}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2CO_2 + \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5-OH}$$

Fermentarea cerealelor sau a cartofilor, care conțin mult amidon (o polizaharidă) se face după o transformare prealabilă a acestuia în glucoză (realizată tot fermentativ cu amilază). Produsul de fermentare este o soluție apoasă ce conține 12—18% alcool etilic, care se separă prin distilare fracționată. Rezultă un alcool de 96% cunoscut sub numele de spirt alb sau spirt rafinat.



Alcoolul etilic este un lichid incolor, cu miros plăcut, cu gust arzător, cu punct de fierbere 78°C. Se amestecă cu apa în orice proporție. Este un bun solvent pentru grăsimi, nitroceluloză, lacuri; se folosește în industria medicamentelor, în parfumerie, la fabricarea esterilor, a butadienei, a eterului. Mari cantități de alcool etilic se utilizează în alimentație ca băuturi alcoolice naturale sau de fabricație.

*1, 2 Etandiolul (glicolul)* are formula: $\begin{matrix}CH_2-OH\\|\\CH_2-OH\end{matrix}$

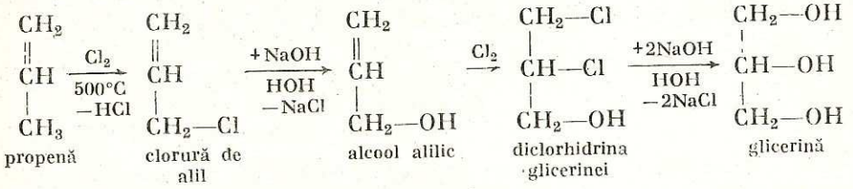
În industrie, la noi în țară la Combinatele petrochimice Brazi și Pitești, glicolul se fabrică folosind ca materie primă etena din gazele de cracare; se oxidează etena la oxid de etenă, care hidrolizat cu apă formează glicolul:

$$CH_2=CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow[250°C]{Ag} \underset{\substack{\text{oxid de etenă}\\ \diagdown O \diagup}}{CH_2-CH_2} \xrightarrow{HOH} \underset{\text{etandiol}}{CH_2(OH)-CH_2(OH)}$$

Glicolul este un lichid vîscos, cu gust dulce, ușor solubil în apă. În amestec cu apa este folosit ca lichid anticongelant pentru radiatoarele automobilelor, deoarece nu îngheață la temperaturi joase. Glicolul este și materie primă în industria unor fire și fibre sintetice (teromul).

*1, 2, 3 Propantriolul (glicerina)* are următoarea formulă: $\begin{matrix}CH_2-OH\\|\\CH-OH\\|\\CH_2-OH\end{matrix}$

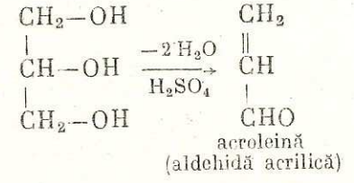
Se obține industrial prin hidroliza grăsimilor; rezultă acizi grași și așa-numitele ape glicerice, din care se extrage glicerina. O metodă petrochimică de sinteză a glicerinei folosește ca materie primă propena din gazele de cracare, care trece prin următoarele transformări:



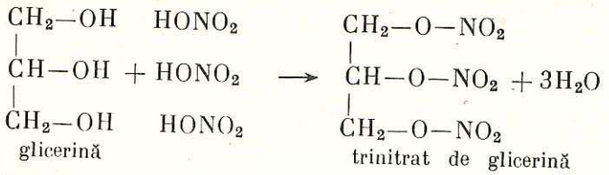

Glicerina este un lichid siropos, incolor, cu gust dulceag, ușor solubil în apă și alcool.

Proprietățile chimice ale glicerinei sînt determinate de prezența celor trei grupe hidroxil: dă reacții de deshidratare, de oxidare, de esterificare etc.

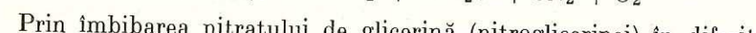
Prin deshidratare în prezența acidului sulfuric se obține o aldehidă nesaturată (acroleina), cu miros de grăsime rîncedă:



O reacție importantă din punct de vedere industrial este reacția de esterificare a glicerinei cu acidul azotic; rezultă trinitratul de glicerină numit impropriu nitroglicerină.




Trinitratul de glicerină este una din substanțele explozive cele mai puternice; explodează la lovire, la zdruncinări, prin explozia unei capse de fulminat de mercur și prin autodescompunere. Instabilitatea trinitratului de glicerină se explică prin structura moleculei sale; în compoziția lui, afară de atomii de carbon și hidrogen, există și atomi de oxigen, într-o cantitate suficientă pentru ca să poată oxida atomii de carbon la dioxid de carbon și atomii de hidrogen la apă. Cea mai mică intervenție exterioară produce reacția de descompunere, în urma căreia se pun în libertate mari cantități de gaze.




Prin îmbibarea nitratului de glicerină (nitroglicerinei) în diferite substanțe absorbante (pământ de infuzorii) se obține *dinamita*, mai stabilă și mai ușor de manipulat.

Pentru recunoașterea glicerinei se folosește reacția ei cu o soluție bazică de sulfat de cupru, cînd rezultă glicerat de cupru, produs intens colorat în albastru.

Glicerina se folosește în farmacie, cosmetică, la înmuierea țesăturilor și pielii, la prepararea unor apreturi textile.

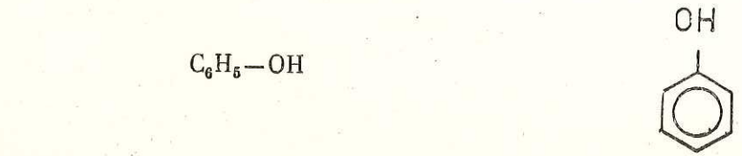
În timp de iarnă, glicerina se utilizează ca anticongelant în apele de răcire a radiatoarelor de la automobile. Cantități mari de glicerină sînt transformate în nitroglicerină, exploziv folosit în mine și la dislocări de roci.

## B. FENOLI

3.2.7. **Generalități.** Fenolii sînt compuși hidroxilici în care gruparea funcțională (—OH) este legată la un atom de carbon al unui nucleu benzenic (în stare de hibridizare $sp^2$).

Au formula generală: Ar—OH

Cel mai simplu fenol este un derivat hidroxilat al benzenului (hidroxibenzen) numit *fenol*, cu formula moleculară și structurală:





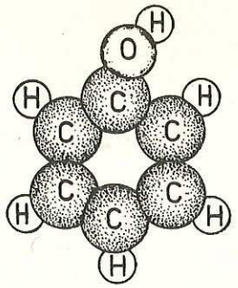
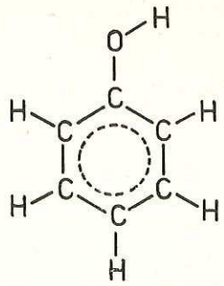
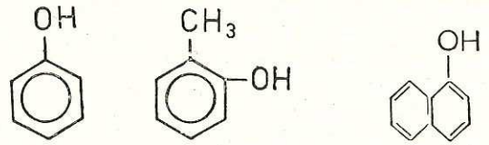



Fig. 27. Modelul spațial al moleculei de fenol.

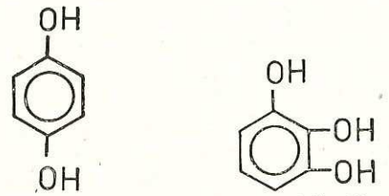


După numărul grupărilor hidroxil din moleculă, se deosebesc:
— fenoli monohidroxilici (monofenoli); de exemplu:




fenol crezol α-naftol

— fenoli polihidroxilici(polifenoli); de exemplu:

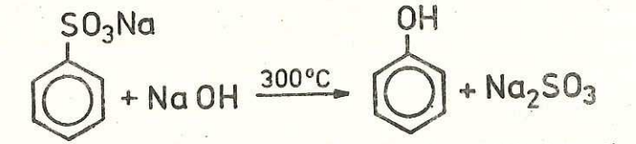



*para*-difenol (hidrochinonă) 1,2,3-trifenol (pirogalol)

● **Scrieți și denumiți cei trei izomeri ai crezolului!**

3.2.8. **Metode de preparare.**

a) *Topirea sărurilor acizilor sulfonici ai arenelor cu hidroxizi alcalini.* Reacția decurge la temperaturi de circa 300°C.

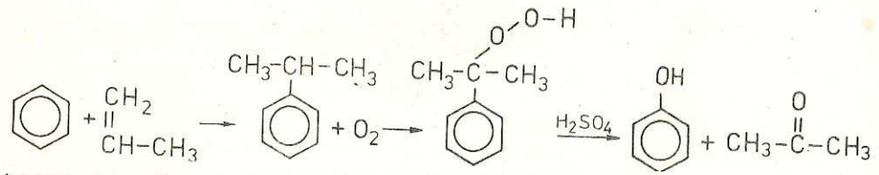



benzensulfonat de sodiu fenol sulfit de sodiu

Această metodă se aplică în special pentru obținerea naftolilor.

● **Scrieți succesiunea de reacții prin care rezultă α-naftolul, folosind ca materii prime naftalină, acid sulfuric și hidroxid de sodiu!**

b) *Oxidarea izopropilbenzenului* este un procedeu petrochimic de obținere a fenolului pe scară industrială. Din benzen și propenă (separată din gazele de cracare), rezultă, în urma unei reacții de alchilare, izopropilbenzenul (cumenul); la 120°C, în prezență de oxigen molecular, cumenul trece într-un hidroperoxid, care, sub acțiunea $H_2SO_4$ diluat, formează fenol și acetonă;




benzen propenă cumen hidroperoxid de cumen fenol acetonă

Prin acest procedeu se fabrică fenol la noi în țară la Combinatul Petrochimic Borzești și la Combinatul Petrochimic Brazi.

c) *Separarea din produsele rezultate la cocsificarea cărbunilor.* Prelucrarea cărbunilor prin încălzirea lor la temperaturi ridicate (900—1000°C), în absența aerului, se numește *distilare uscată* (vezi 2.4.4 ).

În țara noastră uzine de prelucrare a cărbunilor (uzine cocsochimice) s-au dezvoltat în cele trei mari centre siderurgice: Reșița, Hunedoara și Galați.

3.2.9. **Proprietăți fizice.** Fenolii sînt substanțe solide, cu miros pătrunzător și neplăcut. Sînt puțin solubili în apă, ușor solubili în alcool, benzen etc. Fenolul pur se prezintă sub formă de cristale incolore; la aer, cu timpul, capătă o coloratie roșie din cauza oxidării. Fenolul este caustic (produce arsuri dureroase pe piele); este o substanță toxică.

3.2.10. **Proprietăți chimice.** Radicalul fenil ($-C_6H_5$) și grupa funcțională hidroxil (—OH) din fenol se influențează reciproc:

— sub influența radicalului, gruparea hidroxil capătă proprietăți acide;

— sub influența grupării hidroxil, atomii de hidrogen din nucleul aromatic devin mai mobili și mai apți pentru reacții de substituție.

Fenolii participă la două tipuri de reacții:

a) reacții determinate de prezența grupei hidroxil (reacții comune cu alcoolii);

b) reacții determinate de nucleul benzenic (reacții asemănătoare cu benzenul).

a) *Aciditatea fenolilor.* Fenolii au caracter slab acid. Ca și alcoolii, fenolii dau săruri numite fenoxizi; spre deosebire însă de alcooli care reacționează numai cu metalele alcaline, fenolii reacționează și cu hidroxizii alcalini:

$$\underset{\text{fenol}}{C_6H_5-OH} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{fenoxid de sodiu}}{C_6H_5-O^-Na^+} + H_2O$$

Această reacție dovedește că fenolii au un caracter acid mai pronunțat decît alcoolii. Intensificarea caracterului acid la fenoli comparativ cu alcoolii se datorește influenței nucleului aromatic asupra grupării funcționale.

Ca și alcoxizii, fenoxizii sînt compuși ionizați, solubili în apă; ei pot fi descompuși chiar de acizii slabi, cum este acidul carbonic:

$$C_6H_5-O^-Na^+ + H_2O + CO_2 \longrightarrow C_6H_5-OH + NaHCO_3$$



b) *Proprietăți determinate de nucleu.* Reacțiile de substituție au loc mai ușor la fenoli decît la hidrocarburile aromatice corespunzătoare; ei dau reacții de halogenare, de nitrare, de sulfonare.

● **Știind că gruparea hidroxil (—OH) este un substituent de ordinul I, scrieți etapele și produșii de bromurare ai fenolului!**

*Hidrogenarea fenolului* decurge ca o reacție de adiție și se realizează numai catalitic (nichel fin divizat) la presiune și temperatură de cca 200°C. În aceste condiții din fenol se obține ciclohexanol.

$$C_6H_5-OH + 3H_2 \longrightarrow \underset{\text{ciclohexanol}}{C_6H_{11}OH}$$

Reacția este importantă deoarece stă la baza fabricării fibrelor sintetice de tip relon (Săvinești).

### ACTIVITĂȚI EXPERIMENTALE

**Reacția fenolului cu NaOH. Precipitarea cu $CO_2$ a fenolului dintr-o soluție de fenoxid**

Într-o eprubetă în care se află circa 1 g de fenol, se adaugă o soluție de hidroxid de sodiu (1 g NaOH în 5 ml apă). În soluția de fenoxid de sodiu se barbotează dioxid de carbon. Soluția se tulbură; se formează un strat uleios cu mirosul specific al fenolului.

Scrieți reacțiile care au avut loc!

**Reacția fenolilor cu clorură ferică**

Într-o eprubetă se introduc cîteva cristale de fenol (*Atenție! manipulați cu grijă fenolul, care este o substanță toxică și caustică.*) Se adaugă 1—2 ml de alcool, în care fenolul se dizolvă. În soluția obținută se introduc cu pipeta 1—2 picături de soluție $FeCl_3$ de concentrație 0,5%. Se observă apariția unei culori caracteristice, violet. Și ceilalți fenoli dau colorații intense cu clorura de fier (III). Crezolii dau coloratie albastră; α-naftolul — violet intensă; β-naftolul — verde; hidrochinona — albastră etc.

3.2.11. **Utilizările fenolilor.** Mulți compuși din această clasă și-au găsit multiple întrebuințări făcînd necesară producerea lor în mari cantități.

*Fenolul*, $C_6H_5-OH$, este folosit în fabricarea diferitelor produse: medicamente, coloranți, fenoplaste, fibre sintetice, erbicide, tananți sintetici etc. În soluții apoase diluate este folosit ca antiseptic, avînd proprietăți bactericide.

*Crezolii* au proprietăți antiseptice și sînt folosiți ca dezinfectanți în soluție apoasă de săpun numită creolină.

*Naftolii* sînt folosiți în industria coloranților.

*Hidrochinona* este folosită ca revelator în tehnica fotografică avînd proprietăți reducătoare.

*Pirogalolul* are de asemenea proprietăți reducătoare, mai accentuate chiar decît ale hidrochinonei. Se oxidează foarte ușor chiar cu oxigenul molecular din aer, fapt care îl face util în analiza gazelor pentru dozarea oxigenului.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Scrieți formulele următorilor compuși:
   — 2-metil, 1,4-butandiol
   — 1,3,5-trihidroxibenzen
   — meta-nitrofenol
   — 2-metil, 2-hidroxipropan

și precizați natura (eventual și starea de hibridizare) a atomilor de carbon care poartă grupările hidroxil.

**2.** Ce cantitate de glucoză este necesară pentru a obține prin fermentație 10 kmol de alcool etilic? Ce volum (în condiții normale) de dioxid de carbon rezultă?

**3. Să se obțină din benzen cei trei izomeri *o*-, *m*-, *p*-, ai nitrofenolului. Ce reacții** chimice se vor efectua și în ce succesiune? Scrieți ecuațiile chimice ale reacțiilor folosite.

**4.** Ce structură vor avea alchenele care se formează prin deshidratarea următorilor alcooli: 1-pentanol, 2-butanol, 2-metil-2-hexanol, 2,2-dimetil-3-hexanol.

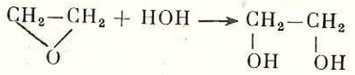
**5.** Se supun hidrolizei următorii compuși halogenați: clorură de benzil, bromură de terțbutil și 2,3-diiodbutan. Scrieți ecuațiile chimice respective și denumiți alcoolii care rezultă.

Care din aceștia dau prin deshidratare alchene?

Scrieți ecuațiile chimice respective și denumiți alchenele rezultate.

**6.** Ce volum de hidrogen se degajă prin acțiunea a 2,3 g de sodiu metalic: *a)* asupra apei, *b)* asupra alcoolului metilic. Ce concluzie se trage?

**7.** Glicolul, produs cu largi utilizări practice, se fabrică industrial prin hidroliza, la 200° C și presiunea de 22 atm, a oxidului de etenă, după reacția:



Ce cantitate de glicol se obține din 4 tone de oxid de etenă de puritate 99%, la un randament de fabricație de 82%?

**8.** Prin tratarea metanului cu vapori de apă, se obțin 800 m³ gaz de sinteză, în care raportul volumetric $\frac{V_{CO}}{V_{H_2}} = \frac{1}{3}$. Să se calculeze:

*a)* volumul de metan (condiții normale) necesar obținerii gazului de sinteză;
*b)* cantitatea de alcool metilic obținută din gazul de sinteză;
*c)* volumul de hidrogen rămas netransformat.

**9.** Se dă un amestec echimolecular de alcool metilic și etilic cu masa de 39 kg. Se cere:
*a)* compoziția procentuală a amestecului de alcooli;
*b)* volumele de CO și $H_2$ necesare obținerii $CH_3OH$ din amestec;
*c)* volumul de aer (cu 20% $O_2$ vol.) necesar arderii amestecului dat.

**10.** Ce cantitate de trinitrat de glicerină se obține din 92 kg glicerină și ce cantitate de acid azotic se utilizează în reacția de nitrare? Ce volum de gaze se degajă la explozia unui kilogram de exploziv, la temperatura de 3 000° C?

**11. La Combinatul Petrochimic Borzești se fabrică fenol prin procedeul oxidării cumenului. Știind că se fabrică prin acest procedeu 4,7 tone de fenol cu un randament de 85%, se cere:**
*a)* ce cantitate de hidroperoxid de cumen de concentrație 90% a intrat în reacție?
*b)* ce volum de aer (condiții normale) s-a folosit în faza de oxidare a cumenului?

**12.** Ce cantitate de naftalină este necesară pentru a se obține 2 kmoli de α-naftol, la un randament de 80%?

**13.** Prin bromurarea înaintată a fenolului se obține tribromfenol; să se scrie reacția care are loc și să se afle ce cantitate de tribromfenol se obține din 800 g de brom.

**14.** Se hidrogenează catalitic fenol. Admițînd că se absorb numai 2 moli de hidrogen pe mol de fenol, se cere:



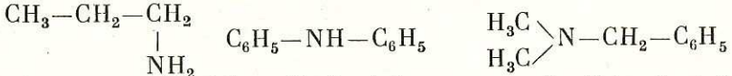
*a)* scrierea și explicarea reacțiilor care au loc;
*b)* cantitatea de fenol (în kilograme) și hidrogen (în m³) pentru obținerea a 9,8 tone de produs hidrogenat, dacă randamentul de hidrogenare este de 80%.

**15.** Prin clorurarea fenolului se prepară 16,3 tone 2,4-diclor-fenol, produs important pentru fabricarea unor erbicide. Ce cantitate de fenol și ce volum de clor (condiții normale) se folosesc în fabricație?

## 3.3. AMINE

3.3.1. **Definiție.** Aminele sînt compuși organici care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări funcționale amino, $-NH_2$.

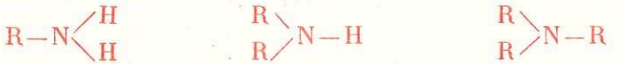
3.3.2. **Nomenclatură.** Denumirea aminelor se face cu numele radicalilor hidrocarbonați legați la azot urmat de cuvîntul amină și eventual de prefixe, indicînd numărul radicalilor identici.



*n*-propilamină — difenilamină — dimetil-benzilamină

Unele amine au și denumiri uzuale curent folosite, de exemplu fenilamina se numește anilină.

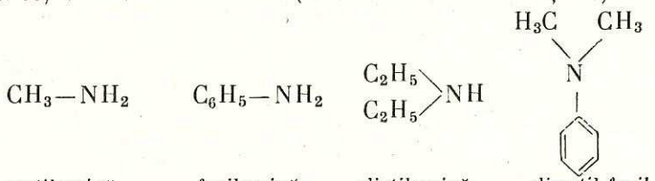
3.3.3. **Clasificare.** Dacă aminele sînt considerate ca produși de substituire parțială sau totală a hidrogenului din amoniac cu radicali hidrocarbonați, atunci ele pot fi clasificate în amine primare, secundare și terțiare.



amină primară — amină secundară — amină terțiară

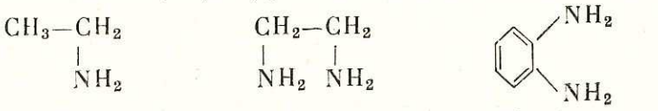
**Observație.** Natura unei amine este ușor de sesizat după numărul radicalilor care apar în denumirea ei (un singur radical pentru amine primare, doi — pentru secundare și trei — pentru terțiare).

După natura radicalilor hidrocarbonați pot fi:
— alifatice sau aromatice (cele primare)
— alifatice, aromatice sau mixte (cele secundare sau terțiare)



metilamină alifatică primară — fenilamină aromatică primară — dietilamină alifatică secundară — dimetil-fenil-amină mixtă terțiară

Aminele, în special cele primare, pot fi clasificate și după numărul grupărilor funcționale în mono-, di, tri-, poliamine:



monoamină (etilamina) — diamină (etilendiamina) — diamină (ortofenilen diamina)

Calitatea de „primară", „secundară", „terțiară" atribuită diferitelor amine nu trebuie confundată cu cea întîlnită la alcooli, ea semnificînd aici gradul de substituire a azotului și nu natura atomului de carbon care poartă gruparea funcțională.

3.3.4. **Metode de preparare.** Aminele se obțin pe mai multe căi și anume:

a) *Alchilarea amoniacului* conduce la un amestec de amine alifatice. Tratînd amoniacul cu derivați halogenați alifatici are loc o reacție la care azotul participă cu electronii săi neparticipanți care coordinează radicalul alchil și se formează sarea (halogenura) respectivă de alchil amoniu,

$$R \cdot\cdot \ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}: + NH_3 \rightarrow R - NH_3]^+ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}:^-$$

sare de R-amoniu

asemănător cu reacția pe care amoniacul o dă cu acizi halogenați.

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4]^+Cl^-$$

clorură de amoniu

Pentru un caz concret, de exemplu iodura de metil, se obține iodura de metil-amoniu.

$$CH_3I + NH_3 \rightarrow CH_3 - NH_3]^+ I^-$$

iodură de metil amoniu

Produsul rezultat este în același timp sarea unei amine care în mediu bazic formează amina liberă; drept bază, în acest caz, folosește chiar amoniacul, luat în exces:

$$CH_3-NH_3]^+I^- + NH_3 \rightarrow CH_3-NH_2 + NH_4I$$

metilamină

Reacția nu se oprește aici; atomul de azot din amina primară formată (metilamina), refăcîndu-și dubletul de electroni neparticipanți, poate reacționa cu o nouă moleculă de derivat halogenat, formînd o halogenură de dialchilamoniu.

$$CH_3-NH_2 + CH_3I \rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{NH_2}}]^+I^-$$

iodură de dimetilamoniu

Aceasta cu excesul de amoniac formează amina liberă:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3-NH_2}}]^+I^- + NH_3 \rightarrow CH_3 - NH-CH_3 + NH_4I$$

dimetilamină

Procesul se repetă trecîndu-se de la amina secundară (dimetilamina) la cea terțiară.

$$CH_3-NH-CH_3 + CH_3I \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3-NH-CH_3}}]^+I^-$$

iodură de trimetil amoniu



$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3-NH-CH_3}}]^+I^- + NH_3 \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3-N-CH_3}} + NH_4I$$

trimetilamină

Participînd la procese identice, amina terțiară poate forma o sare de tetraalchil-amoniu numită sare cuaternară de amoniu

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3-N-CH_3}} + CH_3I \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3-N-CH_3}}]^+I^-$$
$$\underset{\displaystyle CH_3}{|}$$

iodură de tetrametil amoniu

în care halogenul este puternic ionizat.

Ca urmare a acestor reacții, la alchilarea amoniacului cu derivați halogenați se obține un amestec de amine primare, secundare și terțiare alături de săruri cuaternare de amoniu, din care uneori compușii se separă destul de greu. Metoda alchilării este folosită în special la obținerea aminelor secundare sau terțiare mixte:

$$C_6H_5-NH_2 \xrightarrow[-HCl]{CH_3-Cl} C_6H_5-N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{CH_3-Cl} C_6H_5-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

anilină — metil-anilină — dimetil-anilină

b) *Reducerea nitroderivaților* este o metodă generală de obținere a aminelor primare:

$$R-NO_2 + 3H_2 \rightarrow R-NH_2 + 2H_2O$$

Hidrogenul necesar acestei reduceri este obținut, de obicei, prin reacția dintre un metal și acid mineral, de exemplu fier și acid clorhidric. Cele două componente au roluri deosebite în acest proces:

— acidul în soluție apoasă cedează protoni, $H^+$.

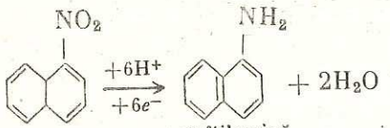
— metalul cedează electroni, trecînd în ionii săi.

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

Reducerea unui nitroderivat decurge în sistem eterogen. Reacția este aplicată industrial în special la nitroderivații aromatici deoarece aminele obținute sînt și cele mai folosite:

$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow[+6\ e^-]{+6\ H^+} C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$$

anilină




α-naftilamină

Asemenea procese sînt practicate la Întreprinderea Colorom—Codlea.

c) *Reducerea nitrililor* este o metodă generală de obținere a aminelor primare:

$$\underset{\text{nitril}}{R-C\equiv N} \xrightarrow{2H_2} \underset{\text{amină primară}}{R-CH_2-NH_2}$$

Hidrogenul necesar este obținut din reacția dintre sodiu și alcooli (metilic sau etilic). Această metodă este aplicată în sinteza organică în special la obținerea diaminelor, deoarece derivații dihalogenați din care se prepară nitrilii respectivi sînt ușor de obținut.

### ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Sinteza anilinei din nitrobenzen**

Într-un balon (de 100 ml) 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, la fierbere, 1—2 minute. Se observă degajarea hidrogenului. Peste amestecul în fierbere se introduce 1 ml nitrobenzen, se astupă balonul cu dopul prevăzut cu tub de evacuare, se agită și apoi se fierbe pe baie de apă 10—15 minute, continuînd agitarea.

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 prin adăugarea a 2 ml soluție 10% de hidroxid de sodiu.

Conținutul balonului este supus distilării prin încălzire directă pe sită, colectînd 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 carbonat de sodiu; după 1—2 minute se separă un strat uleios gălbui de anilină.

Prezența acesteia se poate pune în evidență prin adăugarea a 1—2 picături de furfurol, cînd se formează o coloratie roșie intensă.

3.3.5. **Proprietăți fizice.** Aminele apar în toate cele trei stări de agregare, gazoase, lichide sau solide în funcție de masa lor moleculară. Cele gazoase și multe din cele lichide sînt total sau parțial solubile în apă; celelalte sînt solubile în majoritatea solvenților organici. Aminele inferioare au miros de amoniac, cele lichide au miros specific (în unele cazuri respingător) cele solide fiind în multe cazuri inodore.

3.3.6. **Proprietăți chimice.** Comportarea chimică a aminelor este determinată de prezența la atomul de azot a unui dublet electronic neparticipant.

$$R:\ddot{\underset{\ddot{H}}{\overset{H}{N}}}: \leftarrow \text{dublet neparticipant}$$

Ca urmare a acestui fapt aminele pot funcționa ca baze, pot accepta protoni.

a) *Bazicitatea aminelor* reprezintă o caracteristică generală a acestora și indică comportarea aminelor față de donorii de protoni (apă, acizi etc.). În apă aminele solubile formează, ca și amoniacul, hidroxizii respectivi, reacțiile fiind procese de echilibru:

$$NH_3 + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

$$R-NH_2 + HOH \rightleftarrows R-NH_3^+ + HO^-$$



S-a constatat că aminele alifatice sînt baze mai tari decît amoniacul iar cele aromatice mai slabe; în cadrul celor două grupe de amine alifatice cele secundare sînt întotdeauna mai bazice decît cele primare.

În prezența acizilor, aminele fixează protonul la azotul aminic formînd ca și amoniacul, sărurile respective.

$$\underset{}{R-NH_2} + H-Cl \rightarrow \underset{\text{clorhidratul aminei}}{R-NH_3]^+Cl^-}$$

O astfel de reacție poate avea loc în soluție sau în mediu anhidru, iar sărurile rezultate, avînd caracter ionic, sînt solubile în apă cu ionizare.

$$R-NH_3]^+Cl^- \rightleftarrows R-NH_3]^+ + Cl^-$$

Pe această cale sînt solubilizate aminele insolubile în apă.

b) *Alchilarea aminelor* este tot o consecință a prezenței dubletului neparticipant la atomul de azot. Prin tratare cu derivați halogenați alifatici dubletul neparticipant coordinează radicalul alifatic conducînd la săruri ionizate care prin încălzire elimină hidracid și formează o amină alchilată. Pe această cale aminele își măresc gradul de substituire, cele primare devin secundare, acestea devin terțiare în final formîndu-se săruri cuaternare de amoniu ionizate.

$$\underset{\substack{\text{amină}\\\text{primară}}}{R-NH_2} + R' - X \rightarrow R-NH_2-R']^+X^- \xrightarrow{t^\circ C} \underset{\text{amină secundară}}{R-NH-R'} + HX$$

c) *Acilarea aminelor* este reacția de înlocuire a hidrogenului din gruparea funcțională (la aminele primare și secundare) cu radicali acil, $R-CO\overset{+}{-}$; aceștia pot proveni d n acizi carboxilici sau din unii derivați funcționali ai acestora, ca anhidride sau cloruri acide.

$$C_6H_5-NH_2 + \begin{cases} CH_3-COOH \rightarrow \underset{\text{acetanilină sau acetanilidă}}{C_6H_5-NH-CO-CH_3} + H_2O \\ \text{acid acetic} \\ C_6H_5-COCl \rightarrow \underset{\text{benzoilanilină sau benzanilidă}}{C_6H_5-NH-CO-C_6H_5} + HCl \\ \text{clorură de benzoil} \end{cases}$$

anilină

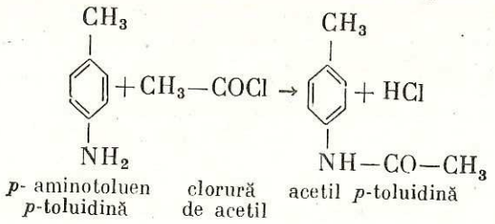
### ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Sinteza acetilanilinei (acetanilidei)**

Într-o eprubetă se introduce 1 ml anilină, peste aceasta se picură 3 ml acid acetic glacial. Amestecul se încălzește de la sine și, după 2—3 minute este încălzit în continuare 5 minute într-o baie de apă care fierbe. Amestecul de reacție cald se toarnă într-un pahar ce conține 30 ml apă rece amestecînd totul cu o baghetă de sticlă. Acetilanilina (acetanilida) cristalizează imediat sub forma unor foițe strălucitoare albe-gălbui. Se poate purifica prin recristalizare din apă, cînd se obține o masă cristalină cu aspect de zăpadă.

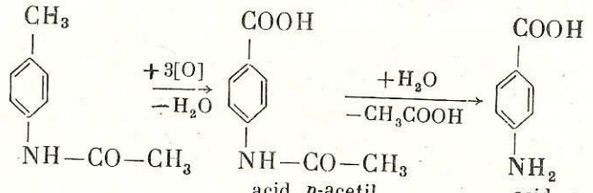
Reacția de acilare a aminelor este folosită în sinteza organică la protejarea grupării aminice, primară sau secundară, atunci cînd în molecula aminei se fac transformări cu reactivi care ar afecta gruparea funcțională. De

exemplu, acidul *p*-aminobenzoic (vitamina H) se obține prin oxidarea *p*-aminotoluenului, după protejarea prin acilare a grupării aminice primare:




*p*- aminotoluen *p*-toluidină — clorură de acetil — acetil *p*-toluidină

Produsul de acilare poate fi supus oxidării la gruparea metil, gruparea aminică fiind protejată




acid *p*-acetil amino-benzoic — acid *p*-amino-benzoic

3.3.7. **Reprezentanți.** *Anilina*, $C_6H_5—NH_2$ este amina care în fabricația industrială de amine ocupă primul loc, ca urmare a multiplelor sale utilizări. Este un lichid incolor (în stare pură) de obicei colorat în galben pînă la roșu brun, datorită produșilor de autooxidare, cu punct de fierbere 185°C. Se obține prin reducerea nitrobenzenului sau se izolează din fracțiunea de ulei mediu ce rezultă din gudronul de cărbune (de unde a și fost izolată pentru prima dată de F.F. R u n g e, 1834). Se folosește ca intermediar de bază în industria coloranților (de aici și denumirea de „culori de anilină"), la fabricarea unor medicamente, materiale plastice, antioxidanți pentru cauciuc, la analiza unor fracțiuni petroliere etc.

Aminele naftalinei și derivații lor, diaminele benzenului și derivații lor sînt, de asemenea, intermediari prețioși în multe sinteze, în special de coloranți.

La noi în țară se fabrică o vastă gamă de amine aromatice la Întreprinderea Colorom —Codlea.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Compusul cu formulă moleculară $C_4H_{11}N$ poate reprezenta o amină primară, secundară sau terțiară?

Scrieți structura acestuia.

**2.** Ce volum de hidrogen, măsurat în condiții normale, este necesar pentru obținerea a 93 g anilină prin reducerea catalitică a nitrobenzenului, la un randament al reacției de 95%?

**3.** Se consideră următoarea schemă de reacții:

$$CH_2=CH_2 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$$

Ținînd seama că reactanții folosiți sînt: hidrogenul, acidul clorhidric și cianura de potasiu, să se identifice compușii A și B.

**4.** Indicați o cale prin care se poate obține ortofenilendiamina pornind de la benzen.



## 3.4. COMPUȘI CARBONILICI
## ALDEHIDE ȘI CETONE

3.4.1. **Definiție.** Compușii carbonilici reprezintă o clasă de substanțe organice care conțin în molecula lor una sau mai multe grupări funcționale divalente, carbonil

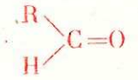



în care un atom de carbon în stare de hibridizare $sp^2$ este legat printr-o dublă legătură de un atom de oxigen.

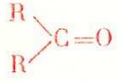
3.4.2. **Clasificare.** Gruparea carbonil determină existența a două funcțiuni organice:

— *funcțiunea aldehidă*, în care gruparea carbonil este legată de un radical hidrocarbonat și de un atom de hidrogen cu excepția primului termen al seriei, aldehida formică și

— *funcțiunea cetonă*, în care gruparea carbonil este legată de doi radicali hidrocarbonați, identici sau diferiți.




aldehidă

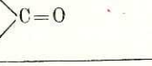
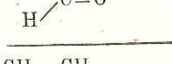
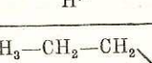
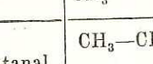
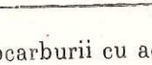
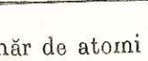



cetonă

3.4.3. **Nomenclatură.** Regula științifică de denumire a compușilor carbonilici se poate deduce din datele tabelului nr. 6.

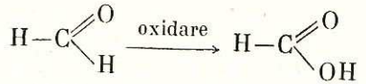
*Tabelul nr. 6*

**Compuși carbonilici**

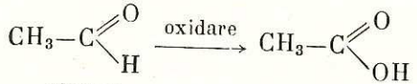
| Alcan de bază | Compuși carbonilici | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ALDEHIDE | | CETONE | |
| | Formulă | Nume | Formulă | Nume |
| $CH_4$ metan |  | metanal | — | — |
| $CH_3—CH_3$ etan |  | etanal | — | — |
| $CH_3—CH_2—CH_3$ propan |  | propanal |  | propanonă |
| $CH_3$-$CH_2$-$CH_2$-$CH_3$ butan |  | butanal |  | butanonă |

La numele hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon se adaugă sufixul *-al* pentru aldehide, sau *onă* pentru cetone.

O denumire uzual folosită la aldehide ia în considerație acidul pe care aceasta îl formează prin oxidare.

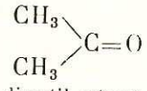



aldehida formică — acid formic

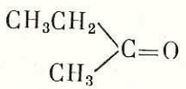



aldehida acetică — acidul acetic

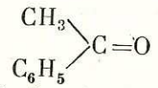
O nomenclatură mai veche pentru cetone constă în denumirea radicalilor urmată de numele funcțiunii:




dimetil-cetonă (acetonă)




etil-metil-cetonă




fenil-metil-cetonă (acetofenonă)

Modelele spațiale ale metanalului și propanonei sînt redate în figurile 28 și 29.

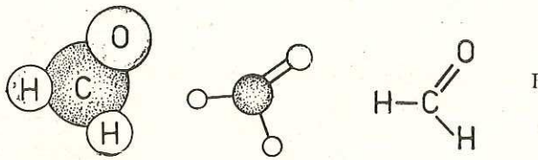



Fig. 28. Modelul spațial al moleculei de aldehidă formică (metanal).

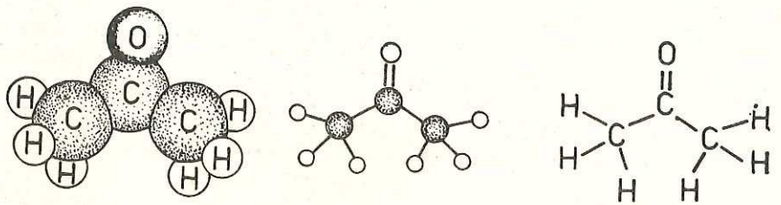



Fig. 29. Modelul spațial al moleculei de acetonă (propanonă).

3.4.4. **Metode de obținere**

a) *Metode oxidative*

— Oxidarea alcanilor la aldehide se realizează cu randamente scăzute; importanță industrială are oxidarea metanului la aldehidă formică, catalizată de oxizii de azot:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

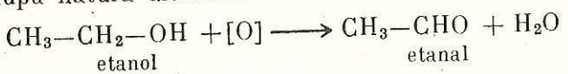
Pentru prima dată, această metodă de obținere a aldehidei formice a fost aplicată în țara noastră.

— Oxidarea alchenelor în anumite condiții conduce la aldehide sau cetone, în funcție de structura alchenei (vezi 2.2 ).

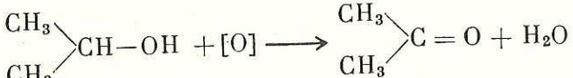


● **Ce compus carbonilic rezultă prin oxidarea 2,3-dimetil 2 - butenei, cu soluție acidă de dicromat de potasiu?**

— Oxidarea alcoolilor cu agenți oxidanți moderați conduce la aldehide sau cetone, după natura alcoolului:



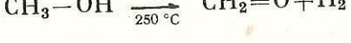

etanol — etanal




izopropanol — propanonă (acetonă)

Transformarea alcoolilor în compuși carbonilici poate decurge și în condiții catalitice, ca o dehidrogenare.

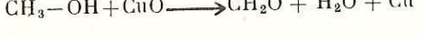
Pe această cale se fabrică din alcool metilic mari cantități de aldehidă formică; se folosesc catalizatori metalici (cupru).




## ACTIVITĂȚI EXPERIMENTALE

### Oxidarea alcoolului metilic

Se încălzește pînă la culoare roșie un rulou de sită de cupru (sau o sîrmă în formă de spirală) direct într-o flacără oxidantă; în stare incandescentă se introduce repede într-o eprubetă (de dimensiuni adecvate) ce conține 2—3 ml alcool metilic. Se simte imediat mirosul specific de aldehidă formică și sita de cupru capătă o culoare roșie-arămie foarte frumoasă. La temperatura de încălzire a cuprului s-a format oxidul de cupru (II) (negru) care la cald oxidează alcoolul la aldehidă, el reducîndu-se la metal.

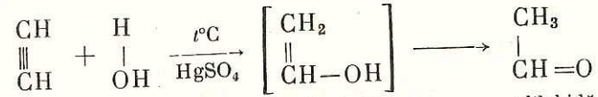



### Oxidarea alcoolului etilic

Se prepară într-o eprubetă un amestec oxidant din 2 ml soluție de dicromat de potasiu 5% și 1 ml acid sulfuric diluat (20%). Se adaugă 1 ml alcool etilic. Prin ușoară încălzire apare mirosul caracteristic al aldehidei acetice (de mere verzi) și soluția își schimbă culoarea în verde. Pe principiul acestei reacții se bazează testul de alcoolemie folosit pentru conducătorii auto.

b) *Adiția apei la alchine.* Hidrocarburile cu triplă legătură (alchinele) adiționează apă în condiții speciale, dînd compuși carbonilici (aldehide sau cetone).

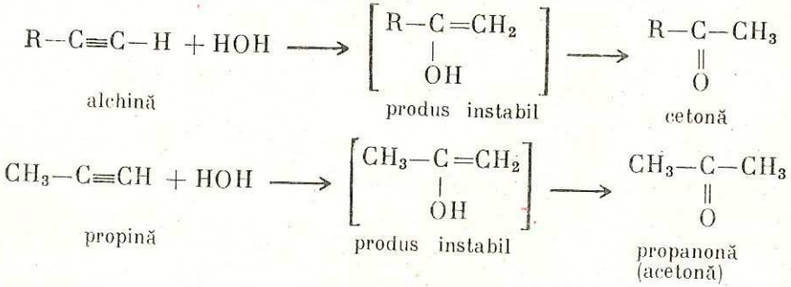
Acetilena adiționează apă la temperatură ridicată și în prezență de acid sulfuric și sulfat de mercur; rezultă un produs instabil care trece în aldehidă acetică (reacția Kucerov):




acetilenă — alcool vinilic — aldehidă acetică

La noi în țară se obține aldehidă prin acest procedeu la Întreprinderea Chimică Rîșnov și la Combinatul Chimic Craiova.

Omologii superiori ai acetilenei dau, prin adiția apei, numai cetone (se respectă regula lui Markovnikov, conform căreia gruparea —OH din molecula apei se leagă la atomul cel mai sărac în hidrogen):




● **Scrieți reacția de adiție a apei la 1-butină și 2-butină!**

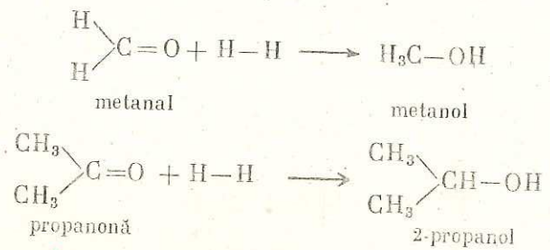
3.4.5. **Proprietăți fizice.** Cu excepția primului termen care este un gaz (aldehida formică) ceilalți compuși carbonilici sînt lichizi sau solizi, după valoarea masei lor moleculare. Termenii inferiori sînt solubili în apă, cei superiori numai în solvenți organici. Au puncte de fierbere și topire mai scăzute decît ale alcoolilor sau acizilor corespunzători. Termenii lichizi au mirosuri specifice, uneori plăcute și importante proprietăți dizolvante.

3.4.6. **Proprietăți chimice.** Aldehidele și cetonele sînt combinații cu reactivitate chimică ridicată; ele pot participa la multe reacții comune determinate de prezența grupării funcționale carbonil, dar au și comportări specifice pe baza cărora pot fi identificate și separate.

A. *Reacții comune aldehidelor și cetonelor*

a) *Reacții de adiție.* La aldehide și cetone reacțiile de adiție se datoresc faptului că dubla legătură dintre atomul de oxigen și carbon din gruparea carbonil (>C=O) poate fi ușor transformată într-o legătură simplă (prin saturare cu componenții reactantului).

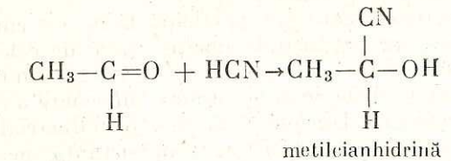
— Adiția de hidrogen la compușii carbonilici determină obținerea de alcooli (vezi 3.2.3 ):

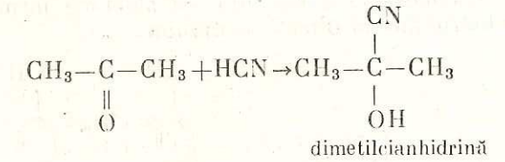



● **Ce fel de alcooli dau aldehidele prin reacția de hidrogenare?**
● **Ce clasă de alcooli dau prin hidrogenare cetonele?**



— Adiția de acid cianhidric conduce la o clasă de compuși cu funcțiune mixtă, numiți cianhidrine:

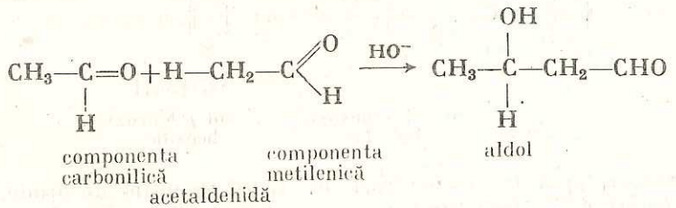



b) *Reacții de condensare.* Au loc la gruparea carbonil cu eliminarea oxigenului carbonilic sub formă de apă; aceste reacții au loc cu diferiți compuși organici sau anorganici sau chiar cu compuși carbonilici.

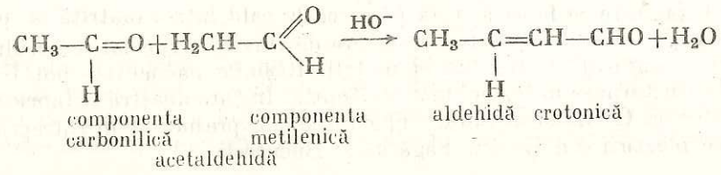
— Condensarea compușilor carbonilici între ei are loc, în cataliză acidă sau bazică, cu participarea a două molecule de compus carbonilic, identice sau diferite. Rolul acestora este deosebit: o moleculă participă cu gruparea carbonil și este numită componentă carbonilică, iar cealaltă prin gruparea metilen vecină grupării carbonil și este numită componentă metilenică. Aceste condensări pot decurge în două moduri, conducînd la două tipuri de produși.

— Condensarea aldolică în care la gruparea carbonil a unei aldehide sau cetone (componenta carbonilică) se adiționează o altă aldehidă sau cetonă prin gruparea metilenică din poziția α (componenta metilenică).




Produsul de reacție al acestei condensări este o substanță cu funcțiune mixtă de aldehidă și alcool (o hidroxialdehidă), denumit aldol, termen care a dat și numele reacției. În mod analog, dacă la reacție participă o cetonă se obține un cetol.

— Condensarea crotonică decurge cu eliminarea unei molecule de apă între oxigenul componentei carbonilice și hidrogenul componentei metilenice, obținîndu-se aldehidă nesaturată:

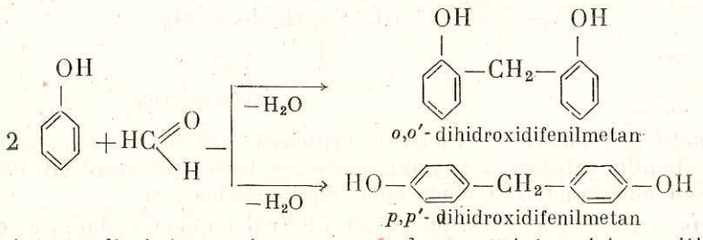


Cea mai simplă aldehidă de acest tip este aldehida crotonică, de unde și numele reacției. Reacția de crotonizare este de fapt o deshidratare internă a unui aldol, format în prealabil.

Aldehidele și cetonele care pot participa la aceste condensări sînt foarte variate ca structură, iar produșii de reacție vor fi de cele mai diverse tipuri.

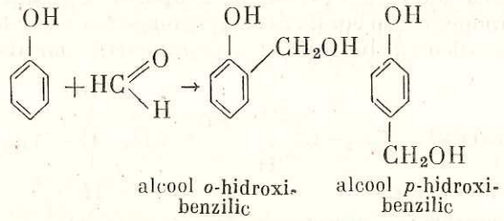
— Condensarea compușilor carbonilici cu compuși aromatici. Aldehidele și cetonele inferioare dau reacții de condensare cu compuși aromatici. Din punct de vedere industrial reacția de condensare a aldehidei formice cu fenolul are o importanță deosebită.

În mediu acid, condensarea fenolului cu aldehida formică conduce mai întîi la derivați hidroxilici ai difenil metanului:




Acești intermediari, în continuare se condensează între ei în pozițiile *orto* și *para* ale nucleului benzenic formînd un produs macromolecular cu structură filiformă numit *novolac*. Acesta este o substanță solidă, termoplastică, cu punct de înmuiere 90—120°C, solubilă în alcool.

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




Prin încălzire pînă la temperatura de 150°C se obține un produs numit *rezită* sau *bachelită C*. Bachelita C are o structură tridimensională, complexă, diferită de structura novolacului. Bachelita este o substanță solidă, insolubilă în solvenți organici, infuzibilă și cu remarcabile proprietăți electroizolante.

Produșii rezultați prin procesul de policondensare a fenolului cu aldehida formică sînt numiți generic *fenoplaste*; ele au largi aplicații industriale (vezi cap. 6).

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

Din fenoplaste se fabrică, prin presarea la cald într-o matriță a prafului de presare, o mare diversitate de obiecte destinate în special sectorului electrotehnic (aparataj electric fix și mobil). Rășinile bachelitice pot fi prelucrate și prin turnare în forme, în stare topită. În țara noastră se fabrică rășini bachelitice la Combinatul Chimic Făgăraș și sînt prelucrate în Intreprinderile de mase plastice din Buzău, Făgăraș și București.



## ACTIVITĂȚI EXPERIMENTALE

### Condensarea fenolului cu aldehidă formică

a) *Obținerea novolacului*

Într-o capsulă de porțelan se introduc 2,5 g de fenol și 5 ml de formol (40%) și se încălzește pînă la fierbere. Nu se observă nici o reacție chimică. Întrerupînd încălzirea, se adaugă 6—7 picături de HCl concentrat. Se produce o reacție energică și se obține un lichid tulbure, care se separă în două straturi: un strat superior apos și un strat inferior uleios. După îndepărtarea apei prin decantare se toarnă lichidul uleios (rășina) pe o placă de sticlă. Prin răcire se obține o masă de culoare galben deschis, care poate fi modelată; este novolacul. Experiența durează 3—5 minute.

b) *Obținerea bachelitei*

Într-o capsulă se introduc 2,5 g fenol, 7,5 ml formol și 1,5 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu de concentrație 40%. Se încălzește pe o sită de azbest, agitînd continuu cu o baghetă. Se obține un lichid tulbure care se separă în două straturi, unul apos și altul uleios, ca în experiența precedentă. După îndepărtarea apei prin decantare se încălzește capsula pînă ce lichidul uleios de culoare închisă (rășina) devine vîscos și galben. Prin răcire se obține o masă de culoare galben închis, bachelita sau rezolul. Experiența durează 5—7 minute.

### B. *Reacții specifice aldehidelor. Reacții de oxidare*

— Oxidarea cu agenți oxidanți de tipul soluției de permanganat de potasiu sau de dicromat de potasiu are loc datorită oxigenului atomic eliberat de agent; se obține un acid:

$$R-CH=O + [O] \longrightarrow R-COOH$$
$$CH_3-CH=O + [O] \longrightarrow \underset{\text{acid acetic}}{CH_3-COOH}$$
$$\underset{\text{etanal}}{}$$

— Oxidarea cu oxigenul molecular din aer se numește autooxidare; intermediar se obține un peracid, care în final trece într-un acid carboxilic:

$$R-CH=O + O_2 \longrightarrow R-C(=O)-O-O-H$$

peracid

$$R-CH=O + R-C(=O)-O-O-H \longrightarrow 2R-COOH$$

$$C_6H_5-CH=O + O_2 \longrightarrow \underset{\text{acid perbenzoic}}{C_6H_5-C(=O)-O-O-H}$$
$$\underset{\text{benzaldehidă}}{}$$

$$C_6H_5-CH=O + C_6H_5-C(=O)-O-O-H \longrightarrow \underset{\text{acid benzoic}}{2\ C_6H_5-COOH}$$

— Oxidarea aldehidelor cu săruri complexe ale unor metale tranziționale pune în evidență caracterul lor reducător. Reactantul curent folosit în astfel de reacții este hidroxidul de argint amoniacal (reactivul Tollens); la încălzire în soluție apoasă cu o aldehidă alifatică, reactivul Tollens depune

argintul metalic sub forma unei oglinzi strălucitoare. Aldehida se oxidează la acid.

Această reacție servește la recunoașterea aldehidelor și uneori la argintarea unor vase de laborator sau a oglinzilor.

### ACTIVITĂȚI EXPERIMENTALE

**Oxidarea aldehidei benzoice**

Punem pe o sticlă de ceas cîteva picături de aldehidă benzoică. Lăsăm aldehida în contact cu oxigenul din aer, timp de 10—12 ore. Prin autooxidare, se obțin pe sticla de ceas cristale de acid benzoic (*p.t.* 121° C).

**Oxidarea formaldehidei cu reactiv Tollens**

Într-o eprubetă curată se introduc 5 ml soluție apoasă de azotat de argint 2% peste care se picură o soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5%. Se precipită hidroxidul de argint, care se dizolvă prin adăugarea în picături (a cantității necesare) a unei soluții apoase de amoniac 2%. În reactivul Tollens, astfel preparat se introduc 2 ml soluție de formaldehidă 40% și se încălzește ușor într-o baie de apă, la 50—60°C. În scurt timp, pe pereții eprubetei (dacă a fost curată), se formează o oglindă strălucitoare. (Pentru conservarea ei se varsă tot conținutul eprubetei, se spală cu puțină apă și se usucă la aer prin scurgere.) Au loc următoarele procese chimice:

$$AgNO_3 + NaOH \rightarrow AgOH + NaNO_3$$

$$AgOH + 2\ NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH$$

$$H-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow H-COOH + 4\ NH_3 + H_2O + 2\ Ag$$

aldehida formică transformîndu-se în acidul corespunzător — acidul formic.

### 3.4.7. Reprezentanți

*Metanalul (aldehida formică).* Se obține industrial prin oxidarea metanului sau a metanolului (oxidarea metanolului se realizează cu randamente mai mari). Metanalul este un gaz ușor solubil în apă; soluția apoasă de formaldehidă de concentrație 40% se numește uzual *formol.* Formolul servește ca dezinfectant și pentru conservarea preparatelor anatomice. Metanalul este o prețioasă materie primă pentru industria maselor plastice (fenoplaste), pentru industria coloranților și a produselor farmaceutice (urotropina).

*Etanalul (aldehida acetică)* se fabrică în cantități mari prin reacția Kucerov (adiția apei la acetilenă). Este un lichid cu miros specific de mere verzi, care se dizolvă ușor în apă. Se utilizează la fabricarea acidului acetic (prin oxidare) și la obținerea alcoolului etilic (prin hidrogenare).

*Benzaldehida*, $C_6H_5-CHO$, se obține industrial prin hidroliza clorurii de benziliden în mediu slab bazic:

$$C_6H_5-CHCl_2 \xrightarrow[-2\,HCl]{HOH} [C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{CH}}] \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$$

clorură de benziliden — diol geminal nestabil — benzaldehidă

Este un lichid incolor sau slab gălbui, cu miros de migdale amare, insolubil în apă. Se oxidează cu ușurință la acid benzoic. Este folosită în industria coloranților, medicamentelor, în cosmetică etc.



*Propanona (dimetil cetona sau acetona).* Industrial se prepară prin oxidarea izopropanolului sau se obține ca produs secundar, la oxidarea cumenului (alături de fenol).

Acetona este un lichid volatil, cu miros plăcut, miscibil cu apa, bun solvent organic. Se folosește ca dizolvant pentru acetilenă, lacuri, vopsele; constituie materie primă la fabricarea unor produse farmaceutice și a sticlei organice (plexi).

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Din ce derivat halogenat se poate obține butandiona?

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

La rîndul său acesta din ce hidrocarbură ar putea fi preparat? Scrieți ecuațiile respective.

**2.** Scrieți formula aldolilor ce rezultă din:

acetaldehidă + benzaldehidă

benzaldehidă + acetonă

acetonă + acetonă

**3.** Cîte substanțe izomere din clasa compușilor carbonilici corespund la formula moleculară $C_5H_{10}O$?

**4.** Alegeți formulele care corespund unor compuși carbonilici cu radical saturat: a) $C_4H_{10}O$; b) $C_7H_{14}O$; c) $C_3H_6O$; d) $C_6H_{12}O$.

**5.** Scrieți etapele obținerii acetonei plecînd de la propenă; ce alchenă se folosește pentru prepararea metil-etil-cetonei prin aceeași succesiune de reacții?

**6.** Ce aldehide trebuie luate pentru a obține, prin oxidarea lor, același amestec de acizi care se formează prin oxidarea energică a 2-metil-3-pentenei?

**7.** În procesul de fabricare a aldehidei acetice prin hidratarea acetilenei, consumul specific de acetilenă pentru o tonă de acetaldehidă este de 621,6 kg. Să se calculeze randamentul cu care se lucrează.

**8.** Se prepară în laborator 13,2 g $CH_3CHO$ prin oxidarea alcoolului etilic cu $K_2Cr_2O_7$ în soluție acidulată cu $H_2SO_4$. Știind că aldehida s-a obținut cu un randament de 60%, să se afle ce cantitate de alcool a intrat în reacție. Ce volum de soluție de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație $2n$ s-a utilizat la oxidare?

**9.** Ciclohexanona, produs important în obținerea fibrelor sintetice, folosit la Combinatul de Fire și Fibre Sintetice de la Săvinești, se obține prin două procedee importante: a) hidrogenarea fenolului la ciclohexanol și dehidrogenarea acestuia; b) oxidarea catalitică, cu aer, a ciclohexanului.

Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice în cazul celor două procedee. Să se afle materiile prime folosite pentru a prepara cîte 2 000 litri ciclohexanonă tehnică de puritate 98% ($\rho = 0{,}948$ g/cm³), la un randament de 90%.

**10.** 11 g dintr-un amestec de doi monoalcooli saturați aciclici, unul fiind omologul imediat superior al celuilalt, dau prin oxidare un amestec de aldehide cu masa 10,4 g. Știind că una din aldehide are raportul masic C:O:H = 6:8:1 și masa moleculară 30, să se stabilească formulele și masele celor doi alcooli din amestecul inițial.

## 3.5. COMPUȘI CARBOXILICI

3.5.1. **Definiție, structură.** Acizii carboxilici sau acizii organici sînt combinațiile organice care conțin în moleculă gruparea funcțională carboxil legată de un radical hidrocarbonat.

Formula generală a acizilor organici este: $R-C(=O)-OH$

Ca structură, gruparea carboxil este formată dintr-o grupare carbonil $>C=O$ și o grupare hidroxil $-OH$ unite la același atom de carbon. Totuși, caracterul cetonic sau aldehidic, propriu grupei $>C=O$, nu se manifestă la acizii organici; de asemenea, acizii carboxilici au o tendință mult mai pronunțată de a ceda protoni ($H^+$) decît alcoolii:

$$\underset{\text{acid carboxilic}}{RCOOH} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{ion carboxilat}}{RCOO^-} + \underset{\text{ion hidroniu}}{H_3O^+}$$

3.5.2. **Nomenclatură.** Denumirea acizilor organici se face adăugînd sufixul *-oic* la numele hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon; se mai folosesc și unele denumiri uzuale (formic, acetic etc.). Se dau în tabelul nr. 7 cîteva exemple:

*Tabelul nr. 7*

| Nr. atomi de C | Formula acidului | Denumirea științifică | Denumirea uzuală |
|---|---|---|---|
| 1 | HCOOH | acid metanoic | acid formic |
| 2 | $CH_3-COOH$ | acid etanoic | acid acetic |
| 3 | $CH_3-CH_2-COOH$ | acid propanoic | acid propionic |
| 4 | $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ | acid butanoic | acid butiric |

Modelele spațiale ale acizilor metanoic și etanoic sînt redate în figurile 30 și 31.

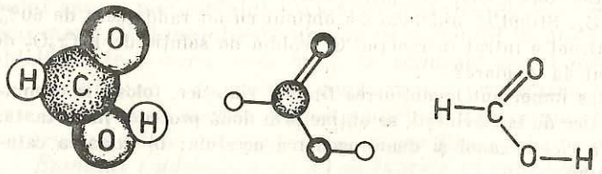


Fig. 30. Modelul spațial al moleculei de acid formic (metanoic).

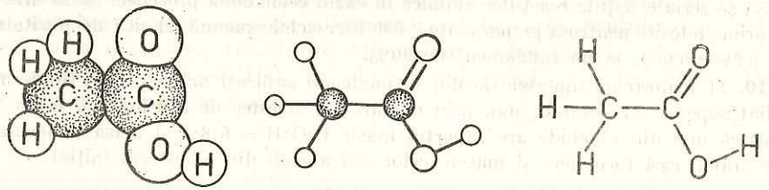


Fig. 31. Modelul spațial al moleculei de acid acetic (etanoic).

În cazul acizilor cu mai multe grupări funcționale $-COOH$, se indică și numărul acestora, cu prefixul di, tri etc.

De exemplu,

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$ acid etandioic (acid oxalic)



3.5.3. **Clasificare.** Acizii carboxilici se pot clasifica după mai multe criterii:

— După natura radicalului:

acizi saturați $CH_3CH_2COOH$ acid propionic,

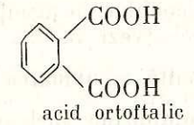
acizi nesaturați $CH_2=CH-COOH$ acid acrilic,

acizi aromatici $C_6H_5-COOH$ acid benzoic.

— După numărul grupelor $-COOH$

monocarboxilici $CH_3COOH$ acid acetic,

policarboxilici $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ acid oxalic,



acid ortoftalic

3.5.4. **Metode de obținere**

a) *Metode oxidative*

— Oxidarea alcanilor superiori cu oxigenul molecular din aer este o metodă petrochimică de obținere a acizilor grași (cu număr mare de atomi de carbon); acești acizi au importanță în industria săpunurilor. Reacția are loc la temperaturi de 100°C și în prezență de catalizatori:

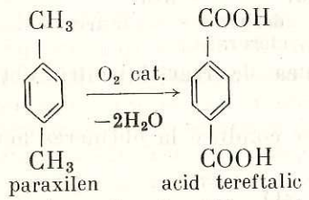
$$\underset{\text{alcan superior}}{R-CH_3} \xrightarrow{\text{oxidare}} \underset{\text{acid gras}}{R-COOH} + H_2O$$

— Oxidarea alchenelor are loc sub acțiunea oxigenului atomic eliberat de agenți oxidanți puternici; se rupe catena alchenei și se formează acizi cu număr mai mic de atomi de carbon (vezi 2.2.6).

● **Ce acizi rezultă prin oxidarea energică a 2-pentenei?**

— Oxidarea hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală se realizează fie cu oxigen atomic (provenit dintr-un agent oxidant), fie cu oxigen molecular (în prezență de catalizatori).

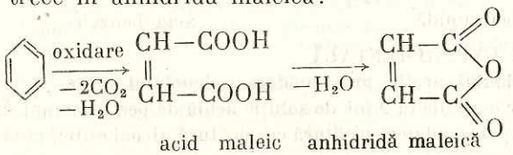
La combinatele chimice de la Brazi și Pitești se fabrică acizi ftalici prin oxidarea xilenilor; oxidarea se face cu aer, la temperaturi ridicate în prezență de pentaoxid de vanadiu sau săruri de mangan, cobalt (catalizatori). (Oxidarea ortoxilenului vezi 2.4.6.)



paraxilen — acid tereftalic

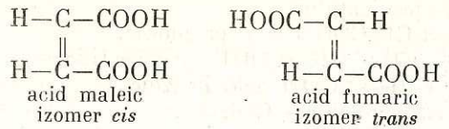
Acidul ortoftalic își găsește o largă utilizare în industria coloranților, iar acidul tereftalic în industria fibrelor sintetice (terom).

— Prin oxidarea benzenului la 500°C în prezență de $V_2O_5$, nucleul aromatic se distruge și rezultă un acid dicarboxilic nesaturat cu 4 atomi de carbon, numit *acid maleic;* acidul maleic în condițiile de reacție este instabil și, prin eliminarea apei, trece în anhidrida maleică:



acid maleic — anhidridă maleică

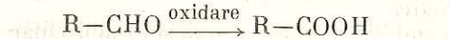
Acidul maleic este izomer geometric cu acidul fumaric.




— Oxidarea alcoolilor cu agenți puternici este o altă metodă de obținere a acizilor organici (vezi 3.2.5).

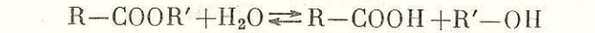
● **Ce acid rezultă la oxidarea propanolului?**

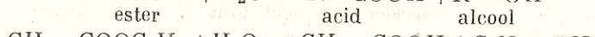
— Oxidarea compușilor carbonilici (aldehide) are loc în diferite condiții (vezi 3.4.6.B ); orice aldehidă dă, ca produs de oxidare, un acid carboxilic:



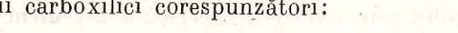

b) *Metoda hidrolizei.* Derivații funcționali ai acizilor (esteri, nitrili, amide) refac prin hidroliză acidul de la care provin.

— Hidroliza esterilor este catalizată de acizi minerali sau baze:

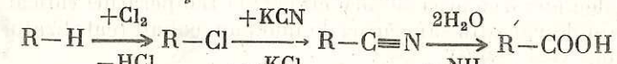



— Hidroliza nitrililor are loc prin fierbere cu soluții apoase de acizi sau baze; rezultă acizii carboxilici corespunzători:

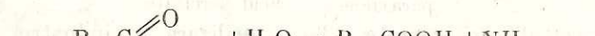


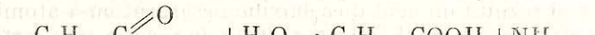

Această reacție este folosită în sinteza organică la introducerea grupării carboxil (—COOH) în molecula unei substanțe:




● **Indicați succesiunea de reacții pentru obținerea acidului propanoic pornind de la etan!**

— Hidroliza amidelor conduce la obținerea acizilor cu același număr de atomi de carbon:




**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Obținerea acidului acetic prin oxidarea alcoolului etilic**

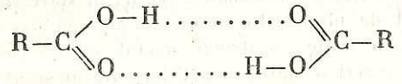
Se toarnă într-o eprubetă 2 ml de soluție acidă de permanganat de potasiu. Se încălzește eprubeta și apoi se adaugă picătură cu picătură alcool etilic, pînă ce culoarea violetă



a permanganatului dispare. Din eprubetă ies vapori cu miros de oțet (acid acetic), iar la fundul eprubetei se depune un praf brun închis de dioxid de mangan.

3.5.5. **Proprietăți fizice.** Acizii monocarboxilici saturați inferiori sînt lichizi, cei superiori solizi; acizii aromatici și acizii dicarboxilici sînt solizi, cristalizați. Punctele de fierbere și de topire cresc o dată cu creșterea numărului atomilor de carbon din moleculă. Acizii inferiori sînt solubili în apă, solubilitatea scade cu creșterea catenei. Acizii aromatici sublimează fără descompunere.

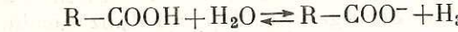
Determinările maselor moleculare ale acizilor au indicat existența unor asociații de molecule. Cauza acestor asociații moleculare este, ca și în cazul alcoolilor, existența în gruparea —COOH a grupelor —OH care pot forma legături de hidrogen. În cazul acizilor legăturile de hidrogen se formează, de preferință, între două molecule:

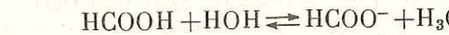



Aceste asociații moleculare explică punctele de fierbere ridicate și alte proprietăți fizice specifice acizilor carboxilici.

3.5.6. **Proprietăți chimice.** a) Acizii carboxilici au unele *proprietăți comune cu ale acizilor anorganici* (ionizare în soluție apoasă, reacția cu metalele active, cu oxizii bazici, cu bazele etc.).

Prin ionizare în soluție apoasă acizii organici pun în libertate protoni, proveniți de la grupa funcțională —COOH:



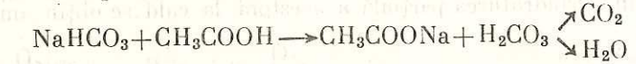


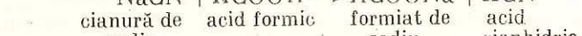


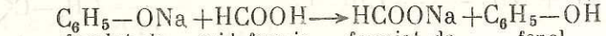
Acizii organici schimbă culoarea indicatorilor (turnesol, metilorange).

În comparație cu acizii minerali (hidracizii, acidul azotic, acidul sulfuric), acizii carboxilici sînt acizi slabi; echilibrul reacției de ionizare a unui acid carboxilic este deplasat mult spre stînga. Acidul formic este un acid organic tare; tăria acizilor organici scade cu creșterea catenei.

Se cunosc însă și acizi mai slabi decît acizii carboxilici: acidul carbonic, acidul cianhidric, fenolul; aceștia sînt eliberați din sărurile lor de către acizii organici. De exemplu:



Ca și acizii minerali, acizii carboxilici reacționează cu metalele active, cu oxizii bazici, cu bazele, formînd săruri.

● **Scrieți reacțiile acidului formic cu zincul, oxidul de calciu, hidroxidul de potasiu!**

**ACTIVITĂȚI EXPERIMENTALE**

**Cercetarea proprietăților acide și aprecierea tăriei acidului acetic**

*a)* Se introduc într-o eprubetă 2 ml de soluție de acid acetic și în altă eprubetă 2 ml de soluție de acid clorhidric (ambele soluții de aceeași concentrație). În cele două eprubete se adaugă cîte o granulă de zinc; se degajă un gaz care arde (hidrogenul).

Observați în care din eprubete se degajă un volum mai mare de gaz? Ce concluzie trageți referitoare la tăria celor doi acizi? Scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc!

*b)* În trei eprubete se introduc următoarele săruri în stare solidă: acetat de sodiu, acetat de calciu și acetat de plumb. În fiecare se adaugă cîte 1 ml de acid sulfuric concentrat. Se va obține în toate eprubetele acidul acetic, care se recunoaște după mirosul său înțepător. Să se scrie ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

*c)* Într-o eprubetă se pune un vîrf de spatulă de carbonat acid de sodiu solid. Se adaugă 1 ml soluție concentrată de acid acetic. Se observă degajarea unui gaz care nu întreține arderea (dioxidul de carbon).

Scrieți ecuația reacției.

b) *Reacțiile caracteristice acizilor carboxilici* sînt reacțiile prin care se obțin derivații lor funcționali: esteri, amide, anhidride etc.

Reacția acizilor cu alcoolii numită esterificare este o reacție care decurge la cald și în cataliză acidă.

$$\underset{\text{acid}}{R-COOH} + \underset{\text{alcool}}{R'-OH} \rightleftarrows \underset{\text{ester}}{R-COOR'} + H_2O$$

$$\underset{\text{acid acetic}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{alcool etilic}}{C_2H_5-OH} \rightleftarrows \underset{\text{acetat de etil}}{CH_3-COOC_2H_5} + H_2O$$

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Obținerea esterului etilic al acidului acetic**

Se introduc într-o eprubetă 2 ml acid acetic, 2 ml alcool etilic și 1 ml acid sulfuric concentrat, agitînd mereu eprubeta; se încălzește ușor la flacăra unui bec de gaz și după cîteva minute se simte la gura eprubetei mirosul plăcut al esterului format.

Acizii carboxilici reacționează cu amoniacul și formează săruri de amoniu: prin deshidratarea parțială a acestora la cald se obțin amide.

$$R-COOH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{sare de amoniu}}{R-C(=O)-ONH_4} \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ C} \underset{\text{amidă}}{R-C(=O)-NH_2}$$

$$\underset{\text{acid acetic}}{CH_3-COOH} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{acetat de amoniu}}{CH_3-C(=O)-ONH_4} \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ C} \underset{\text{acetamidă}}{CH_3-C(=O)-NH_2}$$



Prin deshidratarea totală a sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici se obțin nitrili; reacția are loc în prezență de pentaoxid de fosfor:

$$\underset{\text{sare de amoniu}}{R-C(=O)-ONH_4} \xrightarrow[-2H_2O]{P_2O_5} \underset{\text{nitril}}{R-C\equiv N}$$

$$\underset{\text{acetat de amoniu}}{CH_3-C(=O)-ONH_4} \xrightarrow[-2H_2O]{P_2O_5} \underset{\text{acetonitril}}{CH_3-C\equiv N}$$

3.5.7. **Reprezentanți.** *Acidul formic*, H—COOH (fig. 30), este cel mai simplu acid organic. Industrial se obține din reacția oxidului de carbon cu hidroxidul de sodiu care are loc la temperatura de 200°C și presiunea de 15 atm; rezultă formiat de sodiu, care, tratat cu acid sulfuric, pune în libertate acidul formic:

$$CO + NaOH \rightarrow H-COONa$$
$$H-COONa + H_2SO_4 \rightarrow H-COOH + NaHSO_4$$

Acidul formic este un lichid incolor, ușor solubil în apă; în soluție apoasă ionizează mai mult decît ceilalți acizi organici. Dă toate reacțiile caracteristice acizilor carboxilici. Spre deosebire de termenii superiori ai acizilor monocarboxilici, acidul formic se oxidează, avînd caracter reducător față de soluția de permanganat de potasiu.

$$H-COOH \xrightarrow{+O} H_2O + CO_2$$

Se descompune diferit, în funcție de condițiile de lucru:

— la cald, în prezență de $H_2SO_4$

$$H-COOH \rightarrow CO + H_2O$$

— la lumină, în prezență de metale fin divizate (Ni, Pt, Pd)

$$H-COOH \rightarrow H_2 + CO_2$$

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Descompunerea acidului formic**

Într-o eprubetă prevăzută cu un dop prin care trece un tub efilat (ascuțit la capătul exterior) se introduc 2 ml acid formic și se adaugă 1—2 ml acid sulfuric concentrat. La slabă încălzire se degajă un gaz care aprins arde cu o flacără albăstruie, caracteristică oxidului de carbon.

Acidul formic este un bun dizolvant pentru substanțele organice; se întrebuințează în medicină, în industria textilă și în tăbăcărie.

*Acidul acetic*, $CH_3-COOH$ (fig. 31), se obține industrial prin fermentația acetică a alcoolului etilic (oțetirea vinului); el se mai separă din acidul piroli-

nos, produs rezultat la distilarea uscată a lemnului, alături de acetonă și alcool metilic. La distilarea uscată a lemnului (în lipsa aerului și la 1000°C) se formează:

— un produs solid (cărbunele de lemn);
— produse gazoase ($CO_2$, CO, $CH_4$, $C_2H_4$);
— produse lichide dintre care un lichid apos, numit acidul pirolignos; acesta conține acetonă, metanol, acid acetic și alți acizi superiori. Acetona și metanolul se izolează prin distilare fracționată, iar acidul acetic se extrage cu un solvent organic, de exemplu cu acetat de etil.

O metodă importantă de sinteză a acidului acetic constă în oxidarea aldehidei acetice, obținută prin adiția apei la acetilenă (vezi 2.3.4 ). Acidul acetic pur se numește și acid acetic glacial, fiindcă se solidifică la rece; este un lichid incolor, cu gust acru și miros înțepător. Este solubil în apă în orice proporție. Acidul acetic este folosit în alimentație drept condiment, sub formă de soluție apoasă 3—6% (oțetul), pentru conservarea unor alimente și la prepararea unor esențe aromate (acetat de etil, acetat de butil etc.). Acidul acetic este întrebuințat la prepararea unor medicamente (aspirina), a mătăsii artificiale (mătasea acetat), a peliculelor neinflamabile, a unor coloranți etc. Sărurile acidului acetic se numesc acetați; acetații de aluminiu, crom și fier sînt folosiți ca mordanți în vopsitorie (fixatori de culoare), iar acetații de plumb și aluminiu, în medicină.

*Acidul oxalic*, HOOC—COOH, se găsește în unele plante: în măcriș, licheni și ciuperca de mucegai. Se prezintă sub formă de cristale incolore, solubile în apă; este toxic. Din seria acizilor dicarboxilici este singurul acid care are acțiune reducătoare, deoarece se oxidează după reacția:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + [O] \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$

La încălzire, în prezența acidului sulfuric concentrat se descompune:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

Acidul oxalic se folosește ca agent decolorant și în industria textilă. Deoarece în prezența sărurilor de calciu dă oxalatul de calciu insolubil, acidul oxalic este folosit în chimia analitică la determinarea și dozarea calciului.

*Acidul benzoic*, $C_6H_5$—COOH, se obține prin oxidarea toluenului. Se prezintă sub formă de cristale albe, lucioase care sublimează ușor. Acidul benzoic și benzoatul de sodiu se întrebuințează ca dezinfectanți, pentru conservarea alimentelor și în farmacie. Acidul benzoic constituie o materie primă utilă în industria coloranților.

*Acizi grași.* În compoziția grăsimilor intră acizi monocarboxilici, cu catenă liniară și număr par de atomi de carbon, numiți acizi grași.

În grăsimile solide (untură, seu) se găsește un procent mare de acizi grași saturați, dintre care mai importanți sînt:

| | |
|---|---|
| $CH_3-(CH_2)_2-COOH$ | acid butiric |
| $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ | acid palmitic |
| $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ | acid stearic |



Grăsimile lichide (uleiurile) conțin un procent mare de acizi grași nesaturați; cel mai frecvent este acidul oleic, cu formula:

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ acid oleic

Sărurile acizilor grași se numesc săpunuri; săpunurile de sodiu și potasiu sînt solubile și se folosesc ca agenți de spălare.

Unele săpunuri (de calciu, aluminiu) sînt folosite la fabricarea unsorilor consistente sau a pastelor adezive (săpunurile de plumb, bariu etc.).

## EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Scrieți formulele de structură ale tuturor acizilor carboxilici izomeri, care au formula moleculară $C_6H_{12}O_2$.

2. Indicați izomerii posibili pentru acidul cu formula $C_4H_6O_2$; scrieți ecuația reacției prin care se transformă în compusul cu formula $C_4H_8O_2$.

3. Care este alchena care dă prin oxidare energică o moleculă de acid propionic și o moleculă de acid izobutiric?

4. Folosind ca materie primă metanul, imaginați trei metode de obținere a acidului acetic.

5. Indicați două căi de transformare a unui derivat halogenat într-un acid cu număr mai mare de atomi de carbon.

6. Care sînt etapele procesului de obținere a acidului metanitrobenzoic, folosind benzenul ca substanță de bază?

7. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc în transformările de mai jos:

| | | |
|---|---|---|
| etenă | → | acid propionic |
| acetilenă | → | acid acrilic |
| toluen | → | acid fenil-acetic |
| paraxilen | → | tereftalat de metil |
| etenă | → | acetat de etil |
| naftalină | → | anhidridă ftalică. |

8. Care sînt reacțiile care au loc între următoarele substanțe:
acid formic și alcool propilic
acid butiric și amoniac
acid acetic și fenoxid de potasiu
acid formic și cianură de sodiu
acid benzoic și hidroxid de sodiu.

9. Prin descompunerea catalitică a 1,15 g de acid organic monocarboxilic se obțin 1,12 l amestec echimolecular de dioxid de carbon și hidrogen. Să se determine formula moleculară a acidului.

10. O hidrocarbură aromatică A are formula moleculară $C_8H_{10}$. Prin oxidare, această hidrocarbură dă un acid dicarboxilic B care prin deshidratare trece într-o anhidridă C, importantă în industria coloranților: *a)* Să se stabilească formulele structurale ale substanțelor A, B, C. *b)* Care sînt izomerii ce corespund formulei substanței B? *c)* Ce cantitate de produs C se obține din 4 kmoli de hidrocarbură A?

11. O substanță A cu formula moleculară $C_3H_7Cl$ formează cu KCN un nitril B care prin hidroliză conduce la un acid C, component al grăsimilor. Să se scrie reacțiile care au loc și să se indice formulele și denumirile substanțelor B și C. Să se afle cantitatea de substanță A de puritate 90% necesară obținerii a 10 moli de produs C.

12. Ce volum de hidrogen se degajă prin tratarea a 48 g magneziu cu acid formic? Dacă reacționează aceeași cantitate de magneziu cu acid acetic, volumul de hidrogen este diferit? Dați explicații!

# 4. DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

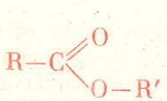
Derivații funcționali ai unei substanțe organice, sau ai unei clase, sînt acei compuși care prin hidroliză generează substanța inițială sau termeni corespunzători din clasa respectivă. De exemplu, acetanilida este un derivat funcțional al anilinei deoarece,

$$C_6H_5-NH-CO-CH_3 + HOH \longrightarrow C_6H_5-NH_2 + CH_3-COOH$$

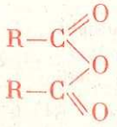
prin hidroliză, regenerează anilina sau, în general, anilidele sînt derivați funcționali ai anilinei.

Derivații funcționali rezultă cel mai adesea, prin eliminarea unei molecule de apă (deshidratare) între două grupări funcționale — care conțin hidrogen ionizabil și o grupare hidroxil — aparținînd aceleiași molecule sau la molecule distincte.

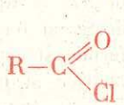
Derivații funcționali rezultă cel mai adesea, prin eliminarea unei molecule de apă (deshidratare) între două grupări funcționale — care conțin hidrogen ionizabil și o grupare hidroxil — aparținînd aceleiași molecule sau la molecule distincte.



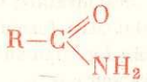
esteri



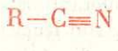
anhidride acide



cloruri acide



amide



nitrili

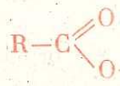
Fiecare din aceste tipuri de compuși, prin hidroliză, conduc la acizii carboxilici corespunzători.

Se cunosc derivați funcționali și pentru alte tipuri de grupări funcționale cum sînt, de exemplu, eterii de la alcooli, acetalii de la aldehide etc.



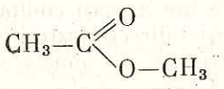
## 4.1. ESTERI

4.1.1. **Definiție.** Esterii sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici formați la eliminarea apei între o grupare carboxil și una hidroxil de tip alcoolic sau fenolic. Au formula generală:

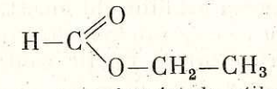


în care cei doi radicali pot fi identici sau deosebiți.

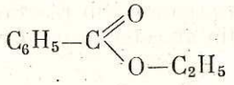
4.1.2. **Nomenclatură.** Esterii se denumesc, prin analogie cu sărurile acizilor carboxilici, folosind numele radicalilor respectivi:



acetat de metil



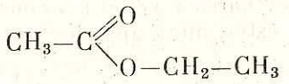
formiat de etil



benzoat de etil

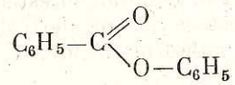
4.1.3. **Clasificare.** Esterii se pot clasifica după natura radicalilor hidrocarbonați în:

— esteri alifatici cu ambii radicali de tip alchil:



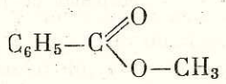
acetat de etil

— esteri aromatici, cu ambii radicali de tip aril:

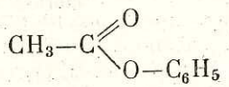


benzoat de fenil

— esteri micști, cu radicali de ambele tipuri:



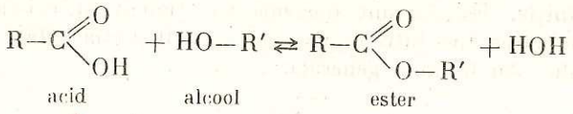
benzoat de metil



acetat de fenil

După numărul grupărilor carboxil modificate în molecula unui acid (sau cel al grupelor hidroxil din molecula unui alcool) esterii pot fi mono-, di-, tri-, polifuncționali.

4.1.4. **Metode de preparare.** Esterii se pot obține prin esterificarea directă din acizi carboxilici și alcooli (sau fenoli):



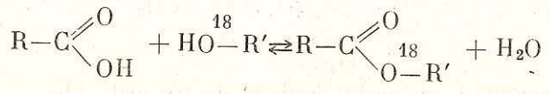

Reacția de esterificare este una din primele reacții chimice studiate din punct de vedere cinetic. Ea este o reacție de echilibru, deoarece produșii de reacție (esterul și apa) pot reacționa și ei refăcînd alcoolul și acidul inițial. Dacă se pornește de la un mol de acid și un mol de alcool, după atingerea echilibrului se constată că în sistem se găsesc: 0,66 moli ester, 0,66 moli apă, rămînînd necombinate (de fapt ca produse ale reacției inverse) 0,33 moli acid și 0,33 moli alcool. Dacă se pornește invers,de la un mol de ester și un mol de apă, după atingerea echilibrului amestecul are aceeași compoziție. Stabilirea acestui echilibru face ca randamentul reacției directe (esterificarea) și al reacției inverse (hidroliza) să nu fie cantitativ și nici măcar satisfăcător.

Deplasarea acestui echilibru, în sensul formării unei cantități cît mai mari de ester se poate face pe două căi:

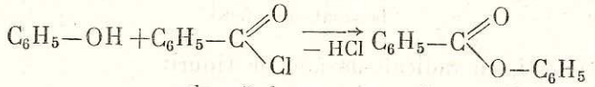
— folosirea unui exces dintr-unul din reactanți (acidul sau alcoolul);
— eliminarea continuă din amestec, a unuia din produșii de reacție (esterul sau apa).

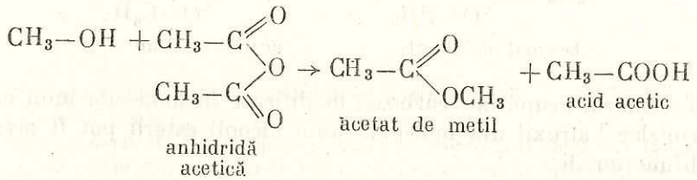
În practică se folosește cea de a doua variantă, îndepărtînd continuu din sistem, prin distilare unul din produșii de reacție — esterul sau apa (distilă componentul cu punctul de fierbere mai mic).

La reacția de esterificare acidul carboxilic elimină gruparea hidroxil din gruparea carboxil iar alcoolul elimină hidrogenul de la gruparea hidroxil. Această comportare a fost verificată folosind la esterificare un alcool marcat cu izotopul $^{18}O$. După efectuarea reacției s-a constatat că izotopul oxigenului a fost găsit integral în ester, nu în apa eliminată.




Transformarea alcoolilor sau fenolilor în esteri se poate face cu bune randamente și prin tratarea acestora cu unii derivați funcționali ai acizilor carboxilici: cloruri acide sau anhidride acide.



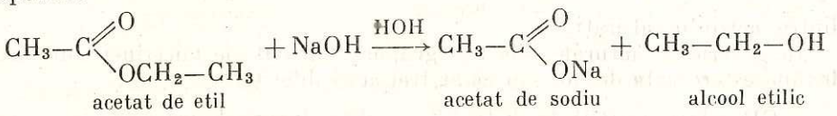





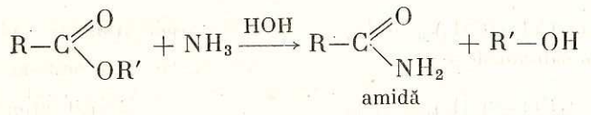

În asemenea sisteme, echilibrul de reacție este mult deplasat spre dreapta și de aceea au bune randamente și sînt preferate.

4.1.5. **Proprietăți fizice.** Esterii sînt substanțe lichide sau solide, insolubile în apă, solubile în solvenți organici. Au puncte de fierbere inferioare acizilor și alcoolilor din care provin, neavînd ca aceștia moleculele asociate prin legături de hidrogen. Sînt incolore și frumos mirositoare.

4.1.6. **Proprietăți chimice.** Principala proprietate chimică a esterilor este hidroliza, reacție inversă a esterificării. Ea este practicată, de obicei, în mediu bazic pentru deplasarea echilibrului și conduce la sarea acidului și la alcoolul respectiv.




Reacția esterilor cu amoniacul conduce la alcoolul respectiv și la un alt derivat funcțional al acizilor carboxilici — o amidă:




Reacția este de fapt o hidroliză bazică (amonoliza) a unui ester.

Esterii sînt folosiți ca solvenți, ca plastifianți și ca esențe frumos mirositoare în industria cosmetică și alimentară.

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Sinteza benzoatului de etil**

Într-o eprubetă, curată și uscată, se introduc 3 ml alcool etilic și, agitînd cu grijă, 1 ml acid sulfuric concentrat. În lichidul cald se adaugă 0,5 g acid benzoic. Se încălzește eprubeta într-o baie de apă, care fierbe, timp de 3—5 minute, fără ca amestecul de reacție să intre în fierbere. Se răcește apoi eprubeta prin introducerea sa într-un pahar cu apă rece și, după cîteva minute de răcire, se introduc în amestecul de reacție 10 ml apă. Esterul format, al cărui miros poate fi simțit chiar la începutul experienței, se ridică la suprafață, deasupra stratului apos.

## 4.2. GRĂSIMI

4.2.1. **Definiție.** Grăsimile sînt amestecuri naturale, de compoziție complexă, alcătuite în principal din esteri micști ai glicerinei, numiți gliceride.

Alături de gliceride, în compoziția grăsimilor mai apar: ceruri, coloranți, proteine, sterine, fosfatide, vitamine, acizi grași liberi etc.

4.2.2. **Compoziția gliceridelor.** În gliceridele naturale din grăsimi, glicerina este esterificată cu acizi care au următoarele caracteristici:

— număr mare de atomi de carbon, $C_4$—$C_{24}$;
— catenă liniară, lipsită de ramificații;
— număr par de atomi de carbon;

— o singură grupare carboxil (monocarboxilici);
— caracter saturat sau nesaturat (cu una, două, trei... șase duble legături).

În studiile efectuate s-au identificat circa treizeci de acizi monocarboxilici în gliceridele din diverse grăsimi. Dintre aceștia frecvența cea mai mare (în procente) o au:

$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ acidul palmitic (5—10%)

$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ acidul stearic (10—25%)

ca acizi monocarboxilici saturați, și

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ acidul oleic (10—50%)

dintre acizii nesaturați.

În gliceridele naturale cele trei grupări hidroxil ale glicerinei sînt întotdeauna esterificate de doi sau chiar trei acizi diferiți:

$CH_2-O\cdot CO-(CH_2)_{14}-CH_3$ — rest palmitic
|
$CH-O\cdot CO-(CH_2)_{14}-CH_3$ — rest palmitic
|
$CH_2-O\cdot CO-(CH_2)_{16}-CH_3$ — rest stearic
dipalmito-stearina

$CH_2-O\cdot CO-(CH_2)_{16}-CH_3$ — rest stearic
|
$CH-O\cdot CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ — rest oleic
|
$CH_2-O\cdot CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ — rest oleic
dioleo-stearina

Cum în toate gliceridele grăsimilor apare un singur alcool, glicerina, diferențele dintre acestea trebuie puse pe seama acizilor constituenți: gliceridele cu acizi nesaturați generează grăsimi lichide, iar cele cu acizi saturați — grăsimi solide. Între aceste două stări de agregare nu pot fi trasate limite riguroase deoarece nu există grăsimi alcătuite dintr-o singură gliceridă, iar acestea sînt întotdeauna mixte.

4.2.3. **Prelucrarea grăsimilor.** În natură grăsimile apar în semințele unor plante (bumbac, ricin, in, floarea-soarelui, porumb etc.) sau în unele fructe (măsline, cocos etc.) și în țesutul adipos animal (slănină, osînză) sau în părți anatomice ale organismului animal (oase, coarne, copite).

Din sursele vegetale se extrag grăsimi lichide (uleiuri vegetale), iar din cele animale grăsimi solide ca unt, untură, seu (fiind posibile și unele inversări — untul de cocos, uleiul de pește etc.).

Uleiurile vegetale se obțin prin presarea semințelor sau fructelor sau, mai eficient, prin extracție cu solvenți. Grăsimile animale se obțin prin topirea țesutului animal respectiv (untură, seu) sau prin centrifugare (untul).

După extragere, grăsimile destinate consumului alimentar sînt supuse rafinării, în scopul eliminării unor componente sau a unor însușiri nedorite (acizi liberi, fosfatide, culoare închisă, miros neplăcut etc.).

4.2.4. **Proprietăți.** Grăsimile sînt substanțe lichide, semisolide sau solide; fiind amestecuri neomogene ele nu au puncte de topire definite, se topesc și congelează pe intervale de temperatură. Sînt insolubile în apă cu care emulsionează puternic; sînt solubile în dizolvanți organici (benzen, toluen, cloroform, acetonă, eter etc.).



Principala proprietate chimică a grăsimilor (respectiv a gliceridelor) este *hidroliza* lor, cînd se formează glicerina și acizii corespunzători. De obicei se lucrează în mediu alcalin și se obțin sărurile acizilor respectivi.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ \text{dipalmito-stearină} \end{array} \xrightarrow{3NaOH} \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \\ \text{glicerină} \end{array} + \begin{array}{l} 2CH_3-(CH_2)_{14}-COONa \\ \text{palmitat de sodiu} \\ + \; CH_3-(CH_2)_{16}-COONa \\ \text{stearat de sodiu} \end{array}$$

Aceste săruri sînt folosite ca săpunuri, de aceea hidroliza grăsimilor este numită și saponificare (acest nume se folosește uneori nejustificat și la alte hidrolize).

### ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Hidroliza alcalină a unei grăsimi**

Într-o capsulă de porțelan se pun 5 g dintr-o grăsime solidă și 10 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 30%. Se încălzește amestecul pe o baie de nisip (sau pe sită la flacără potrivită), amestecînd continuu cu o baghetă, pînă cînd nu se mai observă grăsime liberă (cca 10—15 minute). Se toarnă apoi în capsulă 15 ml soluție saturată, caldă de clorură de sodiu amestecînd totul bine. Se lasă să se răcească (sau se răcește rapid, după posibilități). La suprafața soluției apoase se separă o masă semisolidă alb-gălbuie de săpun, solubil în apă, formînd spumă la agitare.

Grăsimile lichide, conținînd acizi nesaturați în gliceridele lor, prezintă unele reacții de adiție (a halogenilor, a hidrogenului) sau de polimerizare (sicativare).

*Adiția halogenilor* la grăsimi (brom sau iod) constituie o metodă analitică de exprimare a gradului de nesaturare a unei grăsimi prin cifra de iod sau cifra de brom (grame halogen/100 g grăsime).

### ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Nesaturarea grăsimilor**

Într-o eprubetă se introduce 1 ml dintr-o grăsime lichidă (ulei de floarea soarelui, de in) peste care se adaugă 2 ml de tetraclorură de carbon pentru dizolvare. Se picură apoi 1 ml soluție de brom în tetraclorură de carbon, 3%.

În cazul oricărei grăsimi lichide se constată decolorarea soluției de brom (mai repede sau mai lent după gradul de nesaturare al grăsimii); în cazul grăsimilor solide (saturate) culoarea soluției de brom persistă mult timp.

*Hidrogenarea grăsimilor* se realizează prin adiția hidrogenului în prezența unui catalizator (nichel fin divizat) la temperatură și presiune. În urma hidrogenării catalitice grăsimile lichide, nesaturate, se saturează, devenind grăsimi solide. Procesul este practicat industrial în vederea măririi bazei de grăsimi solide sau pentru valorificarea alimentară a unor grăsimi cu grad mare de nesaturare și deci improprii consumului alimentar. O dispersie solidă de gră-

sime vegetală hidrogenată, amestecată cu lapte, cu vitamine și cu coloranți este consumată sub denumirea de margarină sau unt vegetal.

*Sicativarea grăsimilor nesaturate* se concretizează în proprietatea acestora de a forma, sub acțiunea oxigenului din aer, pelicule dure, transparente, aderente, insolubile și rezistente la intemperii. Această proprietate este legată de posibilitatea polimerizării acizilor grași nesaturați, prin intermediul dublelor legături din molecula lor. După comportarea la sicativare, grăsimile lichide, de obicei uleiurile vegetale sînt: *a)* sicative, dacă dau pelicule rezistente în maxim 24 ore (ulei de in, ulei de tung etc.), *b)* semisicative, care dau pelicule slabe și în timp îndelungat (ulei de bumbac, de rapiță etc.) și *c)* nesicative, care nu formează pelicule (ulei de măsline). Această proprietate stă la baza obținerii lacurilor și vopselelor pe bază de uleiuri sicative.

Grăsimile sînt componente de bază ale alimentației umane, fiecărui adult fiindu-i necesare zilnic circa 100 g sub diferite forme. Depășirea acestei cantități poate genera perturbări ale metabolismului lipidelor și favoriza depunerile de grăsimi pe pereții interiori ai vaselor sanguine, generînd astfel diferite boli cardiovasculare. Grăsimile se mai folosesc la fabricarea săpunurilor, a unsorilor consistente, a lacurilor și vopselelor etc.

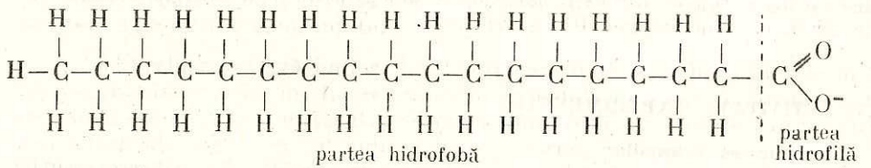
4.2.5. **Săpunuri.** Sărurile cu diferite metale ale acizilor alifatici monocarboxilici cu peste opt atomi de carbon se numesc *săpunuri*. Ele rezultă, de obicei, la hidroliza alcalină a grăsimilor alături de glicerină.

Săpunul de sodiu este solid, cel de potasiu este moale (lichid) și ambele sînt solubile în apă; săpunurile de calciu, de aluminiu, de mangan etc., sînt solide și insolubile în apă.

În soluție apoasă săpunurile sînt ionizate.

$$R-COONa \rightleftarrows R-COO^- + Na^+$$

Anionul acidului prezintă două părți net distincte în comportarea lor față de apă: radicalul alchil R— prin constituția sa hidrocarbonată este insolubil în apă și reprezintă partea *hidrofobă* a ionului, gruparea polară carboxilat —$COO^-$, din contră, posedă o afinitate naturală pentru apă și reprezintă partea *hidrofilă* a ionului. De exemplu, în cazul stearatului de sodiu se distinge:




Prezența acestor două caracteristici contrare conferă săpunului proprietăți tensio-active, adică proprietatea de a modifica tensiunea superficială a lichidelor, proprietate concretizată prin capacitatea lor de spălare.

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

**Proprietățile tensioactive ale săpunului**

Se prepară într-un pahar de 500 ml o soluție concentrată de săpun de toaletă, în apă. Cu aceasta se fac experiențele descrise mai jos, în paralel cu o probă de apă fără săpun.

Într-o eprubetă se pun 5 ml soluție de săpun și cîteva picături de benzen. Practic, benzenul se dizolvă în soluția de săpun, în timp ce în apă nu.



Într-un pahar de 50 ml se introduc 20 ml soluție de săpun; pe suprafața acestei soluții se pun cîteva fire de lînă. La început fibrele plutesc, dar destul de repede pătrund în soluție. În apă curată fenomenul are loc foarte încet.

Într-o eprubetă se introduc 5 ml soluție de săpun și cu un tub de sticlă se suflă aer; imediat apare o spumă abundentă care se menține un timp oarecare. Fenomenul nu are loc în cazul apei pure.

Săpunurile sînt folosite foarte mult ca agenți de spălare, iar amestecate cu uleiuri minerale servesc la fabricarea unsorilor consistente (săpun de calciu, de litiu, de aluminiu, de molibden) sau a pastelor adezive (săpun de plumb, de bariu etc.)

4.2.6. **Detergenți.** Datorită creșterii accentuate a consumului de săpun, față de cantitatea de grăsimi produse relativ staționară, a apărut necesitatea găsirii unor produse de sinteză cu proprietăți apropiate. Au fost astfel descoperiți și introduși în consum *detergenții*; aceștia sînt compuși organici de sinteză cu proprietăți tensio-active datorită cărora pot modifica tensiunea superficială a lichidelor, prezentînd, ca și săpunurile, capacitatea de emulsionare și de spălare.

După structura lor chimică, detergenții pot fi clasificați în trei grupe:

a) *detergenți anionici*, care conțin o catenă liniară normală cu 12—18 atomi de carbon sau o catenă mixtă aril-alchilică cu 8—12 atomi de carbon pe care este grefată, ca grupă polară, o grupare sulfonică:

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_2-SO_3^-\ Na^+ \qquad n = 10-15$$

săruri de acizi alchil-sulfonici

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_2-O-SO_3^-Na^+ \qquad n = 10-16$$

sulfați de alchil

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_2-C_6H_4-SO_3^-\ Na^+ \qquad n = 6-10$$

săruri de acizi alchil-aril-sulfonici

b) *detergenți cationici*, care conțin o catenă normală de tip alchilic cu 12—18 atomi de carbon pe care, ca grupă polară, este grefată o grupare cuaternară de amoniu:

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-CH_3]^+Cl^- \qquad n = 10-16$$

clorură de trimetil alchil amoniu

c) *detergenți neionici*, care conțin catene liniare normale, de mărimi variabile, pe care sînt grefate ca grupe polare neionice grupări de tip etoxi și o grupare hidroxil terminală, denumiți în general eteri polietoxilați:

$$R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-OH \qquad n = 10-12$$

Materiile prime din care se fabrică industrial detergenții sînt de origine petrochimică: alcani, alchene și alcooli superiori, arene alchilate, etenă și oxid de etilenă, obținute, de obicei, în etapa de prelucrare secundară a fracțiunilor petroliere.

Puterea de spălare a detergenților este mai ridicată decît a săpunurilor dar, spre deosebire de acestea, detergenții ionici nu sînt biodegradabili și persistă multă vreme în apele de spălare, afectînd fauna și flora cursurilor de apă în care ajung. Apariția detergenților neionici rezolvă însă și această problemă, deoarece aceștia avînd, ca și săpunurile, catene strict liniare pot fi degradați biologic pe cale enzimatică. (Detergenții ionici, ca urmare a neomogenității materiei prime, au pe catenele lor și diferite ramificații, acestea nefiind deci strict liniare.)

În prezent în lume se fabrică o mare cantitate de detergenți destinați diferitelor scopuri industriale (sectorul textil, sectorul minier etc.), cît și menajere. La noi în țară se produc detergenți la fabricile respective din Ploiești și Timișoara și sînt comercializați sub diferite denumiri.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Prin deshidratarea intramoleculară a alcoolilor se obțin alchene care, la rîndul lor pot adiționa apă, formînd alcooli; rezultă de aici că alchenele trebuie considerate derivați funcționali ai alcoolilor? Explicații.

**2.** Să se scrie formulele structurale și să se denumească toți esterii a căror formulă moleculară este $C_4H_8O_2$.

**3.** Prin tratarea unui ester cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu se obține benzoat și fenoxid de sodiu. Care este structura esterului respectiv?

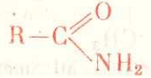
**4.** Pentru obținerea acetatului de etil se folosește acid acetic cu concentrația de 98% și alcool etilic cu concentrația 96%. Dacă reacția de esterificare decurge cu randament de 80%, să se calculeze cantitățile de alcool și de acid necesare obținerii a 352 g ester.

**5.** La hidroliza bazică a unei gliceride s-a constatat că pentru 0,834 g de substanță s-au consumat 0,54 g apă formîndu-se 0,512 g acid palmitic, 0,284 g acid stearic și 0,092 g glicerină.

Care este compoziția gliceridei analizate?

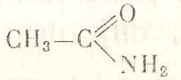
## 4.3. AMIDE

4.3.1. **Definiție.** Amidele sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici în care hidroxilul grupării carboxilice este înlocuit cu o grupare amino. Au formula generală:

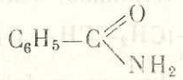


4.3.2. **Clasificare.** Amidele se pot clasifica în două moduri:

— după natura acidului de la care provin pot fi amide alifatice și amide aromatice:



acetamida (alifatică)

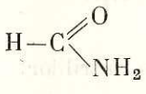


benzamida (aromatică)

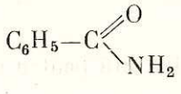
— după numărul grupărilor funcționale prezente pot fi mono-, di- sau poliamide.



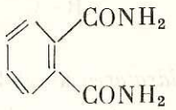
4.3.3. **Nomenclatură.** Denumirea amidelor se face prin intermediul numelui acizilor de la care derivă. Exemple:



formamida
(amida acidului formic)



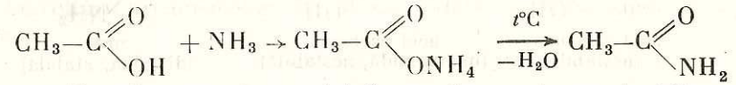
benzamida
(amida acidului benzoic)



ftalamida
(amida acidului ftalic)

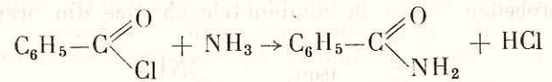
4.3.4. **Metode de preparare.** Ca derivați funcționali ai acizilor carboxilici amidele se pot prepara din aceștia sau din alți derivați funcționali ai acestora prin tratare cu amoniac:

a) *Din acizi carboxilici*



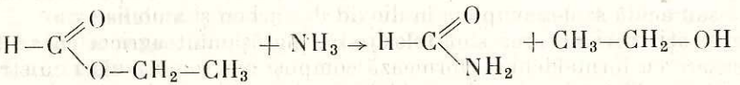
acid acetic — acetat de amoniu — acetamidă

b) *Din cloruri acide*



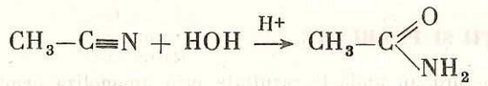
clorură de benzoil — benzamidă

c) *Din esteri*



formiat de etil — formamidă

d) Prin *hidroliza parțială a nitrililor*

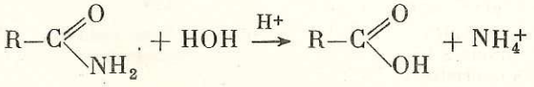


acetonitril — acetamidă

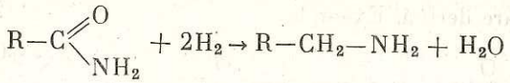
4.3.5. **Proprietăți fizice.** Cu excepția formamidei care este lichidă, toate amidele sînt substanțe solide, frumos cristalizate și cu puncte de topire caracteristice. Solubilitatea lor în apă scade pe măsură ce crește masa moleculară; sînt solubile în alcool.

4.3.6. **Proprietăți chimice.** Deși conțin în gruparea funcțională o grupare aminică, amidele sînt substanțe neutre.

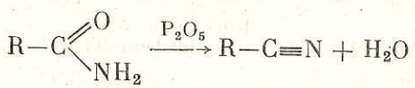
Prin hidroliză, amidele conduc la acizii carboxilici corespunzători:



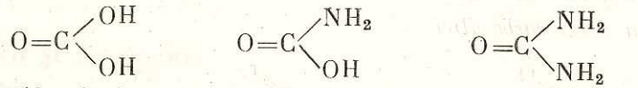
*Hidrogenarea* amidelor conduce la amine primare alifatice:



*Deshidratarea* amidelor este folosită pentru obținerea nitrililor:

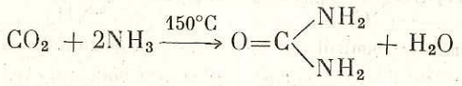


4.3.7. **Ureea.** Dintre diferitele amide, o importanță deosebită o are ureea. Aceasta este diamida acidului carbonic:



acid carbonic (nestabil) — acid carbamic (**monoamidă, nestabilă**) — uree (diamidă, stabilă)

Sinteza acestei substanțe reprezintă prima sinteză organică (F. Wöhler, 1828). Astăzi se prepară industrial mari cantități de uree prin încălzirea la 150°C și 50 atm presiune a unui amestec stoechiometric de dioxid de carbon și amoniac (procedeu folosit la combinatele chimice din orașul Victoria și Tîrgu-Mureș):



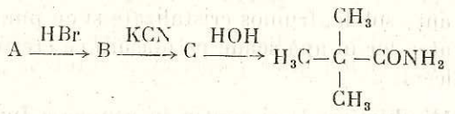
Ureea este o substanță solidă, cristalizată, solubilă în apă. Prin hidroliză bazică sau acidă se descompune în dioxid de carbon și amoniac.

Cantități mari de uree sînt folosite ca îngrășămînt agricol cu azot; prin condensare cu formaldehidă, formează compuși macromoleculari cu structură tridimensională (rășini ureo-formaldehidice). Aceștia au bună rezistență chimică și mecanică. Se mai întrebuințează în sinteza unor coloranți și a unor medicamente.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Ce structură au amidele rezultate prin amonoliza următorilor esteri: acetat de propil, propionat de etil, izobutirat de fenil, ftalat de dimetil?

**2.** Se consideră următoarea schemă de reacții:



Să se denumească compușii A, B și C și să se stabilească structura lor.

**3.** La hidroliza unei amide s-a obținut acid propionic și s-au degajat 1,12 litri amoniac (condiții normale). Care este amida supusă hidrolizei și ce cantitate din ea s-a folosit?

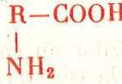


# 5. SUBSTANȚE NATURALE CU IMPORTANȚĂ FIZIOLOGICĂ

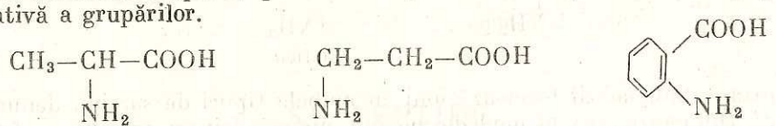
Printre diferitele clase de substanțe organice naturale aminoacizii și zaharidele reprezintă, alături de grăsimi, componentele fundamentale ale celulei vii — animală sau vegetală. Aminoacizii stau la baza sintezei proteinelor necesare dezvoltării organismelor vii, iar zaharidele constituie sursa de energie a acestora.

## 5.1. AMINOACIZI

5.1.1. **Definiție.** Aminoacizii sînt compuși organici cu funcțiune mixtă, care conțin în molecula lor grupări carboxilice și grupări aminice legate de un radical hidrocarbonat oarecare. Au formula generală:



5.1.2. **Nomenclatură.** Numele aminoacizilor se formează din numele acidului carboxilic respectiv precedat de prefixul amino, indicîndu-se și poziția relativă a grupărilor.

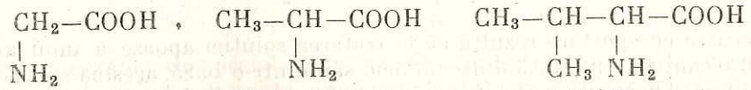


acid α-amino propionic (α-alanină) — acid β-amino propionic (β-alanină) — acid o-aminobenzoic (acid antranilic)

**În practică sînt folosite rar aceste denumiri, aminoacizii avînd, fiecare în parte, nume neștiințifice (specificate în paranteză), preluate din domeniul biochimiei.**

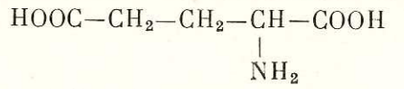
5.1.3. **Tipuri de aminoacizi naturali.** Aminoacizii care apar în natură sînt în marea lor majoritate alifatici, de tip α. După numărul grupărilor funcționale și prezența eventuală și a altor grupări, aminoacizii naturali pot fi grupați astfel:

— acizi monoamino-monocarboxilici

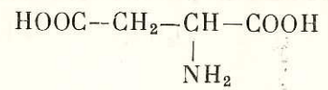


glicocol sau glicină (acid amino acetic) — alanină (acid α-amino propionic) — valină (acid α-amino izovalerianic)

— acizi monoamino-dicarboxilici

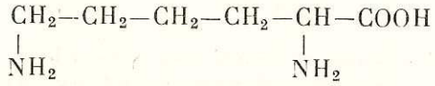


acid glutamic
(acid α-amino-glutaric)



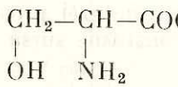
acid asparagic
(acid α-amino-succinic)

— acizi diamino-monocarboxilici



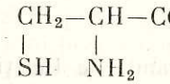
lisină
(acid, α, ε-diaminocapronic)

— aminoacizi hidroxilați



serină
(acid α-amino, β-hidroxipropionic)

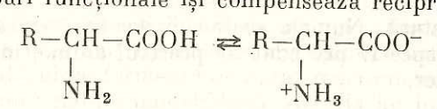
— aminoacizi tiolici



cisteină
(acid α-amino, β-tiopropionic)

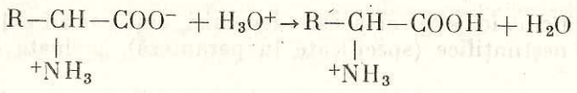
5.1.4. **Proprietăți.** Aminoacizii sînt substanțe solide, cristaline, cu puncte de topire ridicate (peste 250°C) ușor solubile în apă, greu solubile sau insolubile în solvenți organici.

Soluțiile apoase ale aminoacizilor au caracter neutru, deoarece prin ionizare cele două grupări funcționale își compensează reciproc sarcinile:

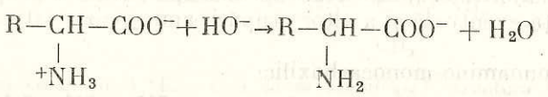


amfion

La ionizare aminoacizii formează ioni cu ambele tipuri de sarcini, denumiți *amfioni*. Din cauza acestui mod de ionizare aminoacizii au caracter amfoter, adică pot reacționa ca baze față de acizi și ca acizi față de baze. Amfionii unui aminoacid acceptă protoni, deci se comportă ca baze,



sau cedează protoni, comportîndu-se ca acizi:

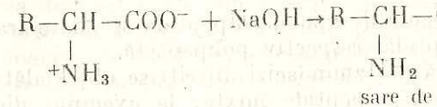


Din această comportare rezultă că la tratarea soluției apoase a unui aminoacid cu o cantitate limitată dintr-un acid sau dintr-o bază, acestea sînt neutralizate după schema de mai sus, iar în soluție nu rămîn decît ionii (anionii sau cationii) aminoacidului. Soluțiile prezentînd asemenea proprietăți se numesc *soluții tampon*.

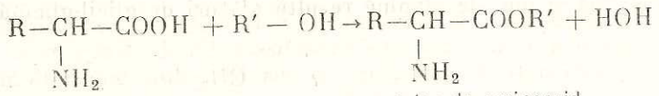


Grupările funcționale din aminoacizi prezintă toate proprietățile chimice specifice lor.

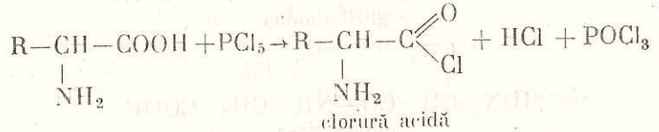
Gruparea carboxil poate forma săruri cu bazele, esteri cu alcoolii, cloruri acide cu pentaclorură de fosfor:



sare de sodiu

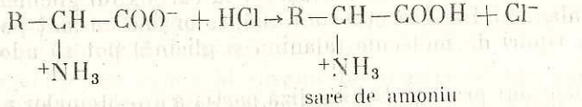


ester de aminoacid

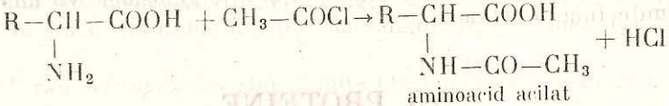


clorură acidă

Gruparea aminică poate forma săruri cu acizii minerali, se poate acila.



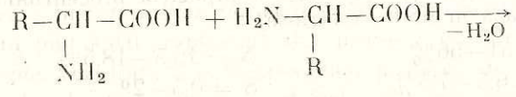
sare de amoniu

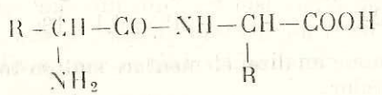


aminoacid acilat

## 5.2. PEPTIDE

Cea mai importantă proprietate a aminoacizilor o constituie posibilitatea lor de a reacționa intermolecular prin intermediul celor două grupări cu caractere chimice opuse.





Se formează un tip special de amide substituite la azot, denumite *peptide*. Acestea pot fi simple sau mixte, după cum la formarea lor participă un singur tip de aminoacid sau mai multe. De exemplu, din glicină se obține glicilglicina, o dipeptidă simplă.

$$H_2N-CH_2-COOH + H_2N-CH_2-COOH \xrightarrow[-H_2O]{}$$
$$\rightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$$
glicil-glicina

Reacționînd cu încă o moleculă de glicină, dipeptida se poate transforma în tripeptidă, apoi în tetrapeptidă, respectiv polipeptidă.

Dacă la reacție participă doi aminoacizi diferiți se obțin alături de cele două dipeptide simple și două dipeptide mixte; de exemplu dintr-o moleculă de glicină și una de alanină rezultă alături de glicil-glicină și alanil-alanină:

$$H_2N-CH_2-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$
glicil-alanină

$$H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$$
alanil-glicină

În primul caz reacția s-a desfășurat la carboxilul glicinei, în al doilea caz cu cel al alaninei. Dacă reacția continuă, se obține un lanț polipeptidic în care cele două tipuri de molecule (alanină și glicină) pot să adopte o succesiune oarecare.

Peptidele sînt produși de hidroliză parțială a proteinelor naturale și servesc la descifrarea structurii acestora. Ele apar și în organismele vii unde îndeplinesc anumite funcții vitale.

## 5.3. PROTEINE

5.3.1. **Definiție.** Proteinele sînt produși macromoleculari naturali de tip poliamidic rezultați din policondensarea α-amino-acizilor.

Alături de alte componente, (apă, săruri, glucide, lipide etc.) proteinele sînt constituenții fundamentali ai materiei vii.

5.3.2. **Compoziția proteinelor.** Sub aspectul compoziției elementare proteinele sînt compuși organici care conțin toate elementele organogene: C, H, O, N, S, P, halogeni, unele metale. Compoziția procentuală pe elemente a proteinelor variază în limite restrînse:

| | |
|---|---|
| C = 51—56% | N = 15,5—18,5% |
| H = 6,5—7,5% | S = 0,5—2% |
| O = 20—23% | P = 0,1—1% |

Din acest motiv datele analizei elementare sînt cu totul insuficiente pentru caracterizarea proteinelor.

Prin hidroliză totală, acidă, bazică sau enzimatică proteinele sînt transformate într-un amestec de α-aminoacizi (obișnuit se folosește hidroliza acidă prin fierberea proteinei cu un amestec de acid formic și acid clorhidric). În produsele de hidroliză totală ale proteinelor s-au identificat circa 20 de α-aminoacizi prezenți în mod constant; mai rar sau chiar foarte rar din hidrolizatele anumitor proteine s-au mai identificat încă 30—40 de aminoacizi de diferite tipuri. Din mediile de hidroliză aminoacizii sînt separați individual, cel mai bine prin metoda cromatografică.



Cercetarea diverselor proteine a arătat că răspîndirea diferiților α-aminoacizi este foarte variată și că nu există proteină alcătuită numai dintr-un singur aminoacid. În fapt, în compoziția proteinelor, animale sau vegetale, se găsesc toți cei circa 20 de α-aminoacizi dar în cele mai variate proporții.

5.3.3. **Clasificare.** Complexitatea structurală și de compoziție a proteinelor a făcut ca încercarea de a le clasifica să întîmpine serioase dificultăți. Adoptîndu-se simultan mai multe criterii, ca: solubilitate, structură, comportare chimică etc., proteinele au fost clasificate astfel:

PROTEINE
- Insolubile — Fibroase
- Solubile
  - Globulare
  - Proteide (heteroproteine)

*Proteinele fibroase* sau scleroproteinele au structură fibrilară și sînt insolubile în apă sau în soluții de electroliți; nu sînt hidrolizate enzimatic (cu excepția colagenului). Cele mai importante proteine fibroase sînt: keratina (din lînă, păr, pene, unghii, coarne, copite etc.), colagenul (componenta de bază a pielii) și fibrina (din fibrele de mătase).

*Proteinele globulare* sînt cele mai răspîndite în natură; ele sînt solubile în apă sau în soluții de electroliți și au structură globulară. Cele mai importante sînt hemoglobina (proteina roșie din sînge), albuminele (proteine din albușul de ou), globulinele (proteine din plasma sanguină), gluteinele (proteinele din cereale).

*Proteide* sau *heteroproteine* sînt numite proteinele care în afară de lanțurile macromoleculare proteinice conțin și alte grupări de natură neproteinică, denumite *grupe prostetice.*

După natura grupelor prostetice, proteidele sînt de mai multe feluri:

— *fosfoproteide*, care conțin resturi de acid fosforic legat în formă esterică la grupări hidroxil, de exemplu caseina din lapte;

— *lipoproteide*, care conțin ca grupă prostetică resturi de gliceride;

— *glicoproteide*, care au grupa prostetică alcătuită dintr-un rest de zaharidă;

— *metaloproteide*, în compoziția cărora intră și atomi de metal, de exemplu hemocianinele sau pigmenții respiratori sînt proteine cu cupru;

— *nucleoproteide*, rezultate din legarea unei proteine de un acid nucleic (compus macromolecular, alcătuit din acid fosforic, o monozaharidă și o combinație heterociclică cu azot). Nucleoproteidele au rolul fundamental în alcătuirea, dezvoltarea și diviziunea celulei vii, animale sau vegetale.

5.3.4. **Proprietăți chimice.** Principala proprietate a proteinelor este *hidroliza*, în urma căreia se obțin amestecuri de α-aminoacizi. Această proprietate stă la baza studierii structurii proteinelor și are o importanță fundamentală pentru alimentația și dezvoltarea organismelor animale.

Supuse acțiunii unor agenți fizici (căldură, radiații, ultrasunete) etc., sau acțiunii unor agenți chimici (acizi sau baze tari, electroliți etc.) proteinele suferă fenomenul de *denaturare*. Acesta reprezintă o modificare ireversibilă a structurii lanțurilor macromoleculare, de exemplu schimbarea conformației naturale prin ruperea legăturilor de hidrogen dintre lanțuri. Proteina ajunsă într-o astfel de stare nu-și mai poate reface structura și deci nici proprietățile biochimice inițiale.

Un exemplu foarte cunoscut de denaturare a unei proteine îl constituie coagularea albușului de ou la încălzire.

5.3.5. **Proteinele în alimentație.** În hrana oamenilor, proteinele au un rol fundamental. Principalele surse de proteine în alimentația umană sînt: carne (conținut de proteine 20—25%), ouă (12%), lapte (3%), făină (11—14%), porumb (8%), orez (8—10%), fasole soia (36%), ciuperci (30%) etc. O alimentație echilibrată va face deci apel la toate aceste surse de proteine pentru că nici una dintre ele nu conține singură, toți aminoacizii esențiali.

**ACTIVITĂȚI EXPERIMENTALE**

*Prepararea soluției de proteină* se face în felul următor: albușul unui ou de găină este amestecat într-un pahar cu 100 ml apă distilată. Soluția ușor tulbure se filtrează printr-o bucată de pînză curată. Filtratul obținut va servi pentru experiențele ce se vor face în continuare.

**Hidroliza proteinelor**

Într-o eprubetă se pun 2—3 ml soluție de proteină peste care se adaugă 5 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 30%. Se fierbe amestecul 2—3 minute. Din soluție se degajă amoniac, ușor de identificat prin mirosul său. În soluția fierbinte se adaugă 1 ml soluție apoasă de acetat de plumb 10%. Dacă proteina conține sulf se formează sulfură de plumb, care colorează soluția în brun-negru.

**Denaturarea proteinelor**

Într-o eprubetă se încălzesc 5 ml soluție de proteină. În scurt timp soluția se tulbură și precipită proteina denaturată (coagulată).

Într-o eprubetă se introduc 5 ml soluție de proteină peste care se picură 1 ml acid clorhidric concentrat. Soluția se tulbură și precipită proteina denaturată.

5.3.6. **Reacții de identificare a proteinelor.** Majoritatea reacțiilor folosite în acest scop sînt reacții de culoare, mai mult sau mai puțin caracteristice.

— *Reacția biuretului* este pozitivă dacă la tratarea unei soluții alcaline a unei substanțe (presupusă a fi proteină), cu sulfat de cupru se formează o colorație violetă sau albastru-violacee. Culoarea se datorește formării combinațiilor complexe dintre aminoacizii proteinei și ionii $Cu^{2+}$.

— *Reacția xantoproteică* a proteinelor are loc la tratarea unei proteine cu acid azotic concentrat; apare o colorație galbenă, datorită formării unor nitroderivați.



**ACTIVITĂȚI EXPERIMENTALE**

**Reacția biuretului**

Într-o eprubetă se pun 5—6 ml soluție de proteină preparată ca la experiențele anterioare; se adaugă 5 ml soluție de hidroxid de sodiu 40% și se fierbe. Precipită proteina denaturată care după 5—6 minute de fierbere se dizolvă complet, iar soluția se limpezește. Se adaugă 1 ml soluție saturată de sulfat de cupru. Apare imediat o colorație violetă caracteristică.

**Reacția xantoproteică**

Într-o eprubetă ce conține 3 ml soluție de proteină se picură 1 ml acid azotic concentrat; se formează o tulbureală sau chiar un precipitat alb. Se încălzește la fierbere 1—2 minute; soluția se colorează în galben intens. Se răcește amestecul și se picură 3—4 ml soluție de hidroxid de sodiu 20%. Soluția se colorează în portocaliu intens.

## 5.4. ZAHARIDE

Zaharidele constituie un grup numeros de compuși organici foarte răspîndiți în natură. Ele apar în plante, ca produși ai fotosintezei, unde îndeplinesc două roluri fundamentale: rezervă de hrană și schelet mecanic de susținere a plantei. Din punct de vedere chimic zaharidele sînt combinații polihidroxi carbonilice. În compoziția zaharidelor apare carbonul, hidrogenul și oxigenul, ultimele două în proporția în care apar în compoziția apei; din acest motiv zaharidele au fost mult timp denumite hidrați de carbon, termen care sugera ideea că zaharidele ar fi simple combinații ale carbonului cu apa, ceea ce evident este fals.

Zaharidele sînt denumite, în special în domeniul biochimic, *glucide* de la gustul dulce pe care multe dintre ele îl au.

Se cunosc trei categorii de zaharide: monozaharide, oligozaharide și polizaharide, produșii din ultimele două categorii fiind alcătuiți dintr-un număr variabil de molecule de monozaharide, unite între ele.

### A. MONOZAHARIDE

5.4.1. **Definiție.** Monozaharidele sînt compuși organici cu funcțiuni mixte: ele conțin în moleculă o grupare carbonil (aldehidă sau cetonă), una sau mai multe grupări alcool secundar și una, sau două grupări alcool primar.

5.4.2. **Clasificare.** Monozaharidele, numite uneori și oze, se pot clasifica:
— după natura grupării carbonil în *aldoze* și *cetoze*,
— după numărul atomilor de carbon din moleculă în *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze* etc.

Denumirea monozaharidelor nu se face după o regulă științifică, cu excepția termenului care indică tipul grupării carbonil și numărul atomilor de carbon, de exemplu aldohexoze, cetopentoze etc. Această terminologie precizează doar tipul monozaharidei în cauză, nu și numele său individual. În acest scop sînt folosite nume neștiințifice, atribuite de diferiți cercetători în decursul timpului, ca: arabinoză, riboză, glucoză, fructoză, manoză, galactoză etc.

5.4.3. **Structură.** Stabilirea structurii monozaharidelor a constituit una din problemele de mare interes teoretic din chimia organică și ea continuă și astăzi să preocupe un număr însemnat de cercetători.

Două din cele mai răspîndite monozaharide, glucoza și fructoza, au fost studiate cu precădere și au condus la următoarele constatări:

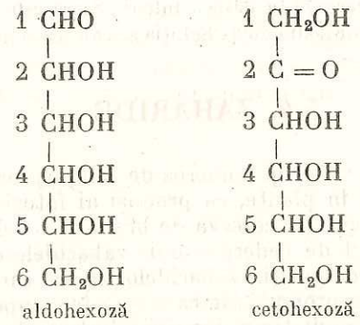
— au compoziția $C_6H_{12}O_6$ ;

— glucoza are funcțiunea carbonil de tip aldehidic, fiind deci o aldohexoză;

— fructoza are funcțiunea carbonil de tip cetonic și este deci o cetohexoză;

— în molecula glucozei există o singură grupare alcool primar în timp ce fructoza prezintă două asemenea grupări.

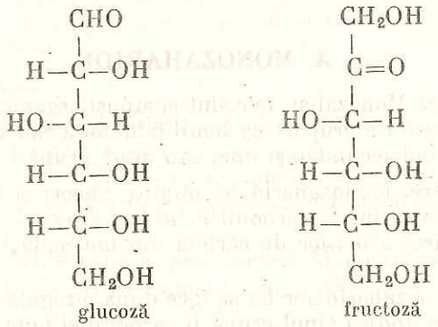
Din aceste considerente, pentru cele două hexoze se pot scrie următoarele formule:




aldohexoză — cetohexoză

Formula restrînsă: $C_6H_{12}O_6$ este însă aceeași pentru toate cele 16 aldohexoze izomere, respectiv pentru toate cele 8 cetohexoze izomere din care glucoza, ca și fructoza, constituie cîte un termen.

Procedîndu-se la diferite degradări controlate a celor două monozaharide și la analogii cu termeni mai simpli dar înrudiți, s-au stabilit pentru cele două hexoze următoarele formule structurale:

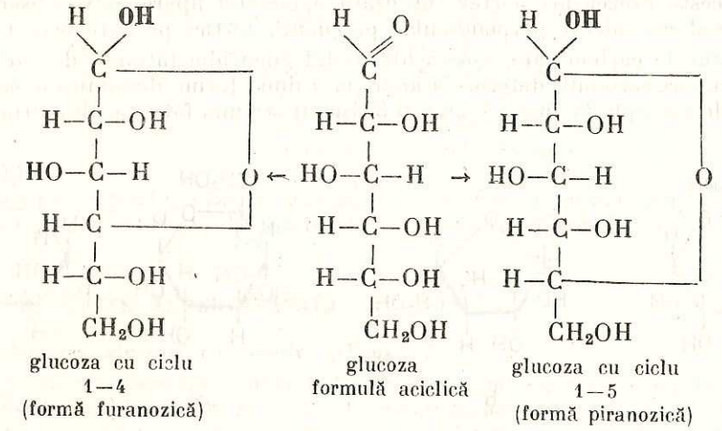



glucoză — fructoză

Asemenea formulări reprezintă mulțumitor structura celor două molecule dar nu explică o serie de proprietăți chimice constatate experimental, ca de exemplu: absența, în unele cazuri, a reacțiilor specifice grupării carbonil, prezența, în anumite condiții, a unei grupări hidroxil cu reactivitate mult mărită față de a celorlalte etc. Pentru a rezolva asemenea neconcordanțe între formula de structură și proprietățile celor două hexoze, s-a admis că acestea pot adopta o structură ciclică. Ea rezultă din interacția grupării carbonilice a hexozei cu una din grupările sale hidroxil; în cazul glucozei la ciclizare pot

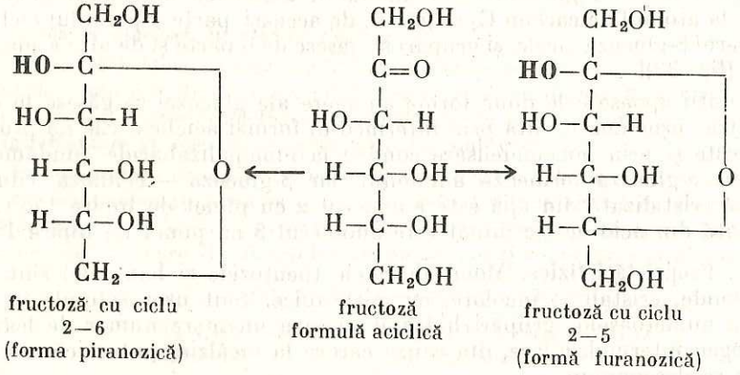


participa grupările hidroxil din poziția 4 sau 5, iar la fructoză grupările din poziția 5 sau 6.




glucoza cu ciclu 1—4 (formă furanozică) — glucoza formulă aciclică — glucoza cu ciclu 1—5 (formă piranozică)

În mod asemănător se pot scrie și pentru fructoză cele două structuri ciclice.




fructoză cu ciclu 2—6 (forma piranozică) — fructoză formulă aciclică — fructoză cu ciclu 2—5 (formă furanozică)

În aceste ciclizări rezultă cicluri de cinci sau șase atomi din care unul de oxigen (heterocicluri cu oxigen), glucozei fiindu-i caracteristic ciclul de șase atomi, iar fructozei cel de cinci atomi.

În formulările ciclice se observă că gruparea carbonil a fost modificată, ceea ce concordă cu absența reacțiilor sale specifice; de asemenea, ca urmare a ciclizării la atomul de carbon carbonilic apare o nouă grupare hidroxil, cu proprietăți privilegiate, numită *hidroxil glicozidic* (marcat în formulările de mai sus cu litere groase).

Totuși, formulările ciclice atribuie oxigenului prin care se închide ciclul legături ciclice anormal de lungi și deci incorecte. De aceea s-a recurs la reprezentarea ciclului sub forma unui hexagon regulat pentru glucoză (pentagon pentru fructoză), plan, cu substituenții atomilor de carbon dispuși de o parte

și de alta a acestuia. Au fost astfel elaborate formulele de perspectivă ale zaharidelor, care pentru glucoză și fructoză sînt prezentate în figura 32.

În aceste prezentări partea îngroșată a ciclului apare către observator, ciclul fiind considerat perpendicular pe planul hîrtiei pe care este figurat.

Atomul de carbon care poartă hidroxilul glicozidic (atomul de carbon al fostei grupări carbonil) determină apariția a două forme denumite *anomere* și notate, de exemplu la glucoză, cu α și β. Ele diferă una față de alta prin poziția grupării hidroxil glicozidic: în anomerul α-glucoză hidroxilul glicozidic și cel de la atomul de carbon $C_4$ se găsesc de aceeași parte a planului ciclului; în anomerul β-glucoză aceleași grupări se găsesc de o parte și de alta a planului ciclului (fig. 33).

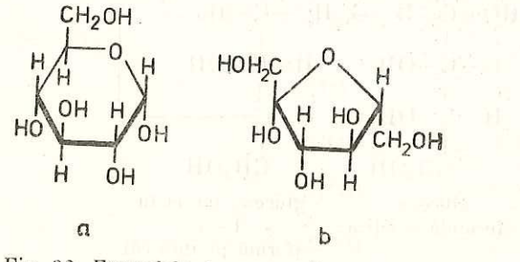



Fig. 32. Formulele de perspectivă ale glucozei *(a)* și fructozei *(b)*.

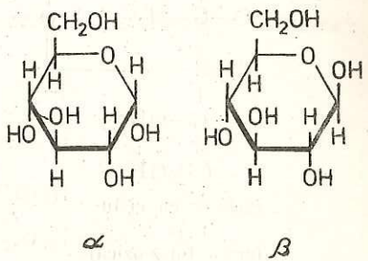


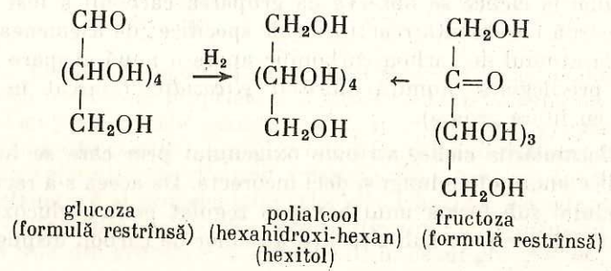

Fig. 33. Formulele de perspectivă ale α- și β-glucozei.

În soluții apoase cele două forme anomere ale glucozei se găsesc în echilibru și trec ușor una în alta prin intermediul formei aciclice. Ele au proprietăți diferite și prin policondensare conduc la două polizaharide fundamental deosebite: α-glucoza formează amidonul, iar β-glucoza — celuloza. Glucoza obișnuită cristalizată din apă este anomerul α cu punct de topire 146°C, iar cristalizată din acid acetic diluat este anomerul β cu punct de topire 150°C.

5.4.4. **Proprietăți fizice.** Monozaharidele (pentozele și hexozele) sînt substanțe solide, cristaline, incolore, cu gust dulce. Sînt ușor solubile în apă. Prezența numeroaselor grupări hidroxil creează un mare număr de legături de hidrogen intermoleculare, din cauza cărora la încălzire puternică monozaharidele se descompun.

5.4.5. **Proprietăți chimice.** Grupările funcționale din monozaharide prezintă, în mod obișnuit, reacțiile lor normale.

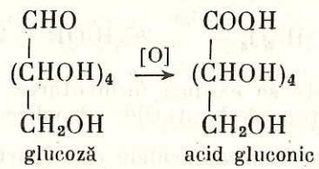
— *Reducerea* grupării carbonil conduce la polialcoolii corespunzători:




glucoza (formulă restrînsă) — polialcool (hexahidroxi-hexan) (hexitol) — fructoza (formulă restrînsă)



— *Oxidarea blîndă* a grupării carbonil transformă aldozele în acizi polihidroxilici sau acizi aldonici:




glucoză — acid gluconic

Oxidarea poate fi făcută cu apă de brom sau cu săruri complexe ale unor metale grele, de exemplu soluția Fehling sau reactivul Tollens.

## ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Oxidarea glucozei cu reactiv Tollens**

Reactivul Tollens este soluția de hidroxid de argint amoniacal. Prepararea ei a fost descrisă la experiențele de la capitolul derivați carbonilici (vezi 3.4.6.).

Într-o eprubetă curată se amestecă 2 ml reactiv Tollens cu 2 ml soluție apoasă de glucoză 20—25% și se încălzește 2—3 minute în apă caldă (60—80°C). Dacă pereții eprubetei au fost curați, argintul metalic care se separă prin oxidarea glucozei se depune pe ei sub formă de oglindă strălucitoare; în caz contrar se depune un precipitat negru.

**Oxidarea glucozei cu reactiv Fehling**

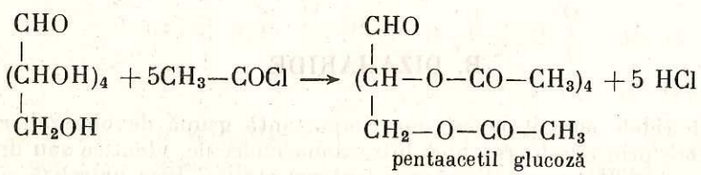
Reactivul Fehling necesar acestei experiențe se prepară astfel: se dizolvă 7 g de sulfat de cupru cristalizat în 100 ml apă (soluția *a*); se dizolvă 35 g tartrat dublu de sodiu și potasiu (sarea Seignette) și 26 g hidroxid de potasiu în 100 ml apă (soluția *b*). La întrebuințare se amestecă volume egale din ambele soluții.

Într-o eprubetă curată se introduc 2—3 ml reactiv Fehling și se încălzește pînă la fierbere; continuînd fierberea se picură în eprubetă soluție apoasă de glucoză 20—25% pînă la dispariția completă a coloratiei albastre a amestecului și separarea unui precipitat roșu de oxid de cupru (I). Reacțiile care au loc pot fi redate prin următoarele ecuații:

$$CuSO_4 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2 + K_2SO_4$$

$$\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + 2Cu(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{acid gluconic}}{C_6H_{12}O_7} + Cu_2O + 2H_2O$$

— *Esterificarea* grupărilor hidroxil din monozaharide conduce la esterii corespunzători; de exemplu prin tratarea glucozei sau fructozei cu clorură de acetil sau cu anhidridă acetică se obține esterul pentaacetilat respectiv.




pentaacetil glucoză

*Fermentarea monozaharidelor* reprezintă o comportare relativ generală a acestor compuși. Procesul se desfășoară sub acțiunea enzimelor și are caracter specific; în cazul monozaharidelor are loc transformarea lor în alcooli (fermen-

tația alcoolică). Prin fermentarea glucozei în prezența unor enzime din drojdia de bere, se obține alcool etilic:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzime}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Prin această proprietate se explică fermentarea sucurilor dulci de diferite fructe și plante și obținerea băuturilor alcoolice naturale.

5.4.6. **Reprezentanți.** Monozaharidele sînt foarte răspîndite în lumea vegetală unde apar libere sau legate de alți compuși naturali (de exemplu glicoproteidele). Dintre diferitele monozaharide un loc deosebit, ca răspîndire și importanță, îl ocupă glucoza și fructoza.

*Glucoza* apare în fructele dulci, în mierea de albine, sînge etc. Face parte din molecula unor oligozaharide și a celor mai importante polizaharide. Industrial, glucoza se prepară prin hidroliza acidă a amidonului la presiune:

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow{HCl} n\,\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6}$$

Glucoza este o substanță solidă (punct de topire 146° C), cristalizată, solubilă în apă, cu gust dulce.

Avînd funcțiunea carbonil de tip aldehidic, glucoza prezintă proprietăți reducătoare; de asemenea participă la toate reacțiile chimice caracteristice monozaharidelor.

Prin participarea sa la diferite procese fiziologice din organismul animal, glucoza constituie sursa de energie a acestor organisme. Este folosită în industria alimentară și în medicină sub trei forme: sirop de glucoză de concentrație 32—40%, glucoză tehnică cu puritate 65—70% și glucoză cristalizată cu puritate peste 99%. Are 75% din puterea de îndulcire a fructozei, considerată ca unitate.

*Fructoza* se găsește liberă în natură, alături de glucoză, în fructele dulci, în mierea de albine și în unele legume ca tomate, morcovi etc. În combinație cu glucoza este răspîndită ca zaharoză și participă la formarea unor polizaharide. Se prepară alături de glucoză, prin hidroliza zaharozei.

Este o substanță solidă, cristalină, se topește la 105°C cu descompunere; se dizolvă ușor în apă și în alcool metilic. Este cea mai dulce monozaharidă (puterea sa de îndulcire este considerată ca unitate pentru compararea gustului altor monozaharide).

Fructoza nu prezintă caracter reducător, dar participă la celelalte reacții chimice ale monozaharidelor. Este folosită în industria alimentară.

## B. DIZAHARIDE

Dizaharidele constituie cea mai importantă grupă de oligozaharide; ele iau naștere prin eliminarea apei între două molecule, identice sau deosebite, de monozaharidă cu stabilirea unei legături eterice. Prin hidroliză acidă sau enzimatică, dizaharidele formează două molecule de monozaharidă.

Dintre diferitele dizaharide o importanță cu totul deosebită o prezintă zaharoza sau zahărul obișnuit.



5.4.7. **Zaharoza.** Este dizaharida cea mai răspîndită în natură; ea se găsește liberă în tulpina trestiei de zahăr, în rădăcina sfeclei-de-zahăr, în morcovi, în pepeni, în foile și cocenii de porumb, în seva unor arbori și în nectarul florilor. Era cunoscută și folosită încă din antichitate sub denumirea de „miere nefăcută de albine", ca sirop rezultat la presarea tulpinilor de trestie de zahăr.

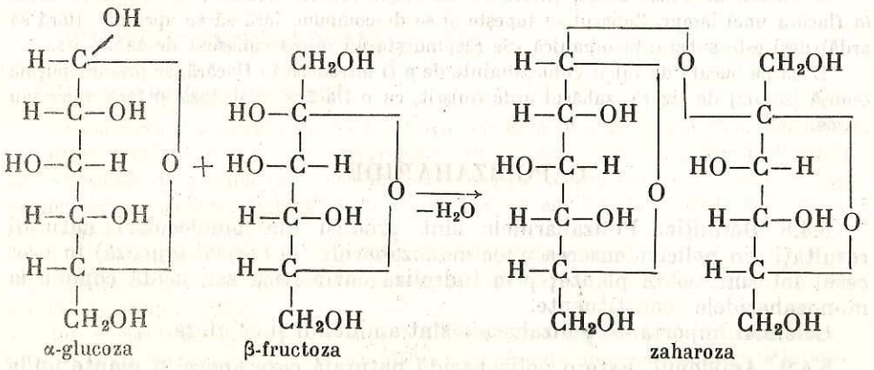
În prezent zaharoza se extrage, la scară industrială, din sucul trestiei de zahăr al cărui conținut în zahăr este de circa 18%, sau din sfecla-de-zahăr care conține 8—10% zahăr.

Extracția zaharozei din sfeclă se face pe principiul difuziei. Sfecla de zahăr se spală, se toacă mărunt (sub formă de tăiței) și se tratează cu apă caldă. Zaharoza din celula vegetală difuzează în apă formînd o soluție diluată de zahăr. Aceasta este purificată, concentrată prin evaporare și supusă cristalizării. Se obține zahărul brut și un lichid de culoare brun închis numit melasă. Datorită conținutului său ridicat de zahăr, 45—50%, (care nu mai cristalizează din cauza prezenței altor componente) melasa este folosită în amestec cu nutreturi ca hrană pentru animale sau ca materie primă pentru fabricarea alcoolului etilic. Zahărul brut obținut este supus rafinării prin cristalizare din apă cu cărbune. La noi în țară zaharoza se obține numai din sfeclă în unitățile industriale din: Arad, Bod, Bucecea, Giurgiu, Roman, Sascut etc.

Structura zaharozei rezultă din următoarele date experimentale:

— compoziția zaharozei $C_{12}H_{22}O_{11}$;
— prin hidroliză formează α-glucoză și β-fructoză în proporție egală;
— prin eterificarea cu sulfat de metil formează un eter octometilic;
— toate grupările hidroxil libere au reactivitate normală;
— nu are proprietăți reducătoare.

Aceste constatări conduc la concluzia că zaharoza este o dizaharidă alcătuită din glucoză și fructoză; în molecula sa apar opt grupări hidroxil de tip obișnuit libere și lipsesc ambele grupări hidroxil glicozidic. Zaharoza conține deci o legătură dicarbonilică între cele două molecule de monozaharid; pentru ca această legătură să se poată forma (eliminarea apei între cele două grupări hidroxil glicozidic) trebuie ca cele două monozaharide să adopte structură ciclică. Zaharoza va avea deci următoarea structură:




O formulare mai corectă a structurii zaharozei, în care atomii de oxigen au valențele de lungimi normale și care redă mai bine legătura dicarbonilică între cele două monozaharide este formula de perspectivă (fig. 34).

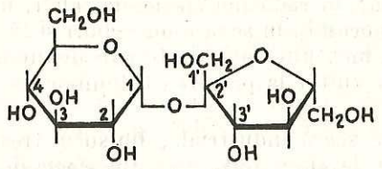


Fig. 34. Formula de perspectivă a structurii zaharozei.

Zaharoza este o substanță solidă, cristalizată, solubilă în apă, cu gust dulce. Se topește la 185°C; încălzită peste această temperatură formează un lichid galben-brun care prin răcire dă o masă solidă amorfă numită caramel. Dacă încălzirea este mai avansată au loc procese de deshidratare internă și zaharoza se carbonizează.

Prin hidroliză acidă sau enzimatică zaharoza formează un amestec echimolecular de glucoză și fructoză, numit zahăr invertit.

Zaharoza este folosită exclusiv în alimentație, fiind total asimilabilă de organismul uman, constituind un important aport energetic (oxidarea biochimică a unui gram de zaharoză produce 42 calorii).

Necesarul zilnic de zaharide în alimentația normală se asigură în hrană nu numai din zahărul propriu-zis, ci și din alte resurse: din pîine și din diferite alte preparate similare, din fructe, legume etc.

Depășirea consumului rațional de zaharide, duce la apariția unor boli grave, cum sînt: diabetul, hipertensiunea arterială, obezitatea etc.

### ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Carbonizarea zaharozei**

Se încălzesc într-o capsulă de porțelan 2—3 g de zahăr tos; cînd toată masa de cristale s-a topit se oprește încălzirea și se lasă lichidul format să se răcească. Rezultă, după răcire, o masă solidă, amorfă, dură și cu aspect sticlos, de culoare galben-brun de caramel. Produsul este foarte aderent la pereții capsulei și se îndepărtează numai prin spălare cu apă fierbinte.

O bucată de zahăr cubic, ținută cu un clește pentru creuzete, se introduce direct în flacăra unei lămpi. Zahărul se topește și se descompune fără să se aprindă (fără să ardă) deși este substanță organică. Se răspîndește un miros cunoscut de zahăr ars.

Dacă pe bucata de zahăr cubic, înainte de a fi introdusă în flacără, se presară puțină cenușă (scrum) de țigară, zahărul arde liniștit, cu o flacără luminoasă și fără fum sau miros.

## C. POLIZAHARIDE

5.4.8. **Definiție.** Polizaharidele sînt produși macromoleculari naturali rezultați din policondensarea unor monozaharide (în special glucoză) în procesul fotosintezei în plante; prin hidroliză enzimatică sau acidă conduc la monozaharidele constituente.

Cele mai importante polizaharide sînt amidonul și celuloza.

5.4.9. **Amidonul.** Este o polizaharidă naturală care apare în plante unde constituie rezerva de hrană. Din frunze, unde este sintetizat în urma unor procese fotochimice complexe, amidonul trece în rădăcini (morcovi), în tuberculi (cartofi), în tulpini (unii palmieri) sau în semințe (cereale). Cantitatea



de amidon diferă de la o plantă la alta în limite largi: orezul, planta cea mai bogată în amidon, conține 75—77%, grîul 64—65%, iar cartofii 18—22% față de substanța uscată.

Extragerea amidonului se face din materii prime vegetale de tipul cerealelor (grîu, porumb, orez) sau din cartofi folosind ca agent de extracție apa rece. După extragere este purificat și uscat.

Structura amidonului este complexă, el fiind un amestec de două componente distincte: amiloză și amilopectină.

Amiloza reprezintă circa 20% din masa amidonului și constituie o polizaharidă cu formula $(-C_6H_{10}O_5-)_n$ în care $n$ variază de la 600 la 1200. Macromolecula amilozei are structură filiformă elicoidală și este alcătuită din resturi de α-glucoză legate în pozițiile 1—4. Este solubilă în apă caldă și precipită ca o pulbere albă la răcire. Cu iodul dă o coloratie albastră persistentă din care cauză este folosită în chimia analitică, la determinări cantitative (iodometrie) ca indicator (după o parțială degradare, adică scădere a lui $n$) sub denumirea de amidon solubil.

Amilopectina reprezintă circa 80% din masa amidonului și este tot o polizaharidă de tipul $(-C_6H_{10}O_5-)_n$ dar în care $n$ are valori foarte mari, 6000—36000. Macromoleculele amilopectinei au structură ramificată și sînt alcătuite din resturi de α-glucoză unite în pozițiile 1—4 și 1—6. Este insolubilă în apă caldă, putînd fi ușor separată de amiloză.

Amidonul este o pulbere albă, cu aspect de granule caracteristice, ca mărime și formă, pentru fiecare plantă. Cele două componente ale amidonului se găsesc repartizate în aceste granule, oarecum distinct: amiloza formează miezul granulei, iar amilopectina învelișul acesteia. Amidonul nu este solubil în apă rece: încălzit în apă la 50—60°C formează o suspensie vîscoasă, lipicioasă, care prin răcire devine un gel translucid, numit cocă, format din amilopectină insolubilă în apă caldă.

Prin hidroliză acidă sau enzimatică amidonul poate fi transformat total în α-glucoză; intermediar se pot obține diferiți produși de degradare parțială denumiți *dextrine*, care sînt solubili în apă și au proprietăți adezive.

Amidonul, sub formă de cocă coaptă sau fiartă, constituie hrana de bază a speciei umane. În mod direct, la nivel industrial amidonul este folosit la obținerea glucozei, a alcoolului etilic, a dextrinelor, în industria textilă ca apret etc.

### ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

**Hidroliza totală a amidonului**

Se amestecă 1 g amidon cu 5—6 ml apă; se agită bine și se lasă să se depună. Se decantează lichidul de deasupra și se repetă operația de două-trei ori. După ultima spălare suspensia de amidon este turnată într-un pahar ce conține 50 ml apă care fierbe. Se formează o soluție coloidală aproape limpede de amidon. Cu această soluție se fac experiențele în continuare.

Într-o eprubetă curată se tratează 5 ml soluție de amidon cu 2 ml reactiv Tollens și se încălzește ușor (50—60°C) într-o baie de apă. Indiferent de durata încălzirii nu apare oglinda de argint.

Într-o eprubetă curată se introduc 5 ml soluție de amidon și 5—6 picături de acid sulfuric 20%. Se fierbe conținutul eprubetei 3—5 minute după care se răcește la temperatura camerei. În lichidul răcit se adaugă 2 ml reactiv Tollens și se încălzește într-o baie de apă. În scurt timp apare pe pereții eprubetei o oglindă de argint mai mult sau mai puțin strălucitoare, datorată glucozei ce a rezultat la hidroliza acidă a amidonului.

**Reacţia amidonului cu iodul**

Se prepară o soluţie de iod prin dizolvarea a 2 g iod şi 5 g iodură de potasiu în 100 ml apă.

Într-o eprubetă se introduc 2—3 ml soluţie de amidon peste care se adaugă o picătură de soluţie de iod. Se obţine o coloraţie albastră persistentă caracteristică. La încălzirea amestecului culoarea albastră dispare, dar la răcire apare din nou.

5.4.10. **Glicogenul.** Este o polizaharidă naturală, cu rol de rezervă energetică a mamiferelor, localizată în special în ficat, mai rar în alte ţesuturi. Prin hidroliză chimică sau enzimatică formează α-glucoză. Are formula moleculară $(-C_6H_{10}O_5-)_n$ în care $n$ are o valoare de ordinul 3000—6000. Structura sa este asemănătoare cu a amilopectinei dar cu macromolecule mult mai ramificate. Această asemănare de structură a făcut ca glicogenul să fie numit şi amidon animal.

Glicogenul este sintetizat la nivelul celulei hepatice din glucoză; cînd organismul manifestă carenţe în glucoză, tot celula hepatică provoacă reversul procesului de sinteză şi anume, hidrolizează glicogenul la glucoză.

5.4.11. **Celuloza.** Este polizaharida cea mai răspîndită în natură. Ea corespunde formulei $(C_6H_{10}O_5)_n$, în care $n$ are valori cuprinse între 700—800 şi 2500—3000. Împreună cu lignina şi alte substanţe necelulozice, ea formează pereţii celulelor vegetale şi dă plantei rezistenţă mecanică şi elasticitate.

Formarea celulozei în plante este rezultatul unui proces de biosinteză fotochimică. Procentual celuloza din plante variază în limite foarte largi: 7—10% pentru unele plante leguminoase, 40—45% în paiele de cereale sau stuf, 50—60% în masa lemnoasă a diferitelor specii de arbori, pînă la 85—99% în plantele textile (bumbac, in, cînepă etc.).

Celuloza se obţine în principal din bumbac, lemn, stuf şi paie.

Cea mai pură varietate de celuloză se obţine din bumbac prin egrenarea (îndepărtarea seminţelor) şi apoi spălarea vatei din capsulele plantei de bumbac. Această varietate este folosită aproape exclusiv în scopuri textile.

O celuloză mai puţin pură se obţine din lemn, stuf sau paie. În acestea celuloza este amestecată cu diferiţi componenţi necelulozici, numiţi incruste (lignină, oligozaharide, ceruri, răşini etc.), care trebuie îndepărtaţi. Separarea se face cu ajutorul unor reactivi acizi sau bazici care dizolvă incrustele, eliberînd cea mai mare parte a materialului celulozic util. Printre reactivii folosiţi, cel mai întrebuinţat este bisulfitul de calciu, $Ca(HSO_3)_2$, (în procedeul bisulfitic) sau amestecul de sulfat de sodiu şi hidroxid de sodiu (în procedeul sulfat). Celuloza rezultată este supusă albirii şi serveşte la fabricarea hîrtiei sau la chimizare; în ţara noastră producţia de celuloză se realizează în numeroase unităţi industriale, majoritatea noi.

Celuloza este o substanţă solidă, amorfă, de culoare albă, insolubilă în apă sau în solvenţi organici, solubilă în hidroxid tetraaminocupric, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (reactiv Schweizer). La încălzire se carbonizează fără să se topească. Nu are gustul dulce caracteristic zaharidelor.

Prin hidroliză enzimatică celuloza formează β-glucoză; celuloza prezintă un slab caracter reducător. Aceste constatări au dus la concluzia că lanţul macromolecular de celuloză este format dintr-un mare număr de resturi de β-glucoză legate între ele prin legături monocarbonilice în poziţiile 1-4 (gruparea hidroxil glicozidic de la $C_1$ al unui rest glucozic cu gruparea hidroxil de la $C_4$ al restului următor). Rezultă astfel o structură filiformă a lanţului



macromolecular celulozic. Numeroasele grupări hidroxil existente de-a lungul lanţului, în resturile glucozice, formează între ele un număr uriaş de legături de hidrogen; acestea împachetează foarte strîns lanţurile macromoleculare şi conferă celulozei structură macroscopică de fir.

Din modul în care celuloza reacţionează cu diferiţi reactivi s-a dedus că în macromolecula sa fiecare rest de glucoză prezintă trei grupări hidroxil capabile să reacţioneze chimic. Evidenţiind aceste trei grupări funcţionale se poate scrie pentru celuloză o formulă de tipul:

$$-\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right)_n-$$

Grupările hidroxil din celuloză au reactivitate normală şi participă la reacţiile specifice lor: formarea de eteri, de esteri, de alcoolaţi etc. După numărul grupărilor hidroxil dintr-un rest glucozic, care participă la asemenea reacţii, se obţin produşi cu diferite grade de transformare.

Tratată cu amestec de acid acetic şi anhidridă acetică, celuloza poate forma mono-, di- sau tri-acetatul de celuloză.

$$-\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}O.CO.CH_3\\OH\\OH\end{matrix}\right)_n-$$

monoacetat de celuloză

$$-\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}O.CO.CH_3\\O-CO-CH_3\\OH\end{matrix}\right)_n-$$

diacetat de celuloză

$$-\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}O.CO.CH_3\\O.CO.CH_3\\O.CO.CH_3\end{matrix}\right)_n-$$

triacetat de celuloză

Acetaţii de celuloză sînt folosiţi la fabricarea unor mase plastice şi fibre artificiale.

Prin tratare cu acid azotic în prezenţa acidului sulfuric (amestec nitrant) celuloza formează nitraţii de celuloză cu diferite grade de nitrare:

$$-\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}O-NO_2\\OH\\OH\end{matrix}\right)_n-$$

mononitrat de celuloză

$$-\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}O-NO_2\\O-NO_2\\OH\end{matrix}\right)_n-$$

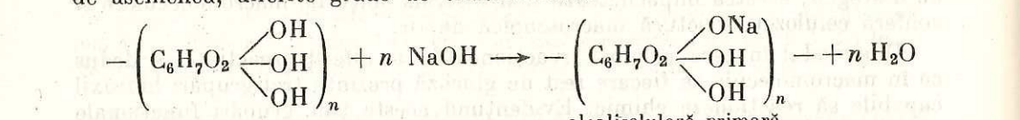
dinitrat de celuloză

$$-\left(C_6H_7O_2\begin{matrix}O-NO_2\\O-NO_2\\O-NO_2\end{matrix}\right)_n-$$

trinitrat de celuloză

Nitraţii de celuloză sînt folosiţi în fabricarea substanţelor de tipul pulberii fără fum şi a nitrolacurilor şi nitroemailurilor (lacuri de acoperire cu uscare rapidă şi luciu puternic).

Prin tratare cu soluții concentrate de hidroxid de sodiu, celuloza formează un produs de tip alcoolat (alcoxid), denumit alcalicelulozǎ, ce poate avea, de asemenea, diferite grade de transformare.

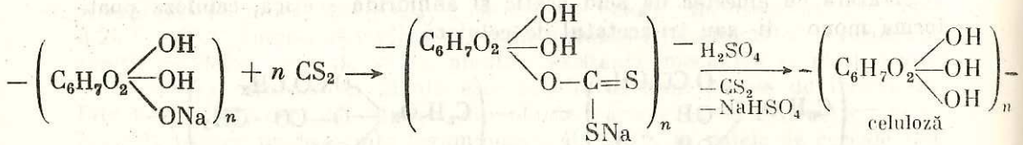


alcalicelulozǎ primarǎ

Asemenea produși sînt obținuți și folosiți direct la fabricarea fibrelor artificiale.

Fibrele de celuloză din bumbac au lungimi de 20—30 mm și de aceea pot fi toarse în fire care apoi se țes. Fibrele celulozei din lemn sînt foarte scurte, 3—5 mm și încercarea de a le toarce nu a condus la nici un rezultat. Prin prelucrarea fizico-chimică a acestora s-au realizat fibrele artificiale, denumite curent *mătase artificială* (au luciu asemănător cu cel al mătăsii naturale). Se cunosc astăzi mai multe procedee de fabricat mătase artificială.

*Procedeul viscoză* se bazează pe reacția ce are loc între alcalicelulozǎ și sulfura de carbon, $CS_2$, prin care se obține xantogenatul de celuloză:



xantogenat de celuloză

Acesta este solubil în soluție de hidroxid de sodiu, formînd o soluție coloidală, vîscoasă, numită *viscoză* (de unde și numele procedeului). Trecută prin orificii foarte fine într-o baie de acid sulfuric diluat (filare umedă) soluția de viscoză se neutralizează, iar xantogenatul se descompune în celuloză și sulfură de carbon. Pe această cale celuloza se regenerează sub forma unui fir continuu, deși provine din fibre foarte scurte de celuloză din lemn. Mătasea viscoză este întrebuințată la fabricarea diferitelor țesături (denumite mătase milaneză) precum și a cordului pentru anvelope.

Dacă soluția de viscoză este filată, printr-o fantă fină în baie de acid sulfuric diluat și glicerină, se obțin folii dintr-un produs larg folosit — *celofanul*.

*Procedeul acetat* realizează mătasea cu același nume, folosind acetatul de celuloză. Soluția acestuia în acetonă este supusă filării la cald (filare uscată). Solventul se evaporă și este recuperat, iar firul de acetat de celuloză coagulează și se întărește. Țesăturile de mătase acetat sînt mai rezistente dar mai puțin higroscopice decît cele din mătase viscoză.

La noi în țară fibrele artificiale se fabrică prin procedeul viscoză la Brăila, Lupeni și Popești-Leordeni.

Celuloza este o materie primă de mare valoare economică și constituie punctul de plecare în fabricarea unor produse importante, dintre care cea de hîrtie ocupă un loc principal.

*Fabricarea hîrtiei* se bazează pe capacitatea de împîslire a fibrelor celulozice. În acest scop fabricile de hîrtie pregătesc așa numita pastă de hîrtie prin măcinarea umedă a fibrelor de celuloză, la care se mai adaugă umplutură minerală, clei și coloranți. Pasta bine omogenizată este întinsă pe mașina de tras hîrtie; aici se formează coala de hîrtie, care se usucă prin presare între valțuri calde. Fabricile de celuloză de la noi din țară sînt, în general, simultan și fabrici de hîrtie.



## ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

### Dizolvarea celulozei

Soluția de hidroxid tetraaminocupric, denumită și reactiv Schweizer sau cuproxam, este cel mai vechi solvent al celulozei (1857). Ea se prepară în felul următor: se dizolvă sulfat de cupru cristalizat în apă pentru a obține o soluție cu concentrația 5%. Se adaugă o soluție de hidroxid de sodiu 20% pentru precipitarea completă a hidroxidului de cupru (II). Precipitatul obținut (de culoare albastru-verzui) se filtrează, se spală de cîteva ori cu apă distilată, se scurge bine și apoi se dizolvă în soluție de hidroxid de amoniu 25% în exces. Se obține o soluție clară de culoare albastru închis. Se conservă timp limitat (2—3 săptămîni).

Într-o eprubetă se pun 10 ml reactiv Schweizer și se adaugă 1 g de material celulozic (vată, tifon, hîrtie de filtru, ață de bumbac etc.). Cu ajutorul unei baghete se cufundă în lichid. În scurt timp (1—2 minute) are loc dizolvarea completă. Din această soluție celuloza se poate regenera (precipita) prin acidulare cu acid acetic 30%. Pe această proprietate s-a întemeiat una din primele fabricații de fibre artificiale, obținîndu-se un produs denumit mătase cupramoniu sau mătase Bemberg.

### Nitrarea celulozei

Într-o eprubetă mai largă se toarnă 4 ml acid azotic concentrat, la care se adaugă cu grijă și sub agitare 8 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul se încălzește de la sine și este nevoie să fie răcit la temperatura camerei. În amestecul nitrant rece se introduce 1 g de vată medicinală, cu ajutorul unei baghete de sticlă. Se încălzește eprubeta pe o baie de apă la 60—70°C agitînd mereu cu bagheta conținutul eprubetei. După 5 minute se scoate vata cu ajutorul baghetei și se spală bine într-un curent de apă. Se stoarce, apoi se usucă într-o capsulă de porțelan pe o baie de apă care fierbe. Nitratul de celuloză obținut se împarte, după uscare, în două porțiuni.

O porțiune din produsul de nitrare al celulozei se dizolvă în 2 ml acetonă. Se umflă treptat și apoi se dizolvă, formînd o soluție coloidală, vîscoasă, numită *colodiu*. Vărsat pe o sticlă de ceas, după evaporarea solventului colodiul formează o peliculă solidă.

Cealaltă porțiune din produsul de nitrare al celulozei se introduce cu ajutorul unui clește pentru creuzete în flacăra unui bec de gaz. Arde instantaneu cu mici explozii.

## EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Prin ce se deosebește structura unei aldoze de a unei cetoze; exemplu.

**2.** Să se scrie formulele de structură ale următorilor derivați ai monozelor cu structură piranozică: -2,3,4-trimetilglucoză, -2,3,4,6-tetraacetilglucoză, -1,3,4-trimetilfructoză.

**3.** Se poate transforma glicerina într-o monozaharidă? Dacă este posibil, să se indice metoda și să se formuleze structura monozaharîdei formată.

**4.** Care este structura dizaharidei numită celobioză dacă prin hidroliză formează numai β-glucoză și are caracter reducător?

**5.** 36 g dintr-un amestec de glucoză și fructoză este supus reducerii și se obțin 36,4 g hexitol. Prin tratare cu reactiv Fehling se precipită 7,15 g oxid de cupru (I). Care este compoziția amestecului?

**6.** Se supun hidrolizei acide 648 g amidon care se transformă în glucoză; produsul rezultat este supus fermentației alcoolice. Ce cantitate de alcool etilic se obține și ce volum de dioxid de carbon (în condiții normale)?

# 6. COMPUȘI MACROMOLECULARI

Sub această denumire sînt reuniți un mare număr de compuși organici, naturali sau de sinteză a căror caracteristică o constituie, în primul rînd, dimensiunile mari ale moleculelor, care pot ajunge la mase de ordinul sutelor de mii sau chiar milioanelor de unități. Aceste molecule au fost denumite *macromolecule*, iar compușii alcătuiți din ele — compuși macromoleculari.

După originea lor, compușii macromoleculari pot fi:

— naturali ca, de exemplu: celuloza, glicogenul, amidonul, proteinele etc.

— sintetice ca, de exemplu: polietena, polistirenul, bachelita, nailonul etc.

După modul de obținere, compușii macromoleculari pot fi:

— produși de polimerizare sau polimeri (polistiren, polietenă, poliacetat de vinil, policlorură de vinil, cauciuc natural etc.);

— produși de copolimerizare sau copolimeri (cauciucul polibutadien-stirenic etc.);

— produși de policondensare sau policondensate, numiți uneori rășini (poliesteri, poliamide, proteine, polizaharide, bachelite etc.).

Între primele două categorii de compuși macromoleculari (polimerii și copolimerii) nu apar diferențe de compoziție chimică și materii prime, dar aceste două categorii sînt fundamental deosebite de ultima (policondensatele) motiv pentru care, în continuare, abordarea lor se va face separat.

## 6.1. REACȚIA DE POLIMERIZARE

Moleculele alchenelor și ale altor substanțe nesaturate au proprietatea de a se uni între ele prin intermediul dublei legături, formînd *polimeri*. Reacția se numește *polimerizare*, iar alchena folosită ca materie primă se numește *monomer*. Dacă se notează monomerul (alchena) cu A, reacția de polimerizare poate fi reprezentată schematic astfel:

$$n\,A \longrightarrow -(A)_n-$$

unde:

A este monomerul; $-(A)_n-$ — polimerul; $n$ — grad de polimerizare, adică numărul de molecule de monomer care alcătuiesc lanțul macromolecular al polimerului.

*Se înțelege prin polimerizare procesul chimic în care un mare număr de molecule identice, ale unor compuși nesaturați, se leagă între ele formînd o moleculă mare, adică o macromoleculă (polimer).*

După condițiile de lucru gradul de polimerizare, $n$, poate avea diferite valori:

— cînd $n = 2,3,4,.....10.....20$ este vorba de *polimeri inferiori* (dimeri, trimeri, tetrameri,...) sau de *oligomeri*;



— cînd $n$ are valori foarte mari, de sute sau mii, este vorba de *polimeri înalți* sau *polimeri*.

*Dacă la procesul de polimerizare participă monomeri diferiți, procesul este denumit reacție de copolimerizare. Polimerul se numește mixt sau copolimer.* Compoziția copolimerilor este funcție de raportul molar între cei doi monomeri.

Reacția de copolimerizare se poate reprezenta schematic astfel:

$$n\,[x\mathrm{A} + y\mathrm{B}] \longrightarrow -[(\mathrm{A})_x-(\mathrm{B})_y]_{\overline{n}}$$

$x$ și $y$ — numărul de molecule din monomerul A și respectiv B.

Copolimerii au proprietăți îmbunătățite față de cele ale polimerilor obișnuiți de aceea se pune accent pe fabricarea lor. Copolimerizarea este întîlnită mai ales în fabricarea cauciucurilor sintetice.

Ca monomeri în reacția de polimerizare se folosesc alchene sau derivați ai acestora, denumiți în general monomeri vinilici. Ei pot fi considerați derivați ai etenei, ai cărei substituenți influențează reactivitatea dublei legături, așa cum se poate urmări în tabelul nr. 8.

*Tabelul nr. 8*

**Principalii monomeri vinilici**

| Formula | Denumirea | Substituentul | Polimerul |
|---|---|---|---|
| $CH=CH_2$ \| H | etena | $-H$ | $-[CH_2-CH_2]_n-$ polietena |
| $CH=CH_2$ \| $CH_3$ | metiletenă (propenă) | $-CH_3$ | $-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ \vert\\ CH_3\end{matrix}\right]_n-$ polipropena |
| $CH=CH_2$ \| $C_2H_5$ | etiletenă (1-butenă) | $-C_2H_5$ | $-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ \vert\\ C_2H_5\end{matrix}\right]_n-$ polietiletenă |
| $CH=CH_2$ \| $O-CO-CH_3$ | acetat de vinil | $-O-CO-CH_3$ | $-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ \vert\\ O-CO-CH_3\end{matrix}\right]_n-$ poliacetat de vinil |
| $CH=CH_2$ \| $C_6H_5$ | feniletenă (stiren) | $-C_6H_5$ | $-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ \vert\\ C_6H_5\end{matrix}\right]_n-$ polistiren |
| $CH=CH_2$ \| Cl | cloretenă (clorură de vinil) | $-Cl$ | $-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ \vert\\ Cl\end{matrix}\right]_n-$ policlorură de vinil |
| $CH=CH_2$ \| CN | cianetenă (acrilonitril) | $-CN$ | $-\left[\begin{matrix}CH-CH_2\\ \vert\\ CN\end{matrix}\right]_n-$ poliacrilonitril |

6.1.1. **Mecanismul reacției de polimerizare.** Reacția de polimerizare se desfășoară în mai multe moduri: cationic, anionic și radicalic.

Monomerilor vinilici cei mai uzuali le este propriu mecanismul *radicalic*. Polimerizarea radicalică decurge ca o adiție repetată de sute și mii de ori (poliadiție) prin intermediul unor radicali. Este o reacție înlănțuită și se produce în trei etape: inițierea, propagarea și întreruperea lanțului de reacție.

1. *Etapa de iniţiere.* În etapa de iniţiere se urmăreşte formarea unor radicali ce pot declanşa procesul de polimerizare. Aceştia pot rezulta din activarea moleculelor de monomer sau, cel mai frecvent, prin descompunerea (termică, fotochimică, radiantă) a unor substanţe numite *iniţiatori*, cum sînt de exemplu *peroxizii*. Aceştia posedă în moleculă o legătură covalentă simplă care se poate rupe uşor formînd radicali liberi. Apa oxigenată (peroxidul de hidrogen) folosit ca iniţiator formează cu uşurinţă radicali hidroxil prin ruperea legăturii peroxidice:

$$H-O-O-H \xrightarrow{60°C} 2\ HO\cdot$$

Pentru cazul general această transformare se poate reprezenta astfel:

$$R'-R' \xrightarrow{60°C} 2R'\cdot$$

iniţiator — radicalul iniţiatorului

Radicalii iniţiatorului atacă molecule de monomer la dubla legătură, desfăcînd legătura $\pi$ cu formarea radicalului liber al monomerului.

$$R'\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow R'-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\cdot$$

radicalul iniţiatorului — alchenă — radicalul liber al monomerului

2. *Etapa de propagare a lanţului.* În această etapă radicalul monomerului atacă succesiv noi molecule de monomer pe care le leagă în sistemul „cap la coadă" formînd radicali din ce în ce mai mari.

$$R'-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow R'-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\cdot\ \ldots.$$

radical — dimer

$$\ldots. R'-[CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H]_n-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\cdot$$

macroradical

Fiecare radical produs de iniţiator devine un centru de reacţie iniţiind creşterea lanţului şi formarea unui macroradical; dacă în sistem se vor găsi multe particule iniţiatoare (concentraţie mare de iniţiator) valoarea lui $n$ din macroradical va fi scăzută, cantitatea totală de monomer repartizîndu-se pe foarte multe lanţuri. De aceea în practică pentru obţinerea de polimeri înalţi (valori mari ale lui $n$) se folosesc cantităţi mici şi exact calculate de iniţiator.

3. *Etapa de întrerupere a lanţului.* În această etapă, macroradicalii îşi pierd caracterul radicalic şi devin macromolecule inerte. Anularea caracterului radicalic se poate face pe mai multe căi:

*a)* unirea unui macroradical cu un radical liber al iniţiatorului. Acesta opreşte polimerizarea la un moment dat, în funcţie de cantitatea introdusă la început.

$$R'-[CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H]_n-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\cdot + \cdot R' \longrightarrow R'-[CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H]_n-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-R'$$

polimer inert



*b)* Unirea a doi macroradicali:

$$R'-[CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H]_n-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\cdot + \cdot\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-[\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2]_n-R' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R'-[CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H]_n-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-[\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2]_n-R'$$

polimer — inert

*c)* Adăugarea la un moment dat în sistemul de polimerizare a unor substanţe numite *inhibitori*. Inhibitorii (hidrochinona, anilina, difenilamina) sînt substanţe ce reacţionează cu macroradicalii oprind lanţul de polimerizare:

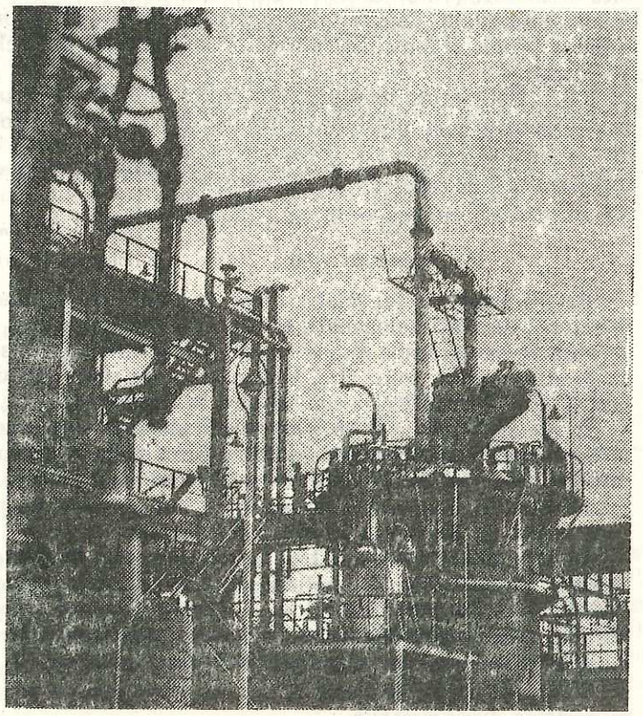
$$R'-[CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H]_n-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\cdot + \text{inh.} \longrightarrow R'-[CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H]_n-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-\text{Inh.}$$

## 6.2. POLIMERI MAI IMPORTANŢI

6.2.1. **Polietena** se obţine prin polimerizarea etenei:

$$n\ CH_2=CH_2 \longrightarrow -[CH_2-CH_2]_n-$$

Polimerizarea se realizează industrial prin următoarele procedee:
a) La 100—300°C, 1 000—2 000 atm în prezenţa peroxizilor;
b) la presiune medie 20—80 atm în prezenţa oxizilor de crom; c) la presiune

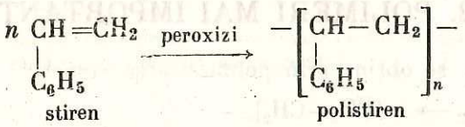


Combinatul Petrochimic Piteşti. Instalaţia de polietenă de joasă presiune.

joasă 1—7 atm în prezența trietilaluminiului și a tetraclorurii de titan – metoda Ziegler; d) la presiune și temperatură normală, în prezența amilsodiului, — metoda Nenițescu.

Are o structură filiformă cu lanțuri macromoleculare asemănătoare alcanilor, dar mult mai lungi. Este o masă solidă lăptoasă sau transparentă, flexibilă sau rigidă (în funcție de valoarea lui *n*), cu bună rezistență electrică și mecanică. Prezintă mare stabilitate chimică, fiind insolubilă atît în apă cît și în oricare solvent; este stabilă termic avînd un punct de înmuiere 110—150°C. Este folosită ca material electroizolant în electrotehnică și electronică, la îmbibarea țesăturilor și hîrtiilor speciale, la fabricarea ambalajelor, a foliilor (saci și pungi), a tuburilor și a conductelor, a vaselor de diferite forme și mărimi și a multor obiecte de uz casnic. La noi în țară se fabrică la combinatele chimice de la Brazi și Pitești.

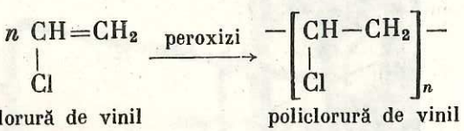
6.2.2. **Polistirenul** este produsul de polimerizare al stirenului la temperatură și presiune normală în prezența unor inițiatori convenabili.




stiren — polistiren

Este o masă solidă cu punct de înmuiere 70—90°C, incoloră, transparentă, solubilă în benzen și stiren. Este inert față de agenții chimici și are proprietăți dielectrice ridicate; are rezistență mecanică redusă, fiind casant. Este folosit ca material electroizolant, la fabricarea multor obiecte cu durată limitată de folosire (vase, jucării, articole sanitare) și a materialelor plastice poroase sau expandate, denumite *poroplaste*. Polistirenul expandat se folosește ca izolator termic și fonic. Se fabrică la combinatele petrochimice de la Borzești și Pitești.

6.2.3. **Policlorura de vinil** este produsul de polimerizare a clorurii de vinil la temperatură și presiune normală, în prezența peroxizilor, ca inițiatori:




clorură de vinil — policlorură de vinil

Este o masă solidă, relativ dură, cu punct de înmuiere 90—95°C, solubilă în cetone, derivați halogenați, esteri, ușor termoplastică. Se fabrică sub formă de pulbere sau granule din care, prin prelucrare la cald, se obține o largă gamă de produse: plăci, folii, fire, tuburi și conducte, vase, depuneri pe suporturi textile etc. Se fabrică la noi în țară la Borzești și Rm. Vîlcea.

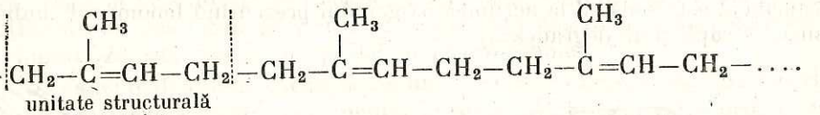
În general polimerii cu proprietăți plastice — plastomerii — sînt folosiți la fabricarea maselor plastice, cu care nu trebuie confundați. Polimerii sînt produșii reacției de polimerizare, în timp ce masele plastice sînt materiale tehnologice în compoziția cărora intră: un polimer, un plastifiant*, o umplutură inertă și, de la caz la caz, un colorant.

În țara noastră s-au inițiat ample cercetări în domeniul obținerii și prelucrării monomerilor și polimerilor. Rezultatele remarcabile obținute, în special de Institutul Central de Cercetări Chimice, au permis, prin procedeele și tehnologiile elaborate, o largă dezvoltare a sectorului industrial de mase plastice, în cadrul industriei noastre chimice.

* Compus chimic, de obicei de tip ester care adăugat polimerilor le îmbunătățește proprietățile fizico-mecanice.

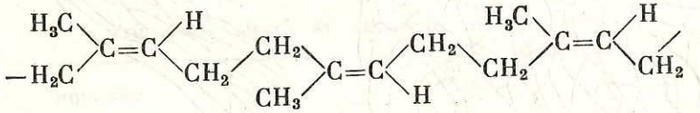


6.2.4. **Cauciucul natural** este un compus macromolecular natural cu formula moleculară : $(C_5H_8)_n$ în care *n* variază în limite largi, atingînd valori de ordinul 5000. Supus încălzirii la circa 300°C, în absența aerului, formează izoprenul, dovedindu-se astfel că este un polimer natural al izoprenului:




unitate structurală izoprenică

Datorită dublei legături din unitatea structurală lanțul macromolecular poliizoprenic se poate prezenta sub forma celor doi izomeri geometrici: *cis-trans*, cauciucului natural corespunzîndu-i izomerul *cis*.




configurația *cis* a lanțului poliizoprenic

Configurația *trans* a lanțului poliizoprenic este proprie altui produs macromolecular natural, cunoscut sub numele de gutapercă, a cărei importanță este cu totul neglijabilă (nu este elastic).

Cauciucul natural se extrage sub formă de *latex* din scoarța arborilor de cauciuc (Hevea braziliensis), originari din regiunea fluviului Amazon, cultivați mai tîrziu și în alte regiuni ale globului. Latexul de cauciuc este o dispersie coloidală ce conține circa 40% de produs util răspîndit, în stare de mici globule, într-un ser apos.

După recoltare, latexul de cauciuc este coagulat fie prin evaporarea apei prin încălzire directă (procedeul vechi), fie sub acțiunea acidului acetic (sau formic) diluat (procedeul actual). După coagulare este presat și apoi supus afumării care împiedică acțiunea degradativă a unor microorganisme. Produsul rezultat este cauciucul brut sau *crepul* și se prezintă, ca o masă elastică de culoare galbenă pînă la brună, solubilă în hidrocarburi — benzen, benzină etc.

## ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

### Dizolvarea cauciucului brut

Dintr-un deșeu de crep (cauciuc brut nevulcanizat) se taie bucățele mici care se introduc într-o eprubetă uscată. Se adaugă cîțiva ml de benzen. La început are loc îmbibarea cauciucului cu solvent, bucățile folosite umflîndu-se apreciabil. Apoi, dacă există o cantitate suficientă de solvent, are loc dizolvarea. Soluția de cauciuc este vîscoasă și lipicioasă.

*Proprietățile cauciucului natural.* Principala proprietate a cauciucului este elasticitatea, adică alungirea cu mai multe sute de procente (400—700%) sub acțiunea unei forțe de întindere și revenirea la forma inițială după încetarea acțiunii. Cauciucul natural este un elastomer. Elasticitatea cauciucului se datorează faptului că macromoleculele sale sînt încolăcite neregulat, iar la aplicarea unei forțe de întindere ele se alungesc reversibil, alunecînd unele

față de altele (fig. 35). Elasticitatea cauciucului variază cu temperatura și este optimă în intervalul 0—30°C (sub 0°C devine sfărîmicios, casant, iar peste 30°C devine moale și lipicios).

Din cauza prezenței cîte unei duble legături în fiecare unitate structurală cauciucul este sensibil la acțiunea oxigenului prezentînd fenomenul „îmbătrînirii" (crapă și se degradează).

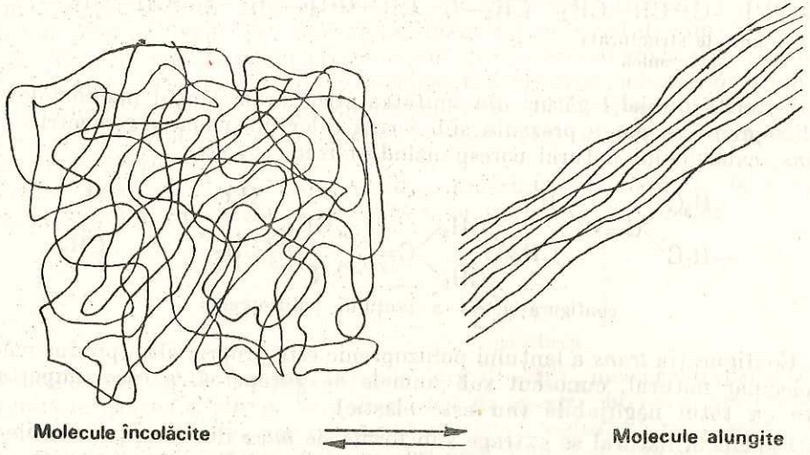
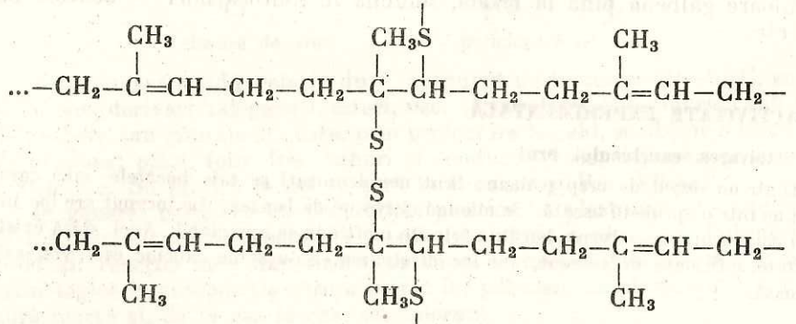



Fig. 35. Alungirea elastică a macromoleculelor de cauciuc.

Pentru remedierea tuturor acestor inconveniente cauciucul brut este supus vulcanizării. Aceasta constă, în esență, din încălzirea pentru scurt timp, la 130—140°C a cauciucului amestecat cu mici cantități de sulf (0,5—1%).

În acest proces sulful acționează la nivelul dublelor legături existente formînd, pe seama lor, punți de sulf care leagă între ele lanțurile macromoleculare în direcție transversală (perpendicular pe direcția de creștere a lanțului).



Legate astfel, lanțurile macromoleculare nu mai pot aluneca unele față de altele.

La vulcanizare se folosesc, în afară de sulf, și alte componente ca: oxid de zinc, negru de fum (sau coloranți), antioxidanți etc., care sînt amestecate intim cu cauciucul brut în malaxoare.



Prin vulcanizare cauciucul brut își modifică substanțial proprietățile: își păstrează elasticitatea pe un domeniu mult mai larg de temperaturi (—70°... 140°C), își mărește rezistența mecanică (la abraziune, la rupere) devine insolubil în solvenți, își îmbunătățește stabilitatea chimică și rezistența la îmbătrînire. Dacă la vulcanizare se folosește o cantitate mare de sulf (circa 30%) se obține un produs rigid, dur, cu bună rezistență mecanică, bun electroizolant, numit *ebonită*, folosit în special în electrotehnică.

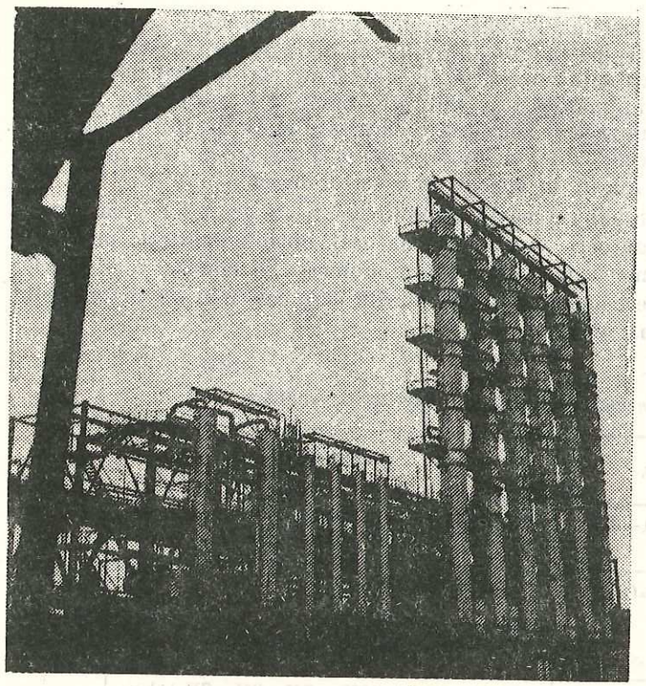
6.2.5. **Cauciucul sintetic.** Această denumire reunește grupul de elastomeri, cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural, obținuți sintetic prin polimerizarea sau copolimerizarea anumitor monomeri. Se cunosc și se fabrică astăzi multe tipuri de cauciucuri sintetice, din care cele mai importante sînt prezentate în tabelul nr. 9.

*Tabelul nr. 9*

**Principalele tipuri de cauciucuri sintetice**

| MONOMER | ELASTOMER |
|---|---|
| $CH_2=CH-CH=CH_2$<br>butadienă | $-[CH_2-CH=CH-CH_2]_n-$<br>cauciuc butadienic (Buna, SKB) |
| $CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$<br>cloropren | $-\left[CH_2-C(Cl)=CH-CH_2\right]_n-$<br>cauciuc cloroprenic (Neopren, Nairit) |
| $CH_2=CH-CH=CH_2$<br>butadienă<br>$C_6H_5-C(H)=CH_2$<br>stiren | $-[(CH-CH_2)_x-(CH_2-CH=CH-CH_2)_y]_n-$<br>$C_6H_5$<br>cauciuc butadienstirenic (Buna S, SKS, GRS, Carom 35). |
| $CH_2=CH-CH=CH_2$<br>butadienă<br>$C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$<br>α-metilstiren | $-\left[(C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2-)_x-(CH_2-CH=CH-CH_2)_y\right]_n-$<br>cauciuc butadien α-metilstirenic<br>(Buna S—S, Carom 1500) |
| $CH_2=CH-CH=CH_2$<br>butadienă<br>$CH_2=CH-CN$<br>acrilonitril | $-\left[(CH-CH_2)_x-(CH_2-CH=CH-CH_2)_y\right]_n-$<br>CN<br>cauciuc butadien-acrilonitrilic<br>(Buna N, GRN). |
| $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$<br>izopren | $-\left[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-\right]_n-$<br>cauciuc poliizoprenic |

Monomerii folosiți la obținerea diferiților elastomeri sînt polimerizați (copolimerizați) de obicei în emulsie; se obține un latex sintetic care este prelucrat ca și cel natural. Rezultă un cauciuc sintetic brut cu proprietăți asemănătoare celui natural și care se folosește după vulcanizare.



Secția de butadienă. Combinatul Petrochimic Borzești.

În țara noastră se fabrică la Combinatul Petrochimic Borzești cauciucul denumit comercial Carom 1500, prin copolimerizarea butadienei cu α—metilstiren.

Cercetările întreprinse în ultimii ani în cadrul Institutului Central de Cercetări Chimice au permis elaborarea și punerea la punct a unor tehnologii proprii de fabricare rentabilă a izoprenului (monomer) și de polimerizare a sa la un elastomer poliizoprenic, cu proprietăți identice cu ale produsului natural. Cauciucul poliizoprenic se fabrică la Combinatele Petrochimice de la Borzești și Ploiești.

Cauciucul natural și cel sintetic au o vastă gamă de utilizări tehnice, textile, sanitare, casnice etc., servind la fabricarea de diferite produse, ca: anvelope auto, curele și benzi de transmisie, garnituri de etanșare, tuburi, echipamente electroizolante, echipamente sanitare și de laborator, jucării și diferite obiecte de uz casnic etc.

### EXERCIȚII ȘI PROBLEME

**1.** Prin polimerizarea etenei la 1 700 atm se obține polietenă cu masa moleculară 42 000. Să se calculeze gradul de polimerizare și cantitatea de etenă necesară pentru fabricarea a 200 t polimer, știind că 10% din etena introdusă în reacție nu polimerizează.

**2.** La Rm. Vîlcea se prepară clorură de vinil din etenă și clor, după reacțiile:

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2-CH_2Cl \quad (1)$$

$$ClCH_2-CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl + HCl \quad (2)$$

Atît reacția (1) cît și reacția (2) au loc cu randament de 95%. Prin polimerizarea clorurii de vinil se obține un polimer cu gradul de polimerizare 1 000. Consumul de clorură de vinil pentru o tonă polimer este de 1,1 t. Se cer: *a)* cantitatea de etenă și clor necesare pentru fabricarea unei tone polimer, *b)* masa moleculară a polimerului.



**3.** Cît cauciuc va rezulta dintr-o tonă de butadienă care copolimerizează cu α-metilstiren, dacă % de masă al monomerilor în polimer este de 70% pentru butadienă și 30% pentru α-metilstiren? Ce cantitate de α-metilstiren se consumă?

**4.** Cauciucul butadien-acrilonitrilic, cu largi utilizări în industria petrolieră, conține 60% butadienă și 40% acrilonitril. Cît cauciuc butadien-acrilonitrilic se va obține din 200 t acrilonitril și care este raportul molar dintre cei doi monomeri ce intră în structura copolimerului?

**5.** Se copolimerizează 100 moli butadienă cu α-metilstiren, în raport molar de 3:1. Să se scrie structura tipului de copolimer și să se calculeze cantitatea obținută.

**6.** Dacă gradul de polimerizare al copolimerului butadienă-α-metilstiren este de 1 200, iar raportul molar de 3, care va fi masa moleculară a cauciucului?

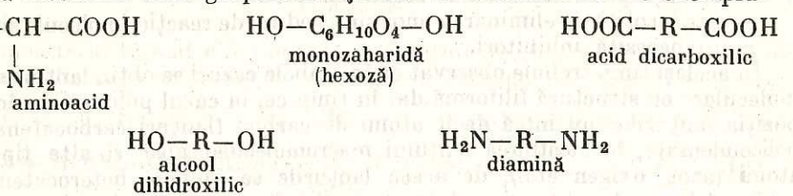
**7.** Copolimerul butadien-acrilonitrilic are un conținut de 10,56% $N_2$. Care este conținutul procentual al monomerilor în molecula de cauciuc și care este raportul lor molar?

**8.** Ce cantități de clorură de vinil și acetat de vinil sînt necesare pentru obținerea a 100 kg copolimer, știind că cei doi monomeri se află în raport molar de 1 : 0,038?

## 6.3. REACȚIA DE POLICONDENSARE

*Procesul chimic care decurge cu formarea unor compuși macromoleculari, pe calea unei reacții de condensare multiplicată de un număr foarte mare de ori, a fost numit reacție de policondensare.*

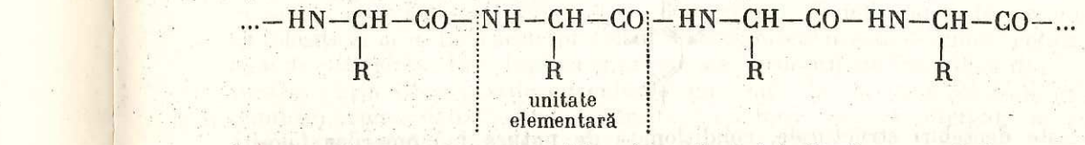
Pentru ca o substanță oarecare, cu rol de monomer, să poată participa la reacția de policondensare ea trebuie să fie cel puțin difuncțională, adică să conțină minimum două grupări funcționale în molecula sa. De exemplu:




La reacția de policondensare pot participa moleculele unei singure specii difuncționale sau moleculele a două specii, de asemenea difuncționale. De exemplu policondensarea unui aminoacid:

$$n\,H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH \longrightarrow -\left(NH-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CO\right)_n- + n\,H_2O$$

conduce la formarea unui lanț macromolecular de tip peptidic, în care unitățile elementare sînt identice




și se repetă constant, pe toată lungimea lanțului. Dacă procesul decurge cu participarea a două specii moleculare difuncționale, de exemplu un acid

dicarboxilic și un alcool dihidroxilic, se formează un lanț macromolecular (de tip poliester) în care unitățile elementare sînt diferite.

$$....OC-R-CO-O-R'-O-\underbrace{CO-R-CO}_{\text{unitate elementară tip acid}}-\underbrace{O-R'-O}_{\text{unitate elementară tip alcool}}-CO-R-CO...$$

și se repetă alternant pe lungimea lanțului.

Reacția de policondensare decurge prin reacții consecutive, după schema următoare:

2 molecule de monomer → 1 moleculă dimer + 1 moleculă simplă ($H_2O$, HX etc.)

1 moleculă de dimer + 1 moleculă monomer → 1 moleculă trimer + + 1 moleculă simplă

Astfel, de exemplu, pentru cazul policondensării glicocolului, se poate scrie:

$$\underset{\text{monomer}}{H_2N-CH_2-COOH} + \underset{\text{monomer}}{H_2N-CH_2-COOH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{dimer}}{H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH} + H_2O$$

$$H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH + H_2N-CH_2-COOH \longrightarrow$$

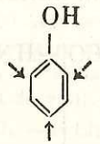
$$\longrightarrow \underset{\text{trimer}}{H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH} + H_2O$$

Se va constata că, spre deosebire de reacția de polimerizare, reacția de policondensare:

— nu necesită etapă de inițiere;
— decurge prin intermediari stabili, izolabili;
— este însoțită de eliminarea unor subproduse de reacție (molecule simple);
— nu necesită inhibitori.

În același timp trebuie observat că în ambele cazuri se obțin lanțuri macromoleculare cu structură filiformă dar în timp ce, în cazul polimerilor, în compoziția lanțurilor nu intră decît atomi de carbon (lanțuri carbocatenare) la policondensate, în alcătuirea lanțului macromolecular apar și alte tipuri de atomi (azot, oxigen etc.), de aceea lanțurile se numesc heterocatenare.

Dacă la reacția de policondensare participă, ca monomeri, substanțe care conțin 3 sau mai multe grupări funcționale pe moleculă (funcționalitatea mai mare decît 2), compușii macromoleculari rezultați nu mai prezintă structură de lanț filiform, ci au structuri tridimensionale, — lanțurile au crescut pe toate direcțiile spațiului. Ele sînt denumite rășini. Un exemplu îl constituie rășinile fenol-formaldehidice. În cazul acestora procesul de policondensare s-a desfășurat prin intermediul celor trei poziții reactive din molecula fenolului: *orto*-, *orto prim* și *para* față de gruparea —OH.



Aceste deosebiri structurale, condiționate de natura monomerilor folosiți, se vor reflecta puternic în proprietățile generale ale policondensatelor respective.



## 6.4. POLICONDENSATE MAI IMPORTANTE

Așa cum s-a mai spus (vezi cap. 5), proteinele și polizaharidele sînt compuși naturali de importanță vitală pentru organismele animale și vegetale. Ele sînt substanțe macromoleculare de policondensare, sintetizate pe cale naturală, în celula vie, prin policondensarea aminoacizilor și, respectiv, a monozaharidelor.

Dintre policondensatele obținute prin sinteză industrială, o importanță remarcabilă o prezintă cîteva grupuri de produse: poliesterii, poliamidele și fenoplastele. Trebuie precizat că în cazul policondensatelor se vorbește de grupe de produse și nu de un compus unic pentru că prin alegerea convenabilă a monomerilor se poate realiza o gamă largă de policondensate diferite, dar de același tip. De exemplu, orice acid dicarboxilic,— și se cunosc mulți — se poate policondensa cu orice alcool dihidroxilic, — de asemenea numeroși; rezultă un mare număr de compuși macromoleculari, diferiți între ei (prin natura monomerilor) dar care, în totalitatea lor, sînt poliesteri. Se înțelege că între diferitele posibilități sînt alese pentru industrializare numai acelea cu rentabilitate economică (materii prime ieftine și accesibile, tehnologia de obținere simplă, proprietăți generale bune etc.).

6.4.1. **Poliesterii** rezultă, așa cum s-a mai arătat, la policondensarea dintre acizii dicarboxilici și alcoolii dihidroxilici. De exemplu, prin esterificarea acidului tereftalic cu etilenglicol se obține, inițial, un monoester.

$$\underset{\text{acid tereftalic}}{HOOC-C_6H_4-COOH} + \underset{\text{etilenglicol}}{HO-CH_2-CH_2-OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{monoester}}{HOOC-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-OH} + H_2O$$

Monoesterul format reacționează, în continuare, fie cu o moleculă de acid tereftalic, fie cu o moleculă de etilenglicol, formînd un diester:

$$HOOC-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-OH + HOOC-C_6H_4-COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{diester}}{HOOC-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COOH} + H_2O$$

Produsul format se esterifică în continuare cu etilenglicol, apoi din nou cu acid tereftalic, procesul repetîndu-se de un număr mare de ori. Rezultă un lanț macromolecular poliesteric ce conține gruparea esterică repetată constant, la distanțe fixe,

$$\left( -\overset{\overset{\|}{O}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\|}{O}}{C}-O-CH_2-CH_2-O- \right)_n$$

în care $n$ are valori de ordinul 100—300 unități. Ținînd seama de monomerii folosiți în această reacție produsul macromolecular este denumit *politereftalat de etilenglicol*. Prin topirea și presarea sa prin orificii fine (filare din topitură) se obțin fibre textile cu calități apropiate de ale celor naturale (lînă, bumbac), comercializate sub diferite denumiri: terilen, tergal, lavsan, terom (produsul românesc), dacron, helanca etc.

Împreună cu fibre de sticlă, poliesterii sînt folosiți la obținerea materialelor plastice armate care înlocuiesc metalul în diferite sectoare industriale.

Dacă numărul de grupări funcționale ale acidului carboxilic sau ale alcoolului, participante la reacția de esterificare, este mai mare decît 2, se obțin rășini poliesterice, cu structură tridimensională, utilizabile în industria lacurilor și vopselelor (alchidali, gliptali etc.)

● **Ce structură trebuie atribuită produsului de policondensare la care participă acidul tereftalic și glicerina?**

6.4.2. **Poliamidele** reprezintă grupul de policondensate obținute, în special, prin policondensarea diaminelor primare cu acizi dicarboxilici. Așa cum se știe, la tratarea aminelor cu acizi carboxilici (vezi 3.3.6 ), se obțin produși de acilare ai aminelor:

$$R-NH_2 + HOOC-R' \longrightarrow R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + H_2O$$

Comparînd structura acestui produs cu cea a unei amide, se observă ușor că aminele acilate sînt, de fapt, amide substituite la atomul de azot:

$$R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' \quad \text{identic cu} \quad R'-C(=O)-NH-R$$

Se poate spune deci, că din reacția acizilor carboxilici cu amine primare rezultă amide. Dacă acidul este dicarboxilic iar amina are două grupări funcționale, reacția se repetă de multe ori, în forma unei policondensări; de exemplu, prin condensarea acidului adipic cu hexametilendiamina se formează inițial o monoamidă:

$$\underset{\text{acid adipic}}{HOOC-(CH_2)_4-COOH} + \underset{\text{hexametilendiamină}}{H_2N-(CH_2)_6-NH_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{monoamidă}}{HOOC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH_2} + H_2O$$

Reacția continuă prin condensarea monoamidei, fie cu o nouă moleculă de acid, fie cu una de diamină, rezultînd o diamidă.

$$HOOC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH_2 + HOOC-(CH_2)_4-COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{diamidă}}{HOOC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-COOH} + H_2O$$

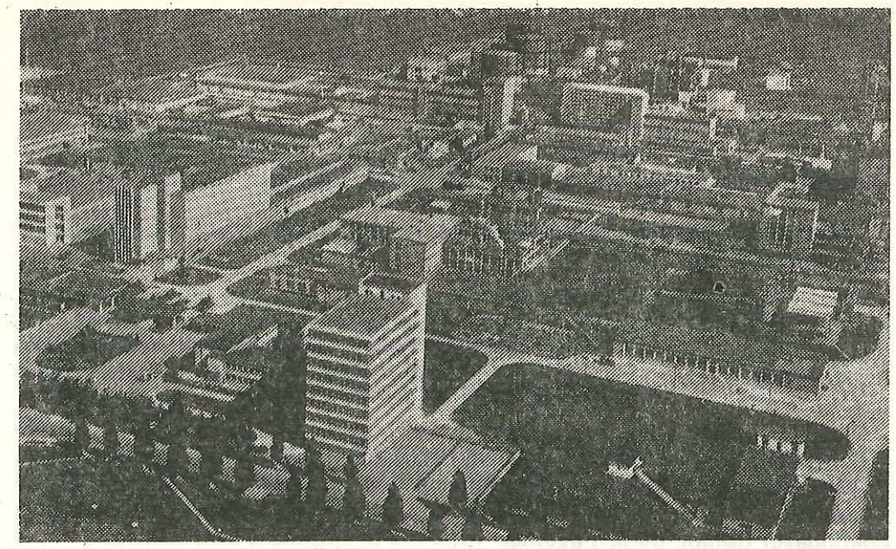
Produsul format se condensează în continuare cu diamină, apoi, din nou, cu acid adipic, procesul repetîndu-se de foarte multe ori. Rezultatul final îl reprezintă un lanț macromolecular, care conține gruparea amidică (substituită la azot) repetată, la distanțe fixe, ce poate fi reprezentat astfel:

$$-\left[C-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\right]_n$$

în care $n$ are valori de ordinul 100—200 unități.

Ca și în cazul poliesterilor, prin topirea și filarea poliamidei obținute rezultă fibre textile cu bune proprietăți fizico-mecanice, comercializate sub diferite denumiri: nailon 6—6, nailon 6—4, perlon T, perlon U etc.

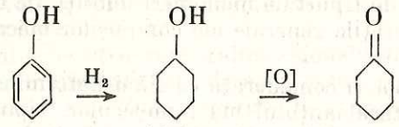




Vedere generală a Combinatului de Fire și Fibre Sintetice Săvinești.

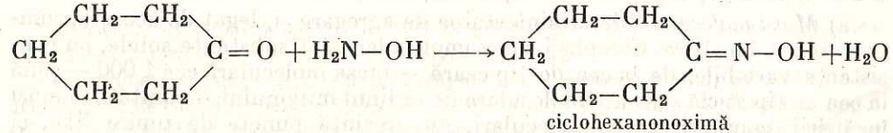
La noi în țară, la Uzina de Fire și Fibre Sintetice Săvinești se fabrică un compus macromolecular de tip poliamidă pe o cale indirectă, și anume prin polimerizarea unei amide ciclice, — caprolactama.

Materia primă este fenolul, care, după hidrogenare catalitică și oxidare, conduce la ciclohexanonă:



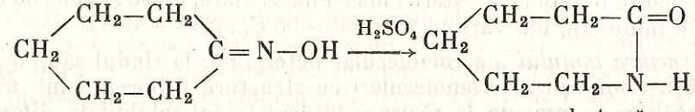

ciclohexanol ciclohexanonă

Aceasta, tratată cu hidroxilamină, $HO-NH_2$, formează o oximă:




ciclohexanonoximă

În prezența acidului sulfuric diluat, oxima rezultată, prin includerea atomului de azot în ciclu, se transformă într-o amidă ciclică, ε-caprolactama




ε-caprolactamă

În prezența unor mici cantități de acid acetic, ε-caprolactama se polimerizează, prin deschiderea ciclului, formînd un produs macromolecular, cu structură filiformă, de tip poliamidic:

$$-\left[HN-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\right]_n-$$

Produsul macromolecular — *policaproamida* — după topire și filare, formează fibre de tip poliamidic cu bune calități textile, cunoscute sub diferite denumiri: capron, perlon L, lilion, sau, pentru produsul românesc, relon.

● **Formulați o schemă prin care să se obțină nailon — 6,6 — pornind de la butadienă.**

6.4.3. **Fenoplastele** sau rășinile fenolice sînt compuși macromoleculari, obținuți în diferite condiții (catalizator, temperatură, raport molar între componente), prin policondensarea fenolului (sau a unor omologi) cu aldehida formică (sau cu alte aldehide); cea mai importantă fabricație fiind cea care utilizează fenolul și aldehida formică (vezi 3.4.6. A).

Din fenoplaste se obține o mare diversitate de obiecte destinate, în special, sectorului electrotehnic (aparataj electric fix și mobil). De asemenea, sînt folosite la obținerea lacurilor electroizolante și a celor destinate protecției anticorozive (lacuri de bachelită). În țara noastră se fabrică fenoplaste la Combinatul Chimic de la Făgăraș.

## 6.5. PROPRIETĂȚILE GENERALE ALE COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Datorită diversității de tipuri de monomeri folosiți, de condiții de reacție, de tip de reacție proprietățile generale ale compușilor macromoleculari vor fi foarte diverse.

În general, acestea pot fi considerate ca fiind determinate de trei factori: masa moleculară, structura lanțului macromolecular, tipul reacției de obținere. Acești factori nu sînt independenți unul de altul, ci sînt în strînsă corelație, astfel încît rolul lor determinant nu este unilateral. Totuși, pentru o mai ușoară înțelegere a interdependenței lor, vor fi urmăriți separat.

a) *Masa moleculară* determină starea de agregare și, legat de aceasta, comportarea la încălzire. Compușii macromoleculari sînt substanțe solide, cu consistențe variabile, de la cea de tip ceară — masa moleculară cca 1 000 — pînă la cea de tip sticlă — mase moleculare de ordinul milionului de unități. Supuși încălzirii, compușii macromoleculari, nu prezintă puncte de topire fixe, ci puncte de înmuiere, deoarece trecerea de la starea solidă la cea lichidă se face treptat.

În general, o dată cu creșterea masei moleculare, cresc și valorile temperaturilor de înmuiere, ele variind între 40 —50°C... 250 —300°C.

b) *Structura lanțului* macromolecular determină, la rîndul său, o serie de proprietăți. Compușii macromoleculari cu structură filiformă sînt *termoplastici* (la încălzire se înmoaie, la răcire se întăresc); sînt solubili în diferiți dizolvanți unde formează dispersii coloidale; pot fi supuși filării din soluțiile sau din topiturile lor, formînd fire și fibre textile; pot fi prelucrați prin presare la cald, prin turnare sau prin extrudere.

Compușii macromoleculari cu structură tridimensională sînt termorigizi (la încălzire se descompun fără a forma o fază lichidă); sînt insolubili, nu pot fi supuși proceselor de filare și sînt prelucrați prin presare la cald în fază premergătoare formării structurii tridimensionale.



**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

Se procură mici bucățele din obiecte degradate ca formă, de: polistiren, plexiglas, policlorură de vinil, bachelită, polietenă, cauciuc sintetic sau natural etc. Se va urmări comportarea acestora la încălzire directă. Cu excepția bachelitei, toate celelalte materiale se vor înmuia, iar prin răcire (cu apă rece) își vor recăpăta consistența inițială

*(Atenție!* Încălzirea se face fără a degrada materialul, prin descompunere.) Aceleași materiale vor fi supuse, în eprubete separate, acțiunii unor solvenți (polistiren — benzen, plexiglas — cloroform sau dicloretan, policlorură de vinil — ciclohexanonă etc.). Se va constata că în aceste cazuri are loc dizolvarea, în timp ce bachelita nu se dizolvă în nici un solvent.

Se vor deduce din aceste comportări concluziile corespunzătoare cu privire la structura eșantioanelor folosite.

c) *Tipul de reacție* — polimerizare sau policondensare — prin care a fost obținut, determină, în special, comportarea chimică a unui compus macromolecular.

— Polimerii sînt rezistenți la acțiunea agenților chimici (acizi, baze etc.); sînt hidrofobi și de aceea nu sînt prelucrați în fibre textile; se colorează greu (se dispersează colorantul în topitura polimerului) obținîndu-se culori și nuanțe puține.

— Policondensatele, cu structură filiformă, au stabilitate chimică scăzută; în prezența acizilor sau bazelor hidrolizează cu ușurință (se comportă ca derivați funcționali ai monomerilor folosiți). Au proprietăți hidrofile, absorbind apa ca și fibrele textile naturale (lînă, bumbac, mătase), motiv pentru care sînt prelucrate în fibre textile. Pot fi ușor și divers colorate în băi apoase neutre, sau prin alte procedee.

— Policondensatele cu structură tridimensională sînt total inerte din punct de vedere chimic, și indiferente față de apă; se pot colora limitat, în faza premergătoare structurării sau prin acoperire, la suprafață.

**ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ**

Se procură următoarele materiale: folie de polietilenă și de policlorură de vinil, cîte o bucată de țesătură textilă din relon, din tergal și din melana.

În eprubete separate se vor trata bucățelele, din fiecare material, cu o soluție de acid sulfuric de concentrație 40—50%. Se va constata, în scurt timp, că probele de tergal și relon au hidrolizat (produșii de hidroliză se dizolvă în soluția de acid sulfuric) fiind produși de policondensare. Polietena, policlorura de vinil și țesătura cu fibră melană însă rămîn netransformate, ca urmare a faptului că sînt produși de polimerizare.

Proprietățile care au făcut din compușii macromoleculari materiale de reală importanță tehnică sînt cele mecanice și electrice. Majoritatea lor au rezistențe bune, și uneori chiar foarte bune, la diferite solicitări mecanice: frecare, încovoiere, rupere, alungire, forfecare etc. Sînt maleabili și ductili. După comportarea mecanică față de acțiunea unei forțe exterioare compușii macromoleculari sînt *plastomeri* dacă păstrează deformarea provocată, sau *elastomeri* dacă revin la forma inițială după încetarea acțiunii forței.

Compușii macromoleculari au densități mici (0,9—2 g cm$^3$) și opun o rezistență mare la trecerea curentului electric, fiind buni izolatori electrici.

Toate aceste proprietăți au determinat cele mai diferite utilizări ale acestor compuși: în industria electrotehnică, textilă, construcții de mașini, industria automobilelor, avioanelor și navelor, în agricultură, industria bunurilor de larg consum, medicină etc.

## 7. RELAŢII ÎNTRE DIFERITELE CLASE DE COMPUŞI ORGANICI

Chimia organică este o disciplină de sine stătătoare, cu fond teoretic şi logică internă proprie. Aceste trăsături se sprijină pe faptul că diferitele fenomene chimice şi clase de substanţe care fac obiectul său de studiu se găsesc într-o permanentă şi intimă corelaţie.

Din numărul foarte mare de clase de compuşi organici cunoscute astăzi, în acest cadru s-au studiat, sub aspect general, numai cîteva:

— Hidrocarburi — alcani, alchene, alchine, arene.
— Compuşi halogenaţi.
— Alcooli.
— Fenoli.
— Amine.
— Aldehide şi cetone.
— Acizi carboxilici.
— Esteri.
— Amide.
— Aminoacizi.
— Zaharide.

Prima clasă din această listă, hidrocarburile, constituie compuşii de bază ai chimiei organice; clasele următoare reunesc o parte din compuşii cu funcţiuni simple, iar ultimile două clase reunesc, o foarte mică parte, din compuşii cu funcţiuni mixte.

Deoarece compuşii organici cu funcţiuni (simple sau mixte) sînt consideraţi derivaţi ai hidrocarburilor, înseamnă că între diferitele clase de compuşi organici şi hidrocarburi există legături, mai mult sau mai puţin directe. În acest sens trebuie considerată ca posibilă, cel puţin teoretic dacă nu şi experimental (eventual la scară industrială), trecerea de la o hidrocarbură la o clasă oarecare de compuşi, şi invers. De exemplu, succesiunea de reacţii prezentate în continuare:

$$R{-}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} R{-}CH_2Cl \xrightarrow[-KCl]{KCN} R{-}CH_2{-}CN \xrightarrow[-NH_3]{HOH}$$

$$R{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} R{-}CH_2{-}COONa \xrightarrow[-Na_2CO_3]{t^\circ,\ NaOH} R{-}CH_3$$

reprezintă o trecere de la un alcan la un acid carboxilic şi de aici, din nou, la alcanul iniţial.

Trebuie însă remarcat că, pe parcursul acestor treceri, apar, ca stadii intermediare stabile, şi produşi aparţinînd altor clase de compuşi organici.



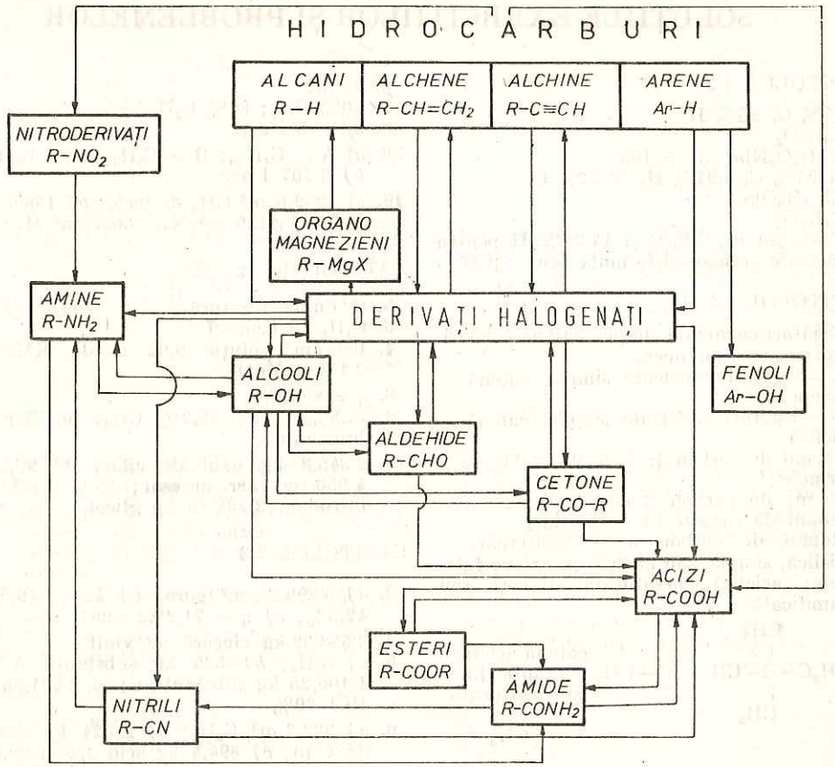



Fig. 36. Schema relaţiilor dintre diferitele clase de compuşi organici.

Rezultă de aici că în afara relaţiilor cu hidrocarburile, diferitele clase de compuşi organici prezintă o multitudine de legături directe între ele.

Principalele relaţii dintre funcţiunile organice, reprezentînd variate posibilităţi de trecere de la o clasă de compuşi organici la alta, pot fi urmărite pe schema din figura 36*.

* Această schemă poate fi utilizată la recapitularea generală, fie ca atare, fie defalcînd-o pe porţiuni şi completînd-o cu detaliile corespunzătoare.

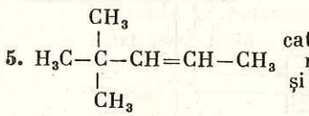
# SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR ȘI PROBLEMELOR

## CAPITOLUL 1.3

**1.** 75% C, 25% H
**2.** $C_6H_6O_3$
**3.** $(C_3H_2O_2N)n$; $M = 168$
**4.** 68,85% C, 4,91% H, 26,22% O;
$(C_{3,5}H_3O)n$
$C_7H_6O_2$
**5.** Toate au 85,71% C și 14,28% H pentru că toate au aceeași formulă brută: $(CH_2)n$

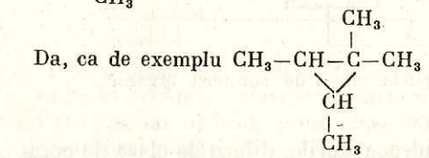
## CAPITOLUL 1.4

**1.** Legături covalente simple, catenă aciclică, un singur aranjament
**2.** A — legături covalente simple, catenă aciclică;
B — legături covalente simple, catenă ciclică
**3.** Atomii de carbon 1, 7, 8, 9, 10 11 — primari;
atomii de carbon 3,5—secundari;
atomii de carbon 2,4 — terțiari;
atomul de carbon 6 — cuaternar.
**4.** Ciclică, simplă sau ciclică cu catene laterale; aciclică, nesaturată, liniară sau ramificată



**5.** catenă aciclică, ramificată și nesaturată

Da, ca de exemplu



**6.** $C_4H_{10}$, catenă aciclică, saturată, liniară sau ramificată

## CAPITOLUL 2.1

**4.** $C_4H_{10}$
**5.** *a)* 5,6 l $CO_2$; *b)* 0,5 moli $H_2O$; *c)* 89,6 l aer
**6.** 24 kg
**7.** 20% $CH_4$; 80% $C_2H_6$
**8.** 3 955,5 l aer
**9.** *a)* A = $C_4H_{10}$; B = $C_5H_{12}$; C = $C_6H_{12}$
*b)* 3 707 l aer
**10.** *a)* 2262,6 m³ $CH_4$ de 99%; *b)* 16800 m³ aer; *c)* 1120 m³ $N_2$, 3360 m³ $H_2$

## CAPITOLUL 2.2

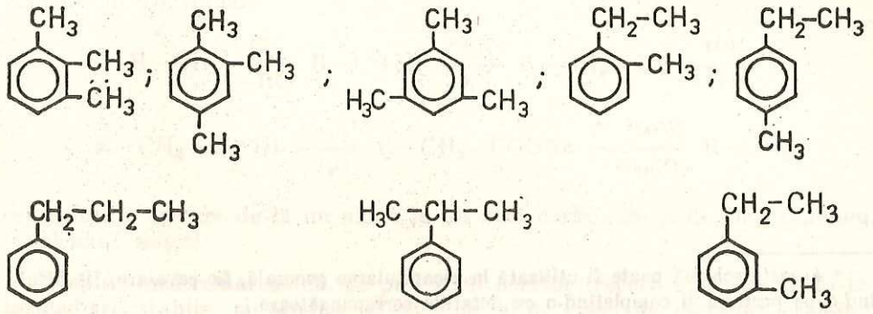
**5.** O dublă legătură
**6.** $C_4H_8$; 3 izomeri
**7.** 100 cm³ soluție 0,02 *m* de $KMnO_4$; 0,174 g $MnO_2$
**8.** $\eta = 80{,}2\%$
**9.** 44,8% $C_2H_4$; 55,2% $CH_4$; 0,075 g dibrometan
**10.** 2 345,3 kg oxid de etenă de 99,5%; 4 950 m³ aer necesar; 38 000 m³ aer introdus; 3 288,19 kg glicol

## CAPITOLUL 2.3

**3.** *a)* 6 299,22 m³ gaze; *b)* 41%; 16,5%; 42,5%; *c)* $\eta = 71{,}2\%$.
**4.** 8 548,39 kg clorură de vinil
**5.** *a)* $C_2H_2$; *b)* 825 kg substanță A și 1 106,25 kg substanță C; *c)* 2 281,25 kg HCl 20%
**6.** *a)* 333,3 m³ $C_2H_2$; *b)* 1 024 kg acetat de vinil; *c)* 894,4 kg acid acetic 99,8%
**7.** *a)* 80% puritate; *b)* 2,5 m³ $O_2$
**8.** 3,6 kg apă de brom; 76,5 g $AgNO_3$
**9.** *a)* 9 010 kg acrilonitril; *b)* 5 200 kg acetilenă; *c)* 2 000 kmoli acetilenă, 52 000 kg acetilenă
**10.** 3 598,16 kg clorură de vinil; 2 626,6 kg HCl

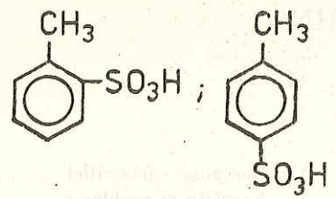
## CAPITOLUL 2.4

**1.** Acidul metanitrobenzoic
**2.**

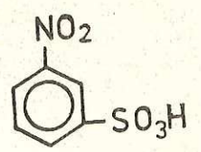




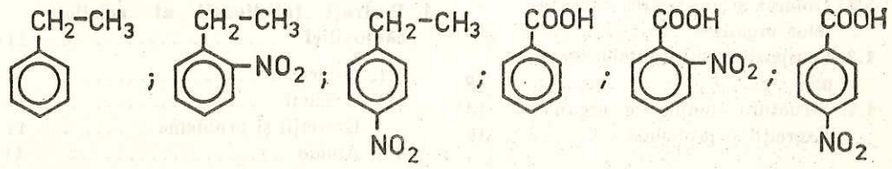
**3.** *a)*



*b)*



**4.**



*A* *B* *B'* *C* *D* *D'*

**5.** 69,4% $C_6H_6$, 30,6% $C_6H_5—CH_3$.
**6.** 80,3% $C_6H_4—Cl_2$; 19,7% $C_6H_5—Cl$.
**7.** *a)* 160,45 t benzen; *b)* 29,53% etilbenzen, 4% dietilbenzen, 1,1% trietilbenzen, 65,37% benzen netransformat; *c)* 2,44 : 1
**8.** 80% monoizopropilbenzen; 20% diizopropilbenzen
**9.** 85,4 kg benzen, 14,6 kg clor; 5,85 : 1
**10.** 121,1 kg $HNO_3$ 70%; $\eta = 98{,}3\%$

## CAPITOLUL 2.5

**1.** 103,5 t etan de 95%
**2.** 47 180 t toluen, 1 230,72 t hidrogen
**3.** 94,4
**4.** 10,68 m³ $CO_2$
**5.** 1 625 m³ etenă, 625 m³ propenă; 40,63%, 15,62%, 43,75%

## CAPITOLUL 3.1

**4.** 66,66% $CH_3Cl$; 33,33% $CH_2Cl_2$
**5.** 33,6 m³ $CH_4$; 189,6 kg HCl
**6.** 1372,8 kg $C_6H_5—Cl$: 78,67 kg $C_6H_4—Cl_2$; 521,83 kg $C_6H_6$
**7.** 28,4 kg $Cl_2$; 16,96 kg B

## CAPITOLUL 3.2

**6.** *a)* 1,12 l $H_2$; *b)* 1,12 l $H_2$
**7.** 4,575 t glicol
**8.** *a)* 200 m³; *b)* 285,7 kg; *c)* 200 m³
**9.** *a)* 41% și 59%; *b)* 11,2 m³ CO și 22,4 m³ $H_2$; *c)* 252 m³ aer
**10.** 22,7 kg trinitrat de glicerină; 18,9 kg acid azotic; 8,57 m³ gaze
**11.** *a)* 9,93 t; *b)* 6 585 m³
**12.** 320 kg
**13.** 551,66 g tribromfenol
**14.** 11,75 t fenol; 5600 m³ hidrogen
**15.** 9,4 t fenol; 4 480 m³ clor

## CAPITOLUL 3.3

**1.** Patru amine primare, trei amine secundare, o amină terțiară
**2.** 70,73 litri
**3.** A: $CH_3—CH_2Cl$; B: $CH_3—CH_2—CN$
**4.** Benzen → nitrobenzen → anilină → → acetanilidă → *o*-nitro acetanilidă → *o*-nitroanilină → *o*-fenilendiamină

## CAPITOLUL 3.4

**7.** 95%
**8.** 23 g alcool; 0,5 l sol. $K_2Cr_2O^7$
**9.** 1 980,2 kg fenol; 1 769,6 kg ciclohexan
**10.** 6,4 5% alcool metilic; 4,6 g alcool etilic

## CAPITOLUL 3.5

**10.** 592 kg
**11.** 872,2 g
**12.** 44,8 l

## CAPITOLUL 4.2

**1.** Nu; reacția de adiție a apei la alchene nu este o reacție de hidroliză, ci de hidratare
**2.** Formiat de propil, formiat de izopropil, acetat de etil, propionat de metil
**3.** Benzoat de fenil: $C_6H_5—CO.O—C_6H_5$
**4.** 306 g acid acetic; 239,5 g alcool etilic
**5.** Dipalmitostearină

## CAPITOLUL 4.3

**1.** Acetamidă, propionamidă, izobutiramidă, ftalimidă
**2.** A — izobutenă; B — bromură de terțiobutil; C — cianură de terțiobutil
**3.** Propionamida; 3,65 g

## CAPITOLUL 6.1

**1.** $n$ = 1 500; 222,2 t etenă
**2.** *a)* 546 kg etenă; 1 384,5 kg $Cl_2$
*b)* $M$ = 62 500
**3.** 1,428 t cauciuc; 428 kg α-metil stiren
**4.** 500 t cauciuc; 1,47
**5.** 9 329,4 g copolimer
**6.** 336 000
**7.** 40% acrilonitril, 60% butadienă; 1,48
**8.** 95 kg clorură de vinil; 5 kg acetat de vinil

# CUPRINS


**1. Introducere în chimia organică** .... 3

1.1. Definiţia chimiei organice .... 3
1.2. Izolarea şi purificarea substanţelor organice ..... 5
1.3. Compoziţia substanţelor organice ..... 8
1.4. Structura compuşilor organici 13
Exerciţii şi probleme ..... 19

**2. Hidrocarburi** ..... 20

2.1. Alcani ..... 20
Exerciţii şi probleme ..... 29
2.2. Alchene ..... 30
Exerciţii şi probleme..... 38
2.3. Alchine ..... 39
Exerciţii şi probleme ..... 47
2.4. Hidrocarburi aromatice (arene) 48
Exerciţii şi probleme ..... 59
2.5. Petrolul ..... 60
Exerciţii şi probleme ..... 67
Sumarul capitolului ..... 68

**8. Compuşi organici cu funcţiuni simple** 69

3.1. Compuşi halogenaţi ..... 69
Exerciţii şi probleme ..... 73
3.2. Compuşi hidroxilici ..... 74
A. Alcooli ..... 74
B. Fenoli ..... 82
Exerciţii şi probleme ..... 85
3.3. Amine ..... 87
Exerciţii şi probleme ..... 92
3.4. Compuşi carbonilici. Aldehide şi cetone ..... 93
Exerciţii şi probleme ..... 101
3.5. Compuşi carboxilici ..... 101
Exerciţii şi probleme ..... 109

**4. Derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici** ..... 110

4.1. Esteri ..... 111
4.2. Grăsimi ..... 113
Exerciţii şi probleme ..... 118
4.3. Amide ..... 118
Exerciţii şi probleme ..... 120

**5. Substanţe naturale cu importanţă fiziologică** ..... 121

5.1. Aminoacizi ..... 121
5.2. Peptide ..... 123
5.3. Proteine ..... 124
5.4. Zaharide ..... 127
A. Monozaharide ..... 127
B. Dizaharide ..... 132
C. Polizaharide ..... 134
Exerciţii şi probleme ..... 139

**6. Compuşi macromoleculari** ..... 140

6.1. Reacţia de polimerizare ..... 140
6.2. Polimeri mai importanţi .... 143
Exerciţii şi probleme ..... 148
6.3. Reacţia de policondensare.... 149
6.4. Policondensate mai importante 151
6.5. Proprietăţile generale ale compuşilor macromoleculari ..... 154

**7. Relaţii între diferitele clase de compuşi organici** ..... 156

Soluţiile exerciţiilor şi problemelor ..... 158



*Coli de tipar: 10. Format: 16/70×100.*
*Bun de tipar: 4.02.1991. Nr. plan: 37313. Ediţia: 1991.*

Tiparul executat sub comanda nr. 10/1991,
la Întreprinderea Poligrafică „Crişana" Oradea,
Str. Mareşal Ion Antonescu nr. 105,
România

# SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

| NIVELUL ENERGETIC: PERIOADA | NIVELUL ENERGETIC: STRAT | GRUPE PRINCIPALE: I a | GRUPE PRINCIPALE: II a | GRUPE SECUNDARE: III b | IV b | V b | VI b | VII b | VIII b | | I b | II b | GRUPE PRINCIPALE: III a | IV a | V a | VI a | VII a | VIII a |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | K | | | | | | | | | | | 1 H 1,00 | 2 He 4,00 | | | | | |
| 2 | L K | 3 Li 6,94 1 2 | 4 Be 9,01 2 2 | | | | | | | | | | 5 B 10,81 3 2 | 6 C 12,01 4 2 | 7 N 14,00 5 2 | 8 O 15,99 6 2 | 9 F 18,99 7 2 | 10 Ne 20,18 8 2 |
| 3 | M L K | 11 Na 22,98 1 8 2 | 12 Mg 24,31 2 8 2 | | | | | | | | | | 13 Al 26,98 3 8 2 | 14 Si 28,06 4 8 2 | 15 P 30,97 5 8 2 | 16 S 32,06 6 8 2 | 17 Cl 35,45 7 8 2 | 18 Ar 39,94 8 8 2 |
| 4 | N M L K | 19 K 39,10 1 8 8 2 | 20 Ga 40,08 2 8 8 2 | 21 Sc 44,95 2 9 8 2 | 22 Ti 47,90 2 10 8 2 | 23 V 50,94 2 11 8 2 | 24 Cr 51,99 1 13 8 2 | 25 Mn 54,93 2 13 8 2 | 26 Fe 55,84 2 14 8 2 | 27 Co 58,93 2 15 8 2 | 28 Ni 58,71 2 16 8 2 | 29 Cu 63,54 1 18 8 2 | 30 Zn 65,37 2 18 8 2 | 31 Ga 69,72 3 18 8 2 | 32 Ge 72,59 4 18 8 2 | 33 As 74,92 5 18 8 2 | 34 Se 78,96 6 18 8 2 | 35 Br 79,90 7 18 8 2 | 36 Kr 83,8 8 18 8 2 |
| 5 | O N M L K | 37 Rb 85,47 1 8 18 8 2 | 38 Sr 87,62 2 8 18 8 2 | 39 Y 88,90 2 9 18 8 2 | 40 Zr 91,22 2 10 18 8 2 | 41 Nb 92,90 1 12 18 8 2 | 42 Mo 95,94 1 13 18 8 2 | 43 Tc (99) 2 13 18 8 2 | 44 Ru 101,07 1 15 18 8 2 | 45 Rh 102,90 1 16 18 8 2 | 46 Pd 106,40 0 18 18 8 2 | 47 Ag 107,87 1 18 18 8 2 | 48 Cd 112,40 2 18 18 8 2 | 49 In 114,82 3 18 18 8 2 | 50 Sn 118,69 4 18 18 8 2 | 51 Sb 121,75 5 18 18 8 2 | 52 Te 127,60 6 18 18 8 2 | 53 I 126,90 7 18 18 8 2 | 54 Xe 131,30 8 18 18 8 2 |
| 6 | P O N M L K | 55 Cs 132,90 1 8 18 18 8 2 | 56 Ba 137,34 2 8 18 18 8 2 | 57 La 138,91 2 9 18 18 8 2 | 58 — 71 | 72 Hf 178,49 2 10 32 8 2 | 73 Ta 180,95 2 11 32 8 2 | 74 W 183,85 2 12 32 8 2 | 75 Re 186,20 2 13 32 8 2 | 76 Os 190,20 2 14 32 8 2 | 77 Ir 192,22 2 15 32 8 2 | 78 Pt 195,09 1 17 32 8 2 | 79 Au 196,96 2 1 18 32 8 2 | 80 Hg 200,59 2 2 18 32 8 2 | 81 Tl 204,37 3 18 32 18 8 2 | 82 Pb 207,19 4 18 32 18 8 2 | 83 Bi 208,96 5 18 32 18 8 2 | 84 Po (210) 6 18 32 18 8 2 | 85 At (210) 7 18 32 18 8 2 | 86 Rn (222) 8 18 32 18 8 2 |
| 7 | Q P O N M L K | 87 Fr (223) 1 8 18 32 18 8 2 | 88 Ra (226,02) 2 8 18 32 18 8 2 | 89 Ac (227) 2 9 18 32 18 8 2 | 90 — 103 | 104 Ku | 105 Hn | | | | | | | | | | | | |

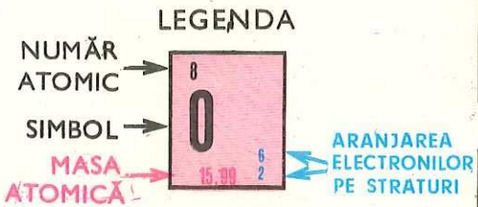
LANTANIDE

| 58 Ce 140,12 2 8 20 18 8 2 | 59 Pr 140,90 2 8 21 18 8 2 | 60 Nd 144,24 2 8 22 18 8 2 | 61 Pm (147) 2 8 23 18 8 2 | 62 Sm 150,35 2 8 24 18 8 2 | 63 Eu 151,96 2 8 25 18 8 2 | 64 Gd 157,25 2 9 25 18 8 2 | 65 Tb 158,92 2 8 27 18 8 2 | 66 Dy 162,50 2 8 28 18 8 2 | 67 Ho 164,93 2 8 29 18 8 2 | 68 Er 167,26 2 8 30 18 8 2 | 69 Tm 168,93 2 8 31 18 8 2 | 70 Yb 173,04 2 8 32 18 8 2 | 71 Lu 174,97 2 9 32 18 8 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

ACTINIDE

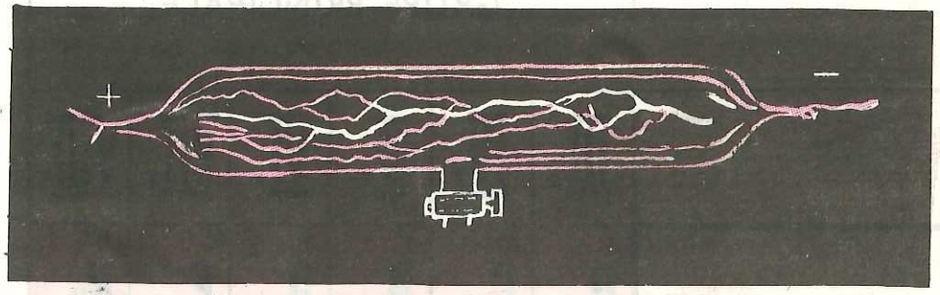
| 90 Th 232,03 2 10 18 32 18 8 2 | 91 Pa (231) 2 9 20 32 18 8 2 | 92 U 238,03 2 9 21 32 18 8 2 | 93 Np (237) 2 8 23 32 18 8 2 | 94 Pu (242) 2 8 24 32 18 8 2 | 95 Am (243) 2 8 25 32 18 8 2 | 96 Cm (247) 2 9 25 32 18 8 2 | 97 Bk (247) 2 8 27 32 18 8 2 | 98 Cf (251) 2 8 28 32 18 8 2 | 99 Es (254) 2 8 29 32 18 8 2 | 100 Fm (253) 2 8 30 32 18 8 2 | 101 Md (256) 2 8 31 32 18 8 2 | 102 No (254) 2 8 32 32 18 8 2 | 103 Lr (257) 2 9 32 32 18 8 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

LEGENDA




Fiul Monica

PLANȘA II




*a*



*b*

PLANȘA I

