

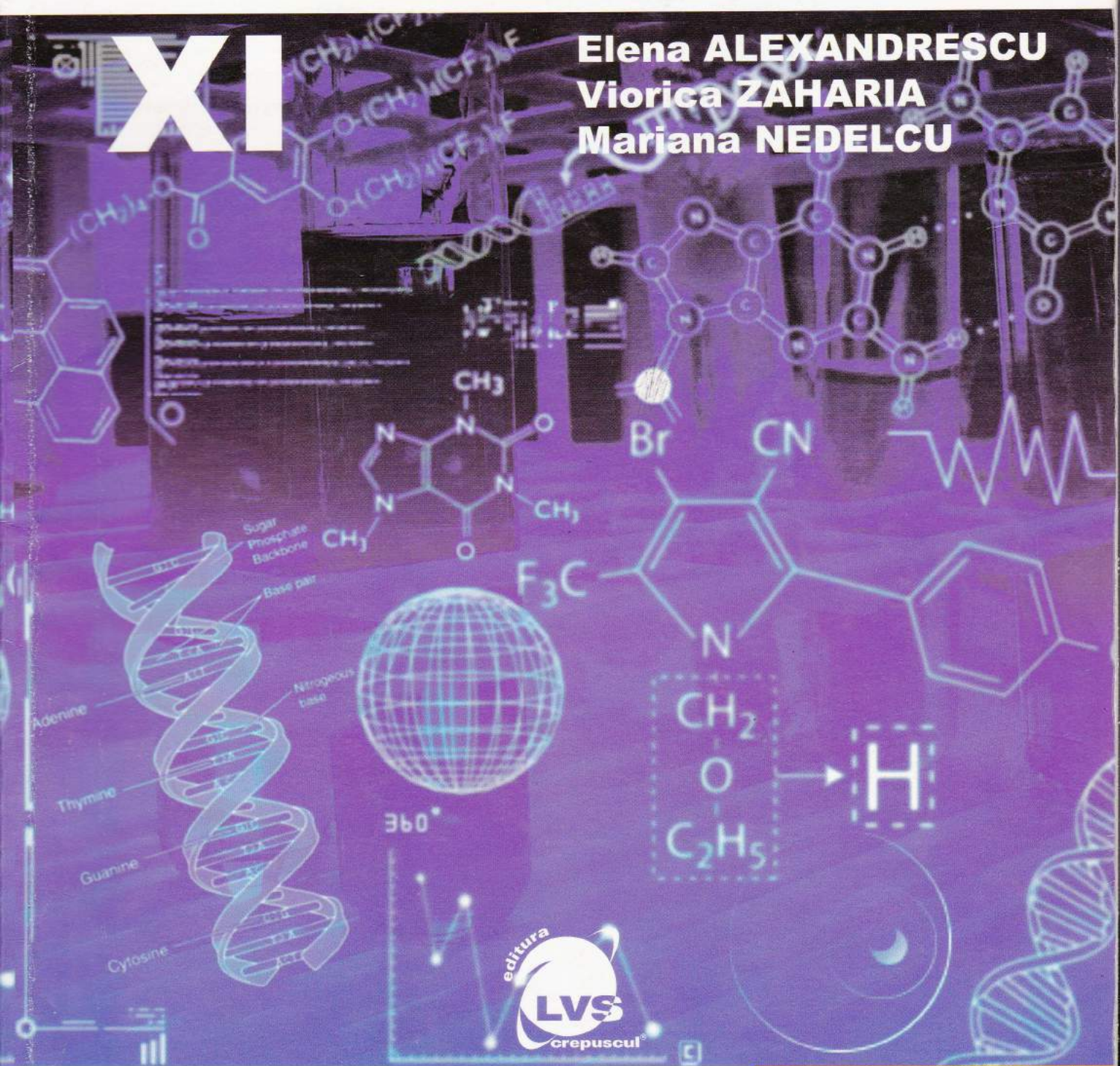
Ministerul Educației și Cercetării

C1

CHIMIE

XI

Elena ALEXANDRESCU
Viorica ZAHARIA
Mariana NEDELICU



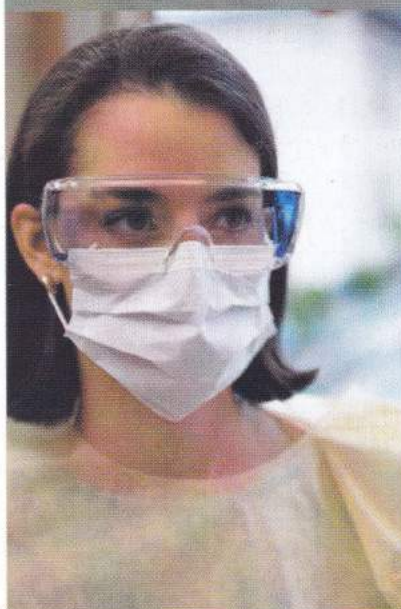
editura
LVS
crepuscul®

2006

Colecția EDUCĂȚIONAL

Compuși organici cu grupe funcționale simple

- 1.1. Clasificarea compușilor organici
- 1.2. Compuși halogenați
- 1.3. Alcooli
- 1.4. Fenoli
- 1.5. Amine
- 1.6. Compuși carbonilici
- 1.7. Compuși carboxilici
- 1.8. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici



Competențe specifice:

- să diferențiezi compușii organici cu funcțiuni după grupa funcțională pe care o conțin în moleculă;
- să denumești conform IUPAC (Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată) unii compuși organici cu funcțiuni simple;
- să identifici principalele proprietăți fizice ale unor compuși organici cu funcțiuni simple în corelație cu structura lor;
- să aplici algoritmi specifici pentru rezolvarea problemelor cantitative;
- să corelezi utilizările unor compuși organici cu funcțiuni simple cu proprietățile lor.



1.1. Clasificarea compușilor organici



Moleculele compușilor organici sunt formate din catene de atomi de carbon de care se leagă atomi ai celorlalte elemente organogene, dintre care cele mai importante sunt: hidrogenul, oxigenul, azotul, sulfurul, halogenii.

Substanțele organice ale căror molecule sunt formate numai din atomi de carbon și de hidrogen se numesc **hidrocarburi**.

Substanțele organice ale căror molecule conțin o anumită grupă funcțională sau anumite grupe funcționale alcătuiesc o clasă de **compuși organici cu funcțiuni**.

Un atom sau o grupă de atomi care imprimă substanțelor din molecula cărora fac parte proprietăți specifice reprezintă o **grupă funcțională**. De exemplu, sunt grupe funcționale: grupa hidroxil ($-\text{OH}$), grupa amino ($-\text{NH}_2$), grupa carboxil ($-\text{COOH}$), atomul de clor ($-\text{Cl}$).

Compușii organici care conțin în moleculă o singură grupă funcțională sau mai multe grupe funcționale identice se numesc **compuși organici cu funcțiuni simple**.

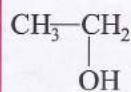
Compușii organici care conțin în moleculă două sau mai multe grupe funcționale diferite se numesc **compuși organici cu funcțiuni mixte**.

În schema 1.1.1. este prezentată o clasificare a celor mai importanți compuși organici.

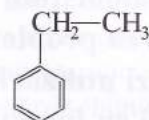
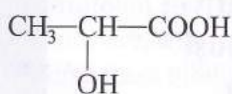
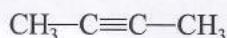
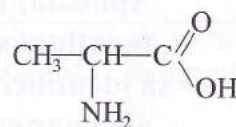
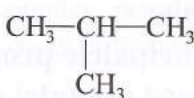
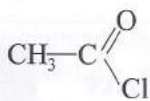
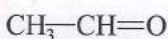
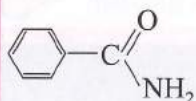
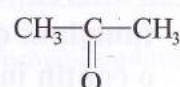
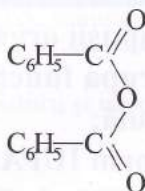
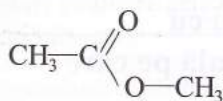
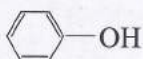
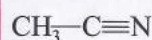
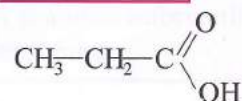
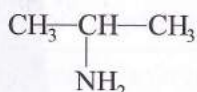


Analizați schema 1.1.1. și formulele plane ale compușilor organici din schema 1.1.2. și scrieți sub fiecare denumirea clasei de compuși organici din care face parte.

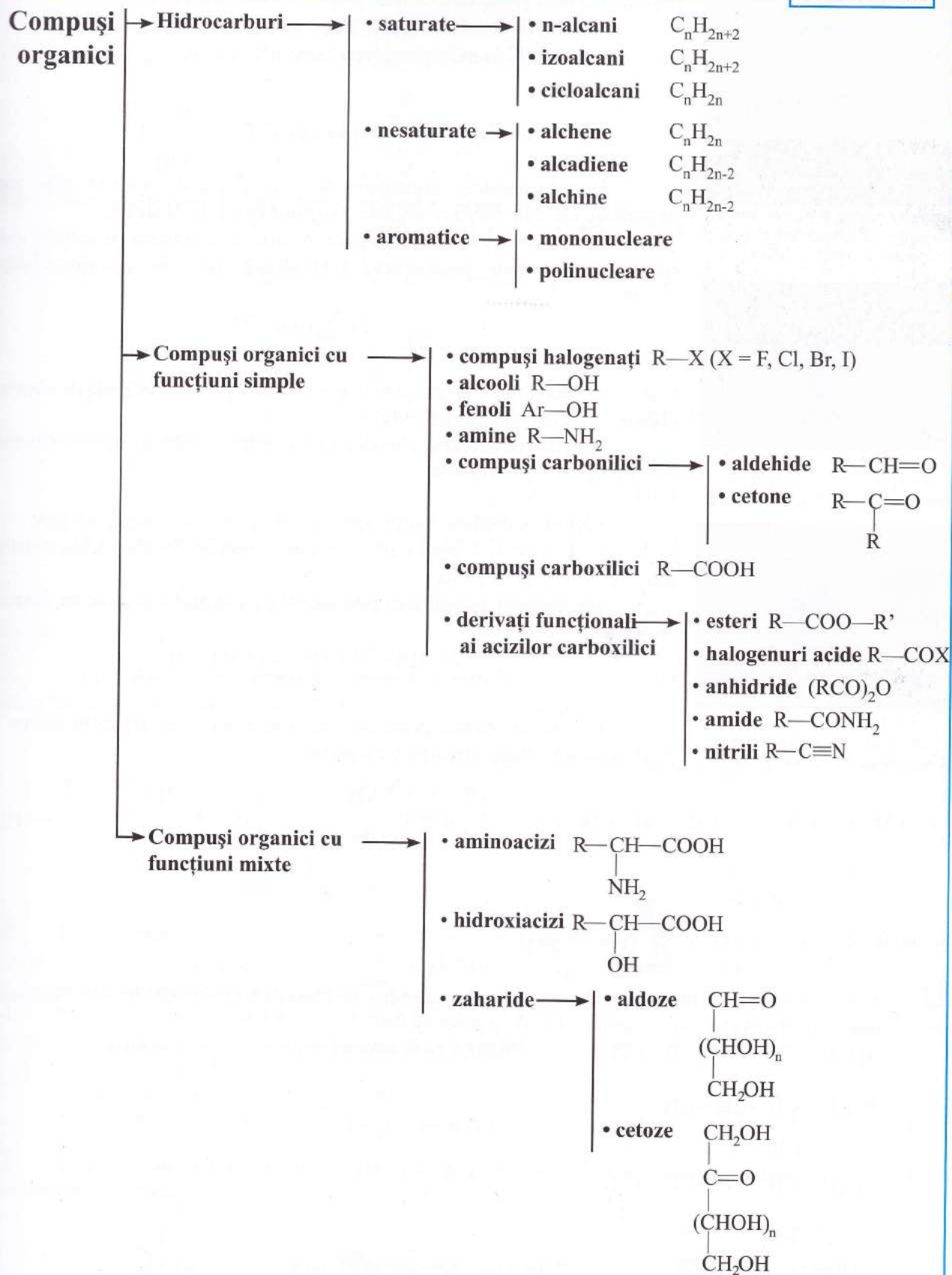
Schema 1.1.2.

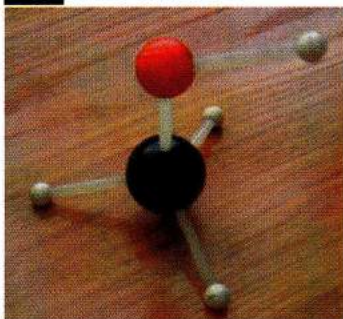


alcool

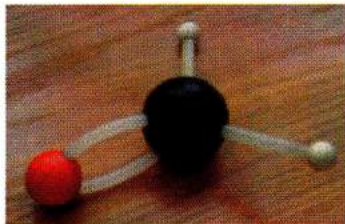


Schema 1.1.1.

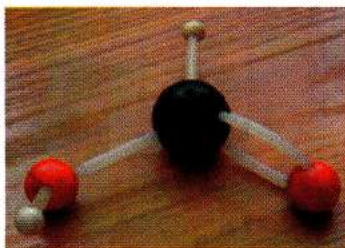




Modelul moleculei unui compus organic cu grupă funcțională monovalentă și $NE=0$.



Modelul moleculei unui compus organic cu grupă funcțională divalentă și $NE=1$.



Modelul moleculei unui compus organic cu grupă funcțională trivalentă și $NE=1$.

După numărul de covalențe ale atomului de carbon care sunt implicate în formarea unei grupe funcționale, grupele funcționale pot fi:

- monovalente, de exemplu: grupa hidroxil ($-\text{OH}$);
- divalente, de exemplu: grupa carbonil (>C=O);
- trivalente, de exemplu: grupa carboxil ($-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$).

În subcapitolele următoare, sunt caracterizate succint cele mai importante clase de compuși organici cu grupe funcționale simple.

O noțiune chimică importantă pentru determinarea structurii unui compus organic este **nesaturarea echivalentă** (NE). Se calculează după relația:

$$NE = \frac{2 + \sum a(n-2)}{2}$$

unde a este numărul de atomi ai unui element aflați într-o moleculă de compus organic și n este valența elementului.

Valoarea nesaturării echivalente oferă primele indicații despre structura substanței organice analizate.

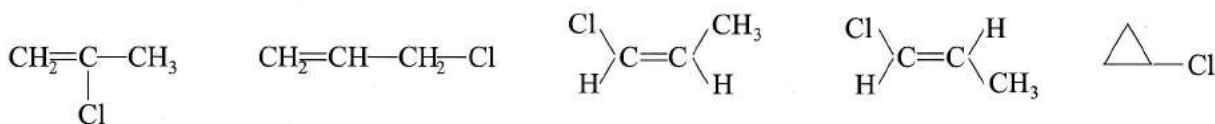
Dacă:

- $NE=0$, substanța conține numai legături σ și are catenă aciclică;
- $NE=x$ ($x=1, 2, 3$ etc.) substanța poate conține x legături π sau x cicluri sau y legături π și $x-y$ cicluri.

De exemplu, nesaturarea echivalentă a compusului organic cu formula moleculară $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ este:

$$NE = \frac{2 + 3(4-2) + 5(1-2) + 1(1-2)}{2} = 1$$

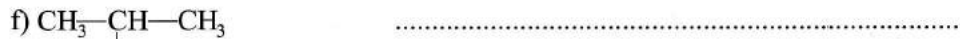
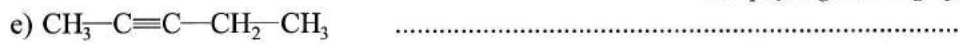
Compusul organic poate conține o legătură π sau un ciclu saturat și poate avea una dintre următoarele structuri:



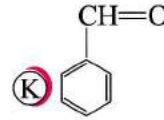
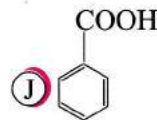
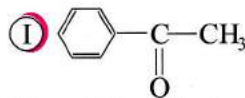
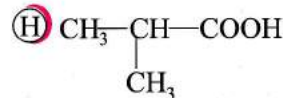
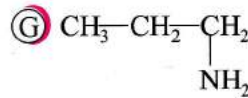
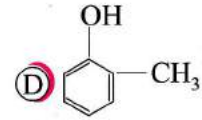
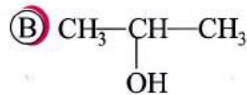
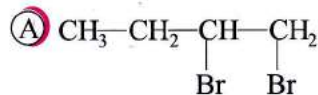
Aplicații

1. Caracterizați fiecare hidrocarbură prezentată mai jos indicând: clasa de hidrocarburi din care face parte, nesaturarea echivalentă (NE) și denumirea. Urmăriți modelul dat.

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ hidrocarbură saturată, n-alcan, $NE=0$, n-pentan
- b) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$



2. Se consideră următorii compuși organici cu grupe funcționale simple:



Marcați în același mod (de exemplu, subliniați cu aceeași culoare) compușii organici care fac parte din aceeași clasă.

3. Un compus monobromurat X conține: 40,81% C, 4,76% H și 54,42% Br. Alegeți variantele corecte referitoare la compusul organic X.

a) Formula moleculară a compusului X este:



b) Nesaturarea echivalentă a compusului X este:



c) Compusul X poate avea o catenă:



4. Pentru o hidrocarbură X cu $NE=2$, raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de hidrogen dintr-o moleculă este 7,2. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la hidrocarbura X.

a) Are formula moleculară C_6H_{10} .

b) Poate avea în moleculă una sau două legături π .

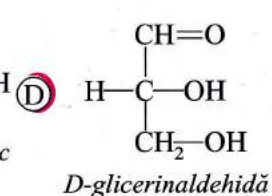
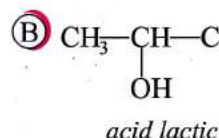
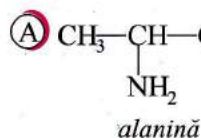
c) Un mol de hidrocarbură X adăunează unul sau doi moli de Br_2 .

d) Este o hidrocarbură saturată.

e) Nu poate avea decât o catenă aciclică.

f) Hidrocarbura X poate fi o alcadienă, o alchină sau o cicloalchenă.

5. Pentru fiecare dintre compușii organici de mai jos, indicați clasa de compuși din care face parte și denumiți grupele funcționale recunoscute.



1.2. Compuși halogenați

O primă clasă importantă de compuși organici cu funcțiuni simple o reprezintă compușii halogenați, numiți și derivați halogenați.

Definiție

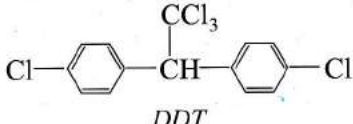

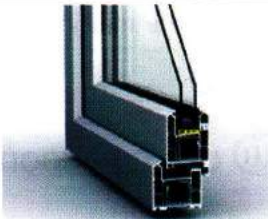



Compușii organici care conțin în molecula lor, drept grupă funcțională, unul sau mai mulți atomi de halogen se numesc compuși halogenați.

Compușii halogenați provin teoretic din hidrocarburi prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu atomi de halogen.

În schema 1.2.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor compuși halogenați.

Schema 1.2.1.

CH_3-Cl <i>clorometan</i> <i>(clorură de metil)</i>	<p>Este un gaz ușor lichefiabil prin comprimare și este utilizat ca agent de răcire în industria frigului. Este folosit ca agent de metilare în diferite sinteze organice și ca anestezic local.</p>
CF_2Cl_2 <i>diclorodifluorometan</i> <i>(freon 12, frigen)</i>	<p>Freonii sunt compuși fluoroclorurați ai metanului sau ai etanului. Sunt substanțe gazoase, ușor lichefiabile, stabile, netoxice, neinflamabile și necorozive. Sunt foarte buni agenți frigorifici și sunt utilizați pe scară largă în tehnica frigului și ca agenți de pulverizare.</p> <p>În ultimul timp, s-a constatat că distrugerea stratului de ozon din atmosferă este datorată și freonilor și, de aceea, s-a limitat fabricarea și utilizarea acestor compuși.</p>
CHCl_3 <i>triclorometan</i> <i>(cloroform)</i>	<p>Este un lichid incolor, mai greu decât apa. Este utilizat ca solvent pentru grăsimi, rășini, sulf etc. Este primul anestezic utilizat în medicină (1848).</p>
CCl_4 <i>tetraclorometan</i> <i>(tetraclorură de carbon)</i>	<p>Este un lichid necombustibil, stabil față de aer, lumină, căldură și diverși agenți chimici. Se folosește ca solvent și la umplerea unor stingătoare de incendii.</p>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ <i>cloroetenă</i> <i>(clorură de vinil)</i>	<p>Se utilizează la obținerea policlorurii de vinil (PVC), masă plastică cu multiple utilizări.</p>
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ <i>tetrafluoroetenă</i>	<p>Formează prin polimerizare o rășină care este foarte rezistentă la temperatură ridicată și la acțiunea agenților chimici, numită teflon.</p>
 <p style="text-align: center;">DDT</p>	<p>Insecticid folosit foarte mult timp.</p>
 <p style="text-align: center;">Sistem de răcire</p>	 <p style="text-align: center;">Tâmplărie din PVC</p>
	 <p style="text-align: center;">Vas de bucătărie placat cu teflon</p>

Denumire

Recomandările după care se stabilesc denumirile compușilor halogenați țin seama de structurile diferite ale acestora și cuprind mai multe subpuncte.

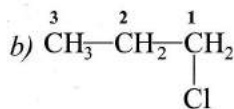
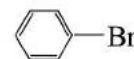
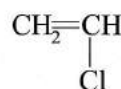
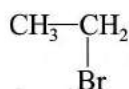
- Se stabilește denumirea hidrocarburii de la care provine teoretic compusul halogenat.
- Se adaugă numele halogenului (fluoro, cloro, bromo, iodo) ca prefix la numele hidrocarburii.
- De la caz la caz, se ține seama și de alte aspecte din convenția IUPAC de denumire a hidrocarburilor.



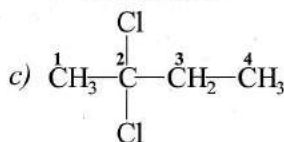
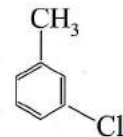
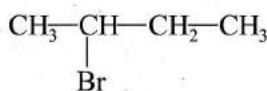
În fiecare dintre secvențele de mai jos, analizați denumirea primului compus halogenat și scrieți sub celelalte formule plane denumirea corespunzătoare. Completați spațiile libere din enunțurile indicate cu cuvintele potrivite.



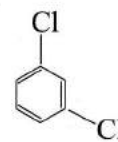
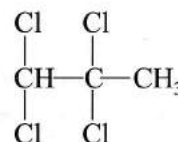
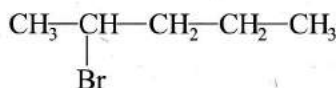
clorometan



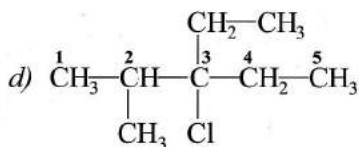
1 - cloropropan



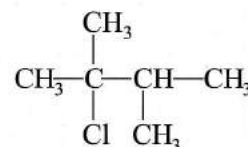
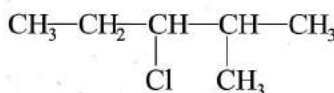
2,2 - diclorobutan



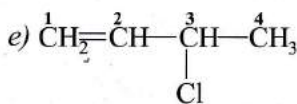
Se indică numărul atomilor de halogen de același fel prin și se alege numerotarea catenei pentru care suma



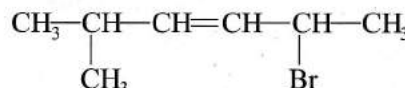
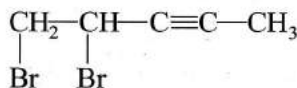
3-cloro-3-etil-2-metilpentan



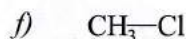
Când catena de atomi de carbon este ramificată, radicalii alchil și halogenii sunt citați în ordine, iar catena de bază este numerotată



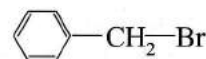
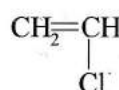
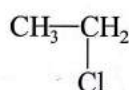
3-cloro-1-butenă



În cazul compușilor halogenați cu catenă nesaturată, legătura multiplă are prioritate față de halogen, primind numărul



clorură de metil



În denumirea uzuală, compusul halogenat este considerat o halogenură a restului hidrocarbonat:

halogenură (clorură,,) + de + numele

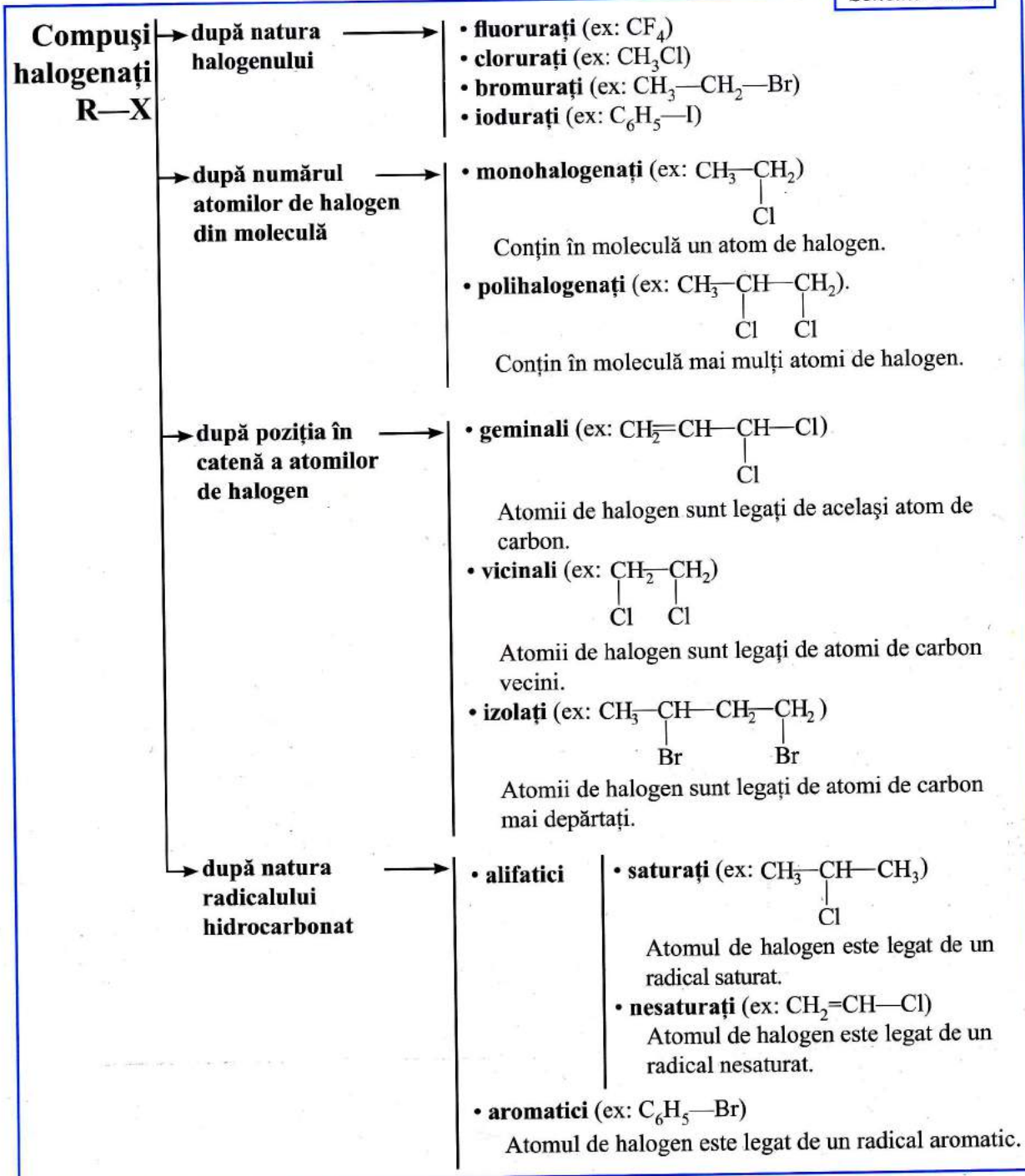
Clasificare

Compușii halogenați reprezintă o clasă de compuși organici cu structuri foarte diverse. Proprietățile lor depind de natura halogenului, de numărul atomilor de halogen din moleculă, de natura radicalului hidrocarbonat de care se leagă halogenul și chiar de poziția atomilor de halogen în catenă. Toate aceste aspecte structurale reprezintă criteriile de clasificare a compușilor halogenați.



Analizați clasificarea compușilor halogenați după diferite criterii cuprinsă în schema 1.2.2. și propuneți câte un exemplu de compus halogenat pentru fiecare caz indicat mai jos.

Schema 1.2.2.

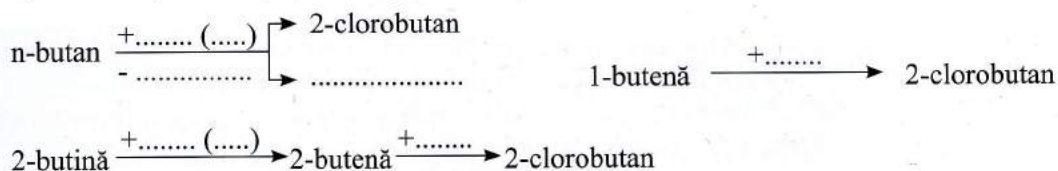


- a) compus diclorurat vicinal nesaturat; b) compus dibromurat aromatic;
c) compus diclorurat geminal saturat; d) compus monoiodurat saturat cu $NE=1$.

Info plus...

Aplicații

1. Se consideră compusul halogenat A cu denumirea 2-clorobutan.
- Indicați formula plană și formula moleculară a compusului A.
 - Indicați formulele plane și denumirile compușilor clorurați izomeri cu A.
 - Identificați reactanții și condițiile de reacție din următoarele reacții de obținere a compusului A.



2. Se consideră reacția: $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{(\text{CCl}_4)} \text{A}$
- Scrieți formula plană și denumirea compusului A.
 - Scrieți formulele plane ale compușilor bromurați izomeri cu A și indicați ce fel de izomeri sunt.
 - Calculați masa de compus A obținută prin reținerea cantitativă a propenei în 80g de soluție de Br_2 de concentrație 4%.

3. Prin clorurarea benzenului la lumină se obține hexaclorociclohexanul în care izomerul numit lindan și utilizat ca insecticid se găsește în procent de masă de 13%.

Din fiecare item, alegeți varianta corectă referitoare la lindan.

- Are formula moleculară:
A) C_6Cl_6 ; B) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$; C) $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$; D) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_6$.
- Are nesaturarea echivalentă:
A) 4; B) 0; C) 1; D) 3.
- Are conținutul în clor, procente de masă:
A) 73,19%; B) 26,8%; C) 75%; D) 80%.
- Masa de benzen necesară obținerii a 145,5 kg lindan este:
A) 30kg; B) 3000g; C) 320kg; D) 300kg.

4. Un compus dibromurat cu NE=1 conține 86,02% brom, procente de masă. Determinați formula moleculară a compusului halogenat și indicați formulele structurale ale izomerilor posibili.

5. În tetraclorura de carbon (CCl_4), covalențele C—Cl sunt orientate tetraedric. În afirmațiile de mai jos referitoare la CCl_4 , alegeți variantele corecte și tăiați variantele greșite.

- Legăturile covalente C—Cl din CCl_4 sunt polare/nepolare, iar molecula de CCl_4 este polară/nepolară.
- CCl_4 este un lichid solubil/insolubil în apă, care este un bun solvent pentru I_2/NaCl .

Portofoliu



Propuneți experimente prin care să identificați câteva proprietăți fizice ale tetraclorurii de carbon (CCl_4) sau ale cloroformului (CHCl_3).

Atenție! Nu inhalați vaporii de CCl_4 sau CHCl_3 .

Urmăriți: starea de agregare, culoarea, solubilitatea în apă, densitatea față de apă, dacă dizolvă I_2 , CuSO_4 , lacul de unghii etc. Tratați cu o soluție alcoolică de AgNO_3 , derivații halogenați dau precipitate (halogenuri de argint). Clorura de argint (AgCl) este un precipitat alb. Folosiți acest experiment pentru a pune în evidență clorul din CCl_4 și CHCl_3 . În același mod, puteți identifica halogenii și din alți compuși halogenați.

Întocmiți un referat în care să prezentați rezultatele acestor experimente și alte informații importante despre substanțele studiate.

1.3. Alcooli

Proprietățile grupei funcționale hidroxil ($-\text{OH}$) sunt influențate de natura restului hidrocarbonat de care se leagă. Din acest motiv, există două clase importante de compuși hidroxilici: alcoolii și fenolii. Fiecare dintre aceștia prezintă proprietăți specifice.

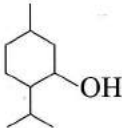
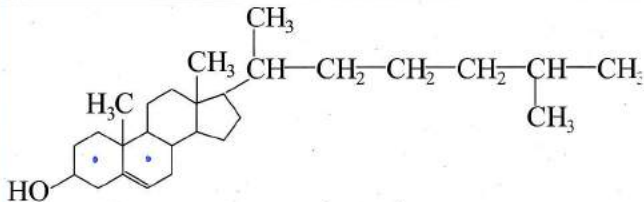


Definiție

Alcoolii sunt compuși organici care conțin în molecula lor grupa hidroxil ($-\text{OH}$) legată de un atom de carbon saturat.

Poliolii conțin în molecula lor mai multe grupe hidroxil legate de atomi de carbon saturați, câte una la un atom de carbon.

În schema 1.3.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor alcooli.

Schema 1.3.1.

CH_3-OH <i>metanol</i> <i>(alcool metilic)</i>	<p>Este utilizat ca solvent pentru grăsimi, lacuri și vopsele, uneori drept combustibil, ca materie primă pentru obținerea formaldehidei, a esterilor metilici etc.</p>
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ <i>etanol</i> <i>(alcool etilic)</i>	<p>Este utilizat la obținerea băuturilor alcoolice, a spiritului medicinal, a parfumurilor, a tincturilor, ca solvent pentru lacuri și vopsele, ca materie primă în sinteza unor compuși organici (esteri, eteri, etc.).</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>2-propanol</i> <i>(alcool izopropilic)</i>	<p>Este utilizat la curățarea suprafețelor murdare ale aparaturii electronice (imprimante, copiatoare, capete audio și video etc.), ca dezinfectant în medicină.</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <i>1,2,3-propantriol</i> <i>(glicerol)</i>	<p>Este folosită ca dizolvant în cosmetică, în medicină, la fabricarea săpunurilor speciale, a dinamitei, la fabricarea lichidelor antigel, la fabricarea unor rășini sintetice.</p>
 <i>mentol</i>	<p>Este principala substanță odorantă din uleiul de mentă. Intră în compoziția unor produse farmaceutice.</p>
 <i>colesterol</i>	<p>Este principalul sterol din organismele animale. Dereglarea metabolismului colesterolului poate conduce la boli cardiovasculare grave.</p>
	
<p>Produse ce conțin mentol</p>	<p>Produse obținute din etanol</p>

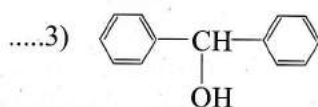
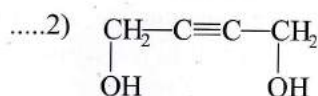
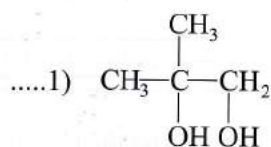
Aplicații

1. După natura atomului de carbon de care se leagă grupa hidroxil ($-\text{OH}$), alcoolii se clasifică în:
- alcoolii primari (grupa $-\text{OH}$ se leagă de un atom de carbon primar): $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$;
 - alcoolii secundari (grupa $-\text{OH}$ se leagă de un atom de carbon secundar): $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$;
 - alcoolii terțiari (grupa $-\text{OH}$ se leagă de un atom de carbon terțiar): $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$.
- Analizați informațiile de mai sus și scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărui alcool din coloana A literele corespunzătoare caracteristicilor alcoolului, din coloanele B și C.

A

B

C



a) alcool monohidroxilic aromatic secundar;

b) diol saturat, cu o grupă $-\text{OH}$ de tip alcool primar și cealaltă de tip alcool terțiar;

c) diol nesaturat cu ambele grupe $-\text{OH}$ de tip alcool primar;

d) alcool monohidroxilic saturat primar;

e) alcool monohidroxilic saturat terțiar;

f) alcool monohidroxilic saturat secundar.

m) $\text{NE}=8$;

n) formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$;

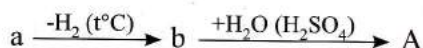
o) $\text{NE}=1$;

p) 5,92% O;

r) 37,2% O;

s) formula generală $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$.

2. Un alcool monohidroxilic saturat cu catenă aciclică A conține 26,66% oxigen. Alcoolul A se poate obține conform schemei de reacții:



- a) Identificați alcoolul A și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice de mai sus.
 b) Scrieți formula plană și denumirea alcoolului B izomer de poziție cu A.
 c) Scrieți formula plană a compusului C izomer cu A și B care are punctul de fierbere mai scăzut decât al celor doi alcooli.
 d) Determinați masa soluției apoase de alcool A, de concentrație 10%, ce se poate prepara din cantitatea de alcool A obținută din 82L, măsurată la 127°C și 4 atm, de hidrocarbură a, dacă randamentul global al reacțiilor este 80%.

3. Identificați următorii alcooli izomeri despre care se cunosc informațiile:
- a) alcoolul A are catenă aciclică liniară și nu se poate obține prin adăugarea apei la o alchenă;
 b) alcoolul B este izomer de poziție cu A;
 c) alcoolul C are catenă aciclică ramificată și are grupa $-\text{OH}$ legată de un atom de carbon primar;
 d) alcoolul D este izomer de catenă cu B și se poate obține prin adăugarea apei la o alchenă;
 e) masa carbonului dintr-un mol de alcool este de trei ori mai mare decât masa oxigenului.

Portofoliu



Alcoolul etilic și glicerina sunt alcooli utilizați la obținerea unor preparate farmaceutice, cum sunt gemoderivatele și tincturile.

Gemoterapia este o metodă de terapie naturistă, care promovează detoxifierea organismului și refacerea țesuturilor afectate de boală cu ajutorul extractelor glicerice sau gliceroalcoolice obținute din muguri sau din alte țesuturi recoltate de la plantele în creștere.

Aflați mai multe informații despre obținerea și utilizările acestor preparate. Preparați câteva tincturi. Elaborați un referat cu această temă.

1.4. Fenoli

A doua clasă de compuși hidroxicici o reprezintă fenolii.

Definiție

Fenolii sunt compuși hidroxicici care conțin grupa hidroxil ($-\text{OH}$) legată de un atom de carbon dintr-un nucleu aromatic. Formula generală a fenolilor este $\text{Ar}-\text{OH}$.

În schema 1.4.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor fenoli.

Schema 1.4.1.



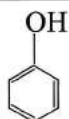
Preparate farmaceutice ce conțin fenoli



Coloranți obținuți din fenoli

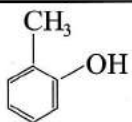


Preparat ce conține timol

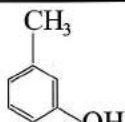


fenol

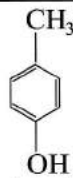
Este utilizat la obținerea unor medicamente, a coloranților, a novolacului și a bachelitei, a unor fibre sintetice, a unor ierbicide, a unor soluții antiseptice.



2-metil-
-1-benzenol
(o-crezol)

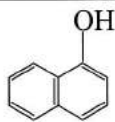


3-metil-
-1-benzenol
(m-crezol)



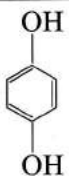
4-metil-
-1-benzenol
(p-crezol)

Creolina este o soluție cu acțiune dezinfectantă care se obține prin dizolvarea crezolilor în soluție de săpun.



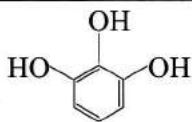
1-naftalenol
(α -naftol)

Este utilizat la obținerea coloranților.



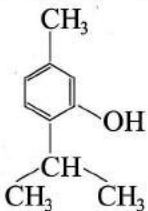
1,4-benzendiol
(hidrochinonă)

Este folosită ca revelator în tehnica fotografică.

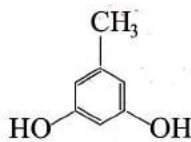


1,3,5-benzentriol
(pirogalol)

Este utilizat la dozarea oxigenului din gaze.



timol



orcina

- Timolul se găsește în uleiul de cimbru și este un dezinfectant slab.
- Orcina se găsește în unele specii de licheni și este substanța de bază a turnesolului, indicator acido - bazic și colorant cunoscut din evul mediu.

Denumire



Modelul moleculei de fenol

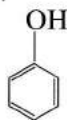


Modelul moleculei de 1,4-dihidroxibenzen

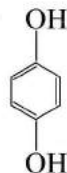
Pentru denumirea fenolilor sunt acceptate mai multe variante, indicate prin următoarele reguli:

a) **indici pentru poziția grupelor hidroxil în molecula arenei + numele arenei + prefix pentru numărul grupelor hidroxil + ol;**

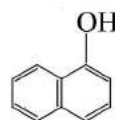
Exemple:



benzenol



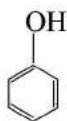
1,4-benzendiol



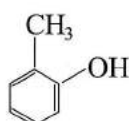
1-naftalenol

b) **indici pentru poziția grupelor hidroxil în molecula arenei + prefix pentru numărul grupelor hidroxil + hidroxi + numele arenei;**

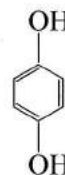
Exemple:



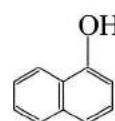
hidroxibenzen



1-hidroxi-2-metilbenzen



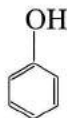
1,4-dihidroxibenzen



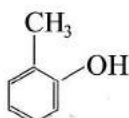
1-hidroxinaftalină

c) **denumiri comune intrate de mult în uz.**

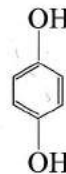
Exemple:



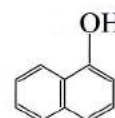
fenol



o-crezol



hidrochinonă



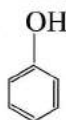
α-naftol

Clasificare

După numărul grupelor hidroxil din moleculă, fenolii se clasifică în:

• **fenoli monohidroxilici** (au în moleculă o singură grupă —OH);

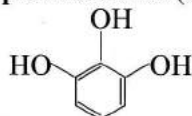
Exemplu:



fenol

• **fenoli polihidroxilici** (au în moleculă două sau mai multe grupe —OH).

Exemplu:



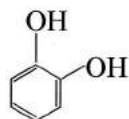
1,2,3-benzentriol (pirogalol)



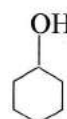
Analizați structura compușilor organici din schema 1.4.2., identificați fenolii și indicați tipul lor.

Schema 1.4.2.

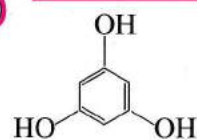
A



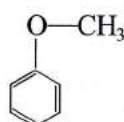
B



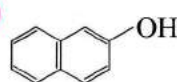
C



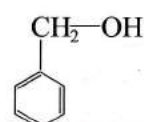
D



E



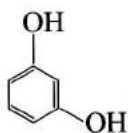
F



Aplicații

1. Completați spațiile libere, după caz, cu denumirea sau formula plană.

(A)

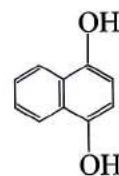


.....
(rezorcină)

(B)

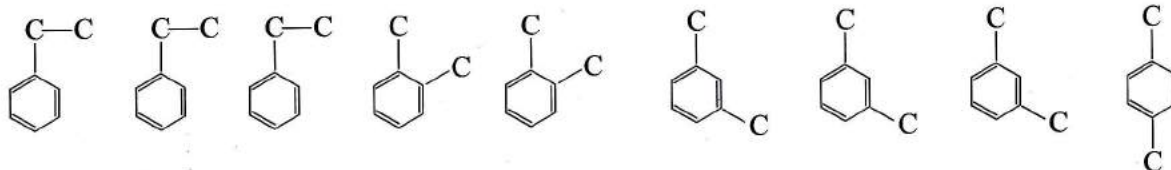
5-metil-1,3-benzendiol
(orcină)

(C)



.....

2. Completați formulele de mai jos, astfel încât să obțineți formulele plane ale fenolilor cu formula moleculară $C_8H_{10}O$.



3. Un fenol monohidroxic A provenit de la o hidrocarbură aromatică mononucleară cu catenă laterală saturată conține 77,77% carbon. Alegeți varianta corectă din fiecare item.

a) Formula moleculară a fenolului A este:

A) $C_8H_{10}O$; (B) C_7H_8O ; C) C_8H_7O ; D) $C_{10}H_8O$.

b) Numărul izomerilor cu formula moleculară a fenolului A este:

A) 3; B) 4; (C) 5; D) 2.

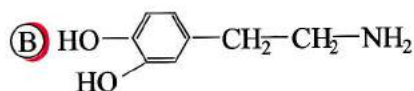
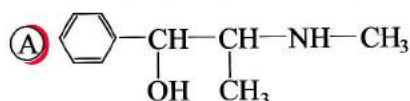
c) Numărul izomerilor cu formula moleculară a fenolului A care au moleculele asociate prin legături de hidrogen este:

(A) 4; B) 5; (C) 3; D) 2.

d) Numărul fenolilor cu formula moleculară considerată este.

A) 2; B) 5; C) 1; (D) 3.

4. Efedrina (A) și dopamina (B) sunt compuși organici ce intră în compoziția unor medicamente.



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii A și B.

a) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte.

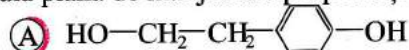
b) În ambii compuși, grupele hidroxil sunt de tip fenol.

c) Grupa hidroxil este de tip alcool secundar în compusul care conține în moleculă doi atomi de carbon secundari.

d) Un amestec echimolecular de A și B care conține $18,066 \cdot 10^{24}$ atomi de oxigen are masa de 3,18 kg.

e) Un amestec de A și B cu masa de 78,9 g, în care cei doi compuși se află în raport molar A : B = 2:3, conține 12,8 g de oxigen.

5. Compusul organic A cu formula plană de mai jos are proprietăți antiseptice.



a) Determinați formula moleculară și raportul de masă C : H : O pentru compusul A.

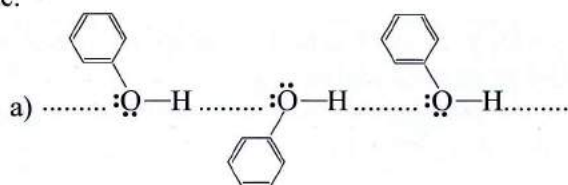
b) Precizați natura grupelor hidroxil din compusul A.

c) Scrieți formulele plane ale compușilor izomeri cu A care au în moleculă două grupe hidroxil de tip alcool primar.

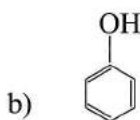
d) Scrieți formulele plane ale compușilor izomeri cu A care au catenă de p-xilen și două grupe hidroxil de tip fenol.

e) Calculați masa de compus A care conține $24,088 \cdot 10^{23}$ atomi de oxigen.

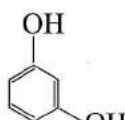
6. În fiecare secvență, analizați informațiile prezentate și completați spațiile libere din enunțuri cu cuvintele potrivite.



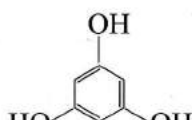
Moleculile fenolilor sunt asociate între ele prin



p.t. = +43°C

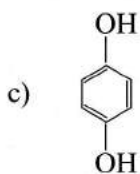


p.t. = +114°C

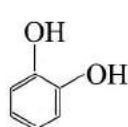


p.t. = +218°C

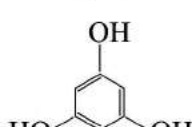
Punctele de topire ale fenolilor cu creșterea numărului de



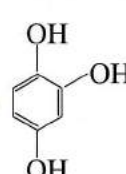
p.t. = +169°C



p.t. = +104°C

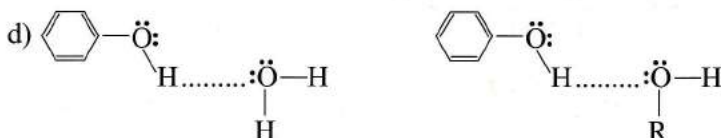


p.t. = +218°C



p.t. = +140°C

Fenolii care au două grupe hidroxil vecine (poziția orto) au puncte de topire mai decât izomerii lor, deoarece există posibilitatea formării unor intra moleculare, ceea ce conduce la stabilirea unui număr mai de legături de hidrogen intermoleculare.



Între grupele hidroxil din fenoli și moleculele apei sau grupele hidroxil din alcooli se stabilesc

Portofoliu



Reacția de culoare a fenolului cu $FeCl_3$

Propuneți experimente prin care să identificați câteva proprietăți ale fenolului.

Atenție! Fenolul este caustic.

Urmăriți: starea de agregare, culoarea, mirosul, solubilitatea în apă, în alcool și în toluen.

Prin tratarea soluțiilor apoase ale fenolilor cu o soluție de $FeCl_3$ apar colorații caracteristice ca urmare a formării unor fenoxizi cu formula generală $(ArOFeCl_2)$. Astfel apar colorațiile: violet pentru fenol și α -naftol, albastru pentru crezoli și hidrochinonă, verde pentru β -naftol etc.

Folosind aceste informații, identificați prezența fenolilor în diferite produse (ulei de cimbru, loțiune antiacneică etc.).

Întocmiți un referat în care să prezentați observațiile reținute din aceste experimente.

1.5. Amine

Multe dintre combinațiile organice naturale sau de sinteză conțin în molecula lor grupa funcțională amino ($-\text{NH}_2$).

Definiție

Compușii organici care au în molecula lor una sau mai multe grupe amino ($-\text{NH}_2$) se numesc amine.

Aminele provin teoretic din amoniac prin substituirea atomilor de hidrogen cu radicali hidrocarbonați.



amoniac



amină primară



amină secundară



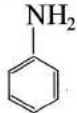
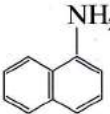
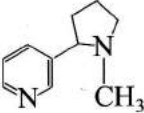
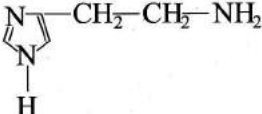
amină terțiară



Fire vopsite cu coloranți sintetici obținuți din amine aromatice.

În schema 1.5.1. sunt prezentate formulele plane, utilizările și importanța unor amine.

Schema 1.5.1.

CH_3-NH_2 metilamină	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ etilamină	Sunt utilizate în sinteza unor medicamente (adrenalină, novocaină etc.).
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$ dimetilamină		Este utilizată la obținerea acceleratoarelor de vulcanizare.
		Este cea mai utilizată amină. Se folosește la sinteza unor coloranți, a unor medicamente, a acceleratoarelor de vulcanizare, a stabilizatorilor pentru pulberea fără fum etc.
		Este utilizată, în special, la obținerea coloranților.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ putresceină		Sunt produși de degradare a organismelor animale și li se datorează mirosul specific de cadavru.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ cadaverină		
		Se găsește în frunzele de tutun și este un excitant al sistemului nervos central și periferic. Reținută în organism din fumul de țigară, determină în timp boli canceroase și cardiovasculare.
		Este responsabilă de apariția stărilor alergice.

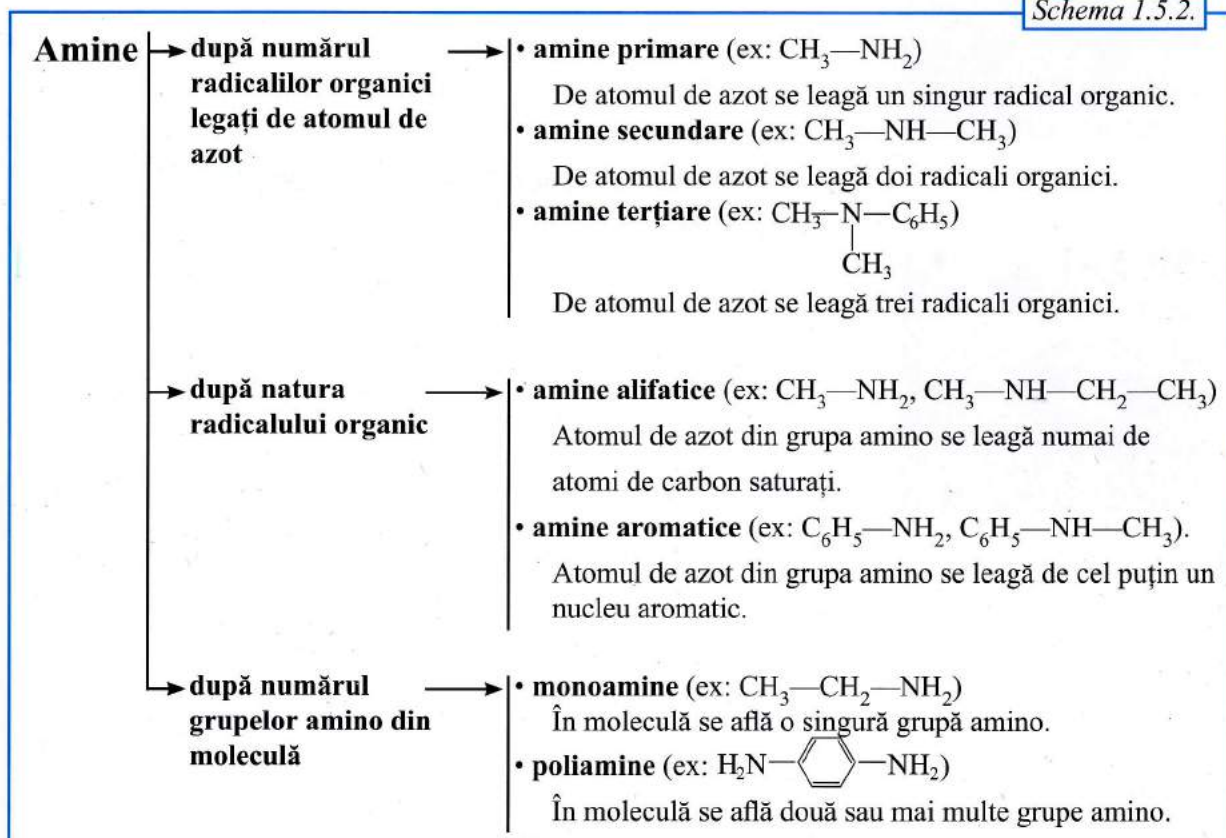
Clasificare

Aminele au structuri foarte diferite. Ele diferă prin numărul și natura radicalilor de hidrocarbură sau prin numărul grupelor amino din moleculă. Aceste diferențe structurale reprezintă criteriile de clasificare a aminelor.



Analizați clasificarea aminelor după diferite criterii cuprinsă în schema 1.5.2. și propuneți câte un exemplu de amină pentru fiecare categorie..

Schema 1.5.2.



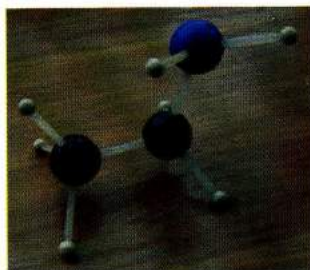
Scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărei amine din coloana A litera corespunzătoare caracterizării aminei, din coloana B.

A	B
... 1)	a) monoamină aromatică secundară;
... 2) $\text{CH}_3\text{—NH—C}_6\text{H}_5$	b) diamină alifatică primară;
... 3) $\text{CH}_3\text{—N—CH}_2\text{—CH}_3$ CH_3	c) monoamină aromatică primară;
... 4) $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ NH_2 NH₂	d) monoamină alifatică terțiară;
... 5)	e) diamină aromatică cu o grupă amino secundară și o grupă amino primară.
	f) monoamină aromatică terțiară

Denumire



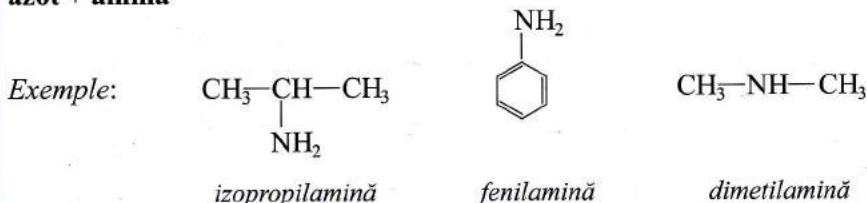
Modelul moleculei de dimetilamină.



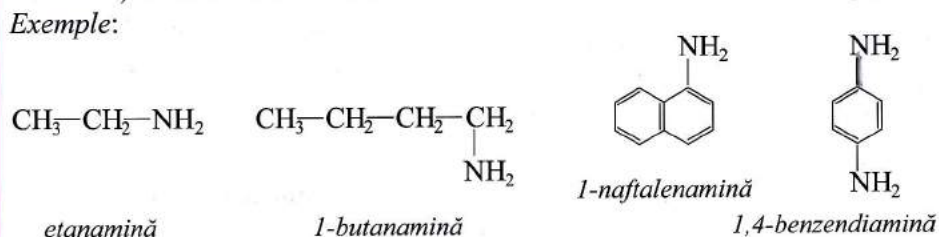
Modelul moleculei de etilamină.

Denumirile aminelor au la bază următoarele două reguli:

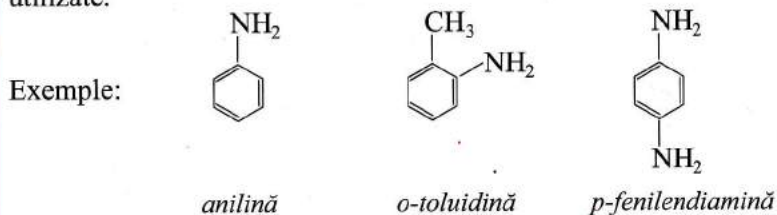
a) **numele radicalului sau al radicalilor care se leagă de atomul de azot + amină**



b) **numele hidrocarburii de bază + amină**



Pentru unele amine sunt acceptate și denumiri mai vechi, mult utilizate.



Structurile foarte diferite ale aminelor au impus anumite precizări pentru fiecare categorie de amine.

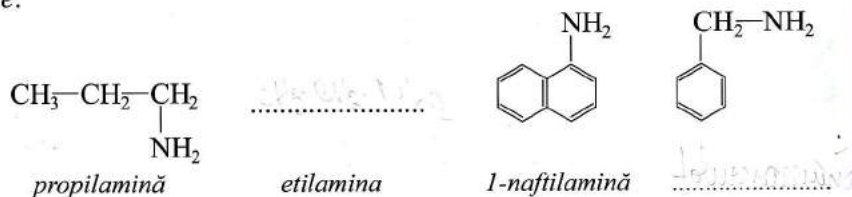


Analizați fiecare regulă de denumire și exemplul dat și completați spațiile libere din celelalte exemple, după caz, cu denumirea sau formula plană.

a) Pentru monoaminele primare de tipul R—NH₂ sau Ar—NH₂ sunt recomandate următoarele reguli:

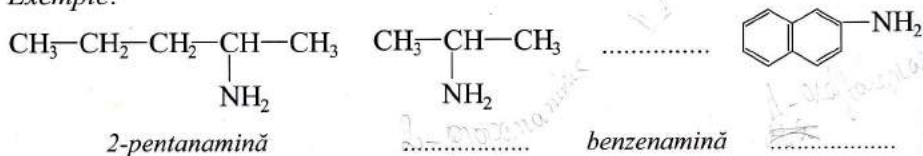
• **numele radicalului alchil (R—) sau aril (Ar—) + amină.**

Exemple:



• **indice de poziție pentru poziția grupei amino + numele hidrocarburii de bază (RH sau ArH) + amină**

Exemple:



b) Pentru diaminele sau poliaminele primare de tipul H₂N—R—NH₂ sau H₂N—Ar—NH₂, este recomandată regula:

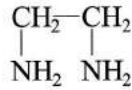
indici de poziție pentru grupele amino + numele hidrocarbunii de bază + prefix pentru numărul grupelor amino + amină

Știați că...

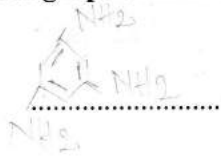
August Wilhem von Hofmann (1818 - 1892), chimist german, a fost profesor la Colegiul Regal de Chimie din Londra și la Universitatea din Berlin. A efectuat cercetări fundamentale asupra gudronului de cărbune și asupra aminelor, contribuind la apariția și dezvoltarea industriei de coloranți sintetici.



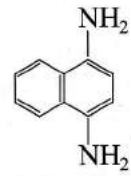
Exemple:



1,2-etandiamină



1,3,5-benzentriamină



1,4-naphthalenamină

c) Pentru aminele secundare și terțiare care conțin radicali identici, de tipul R—NH—R și R—N—R sau Ar—NH—AR și Ar—N—Ar, se recomandă



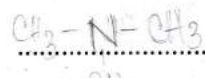
următoarea regulă:

prefix pentru numărul radicalilor + numele radicalului (R— sau Ar—) + amină

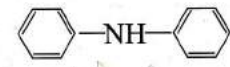
Exemple:



dietilamină



trimetilamină



dietilamină

d) Pentru aminele secundare și terțiare care conțin radicali diferiți, ca de exemplu: R₁—NH—R₂, R₁—N—R₃, Ar₁—NH—Ar₂, Ar—N—R₁, se

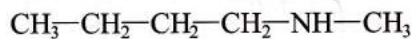


recomandă denumirea lor ca derivați N-substituiți ai unei amine primare, după următoarea regulă:

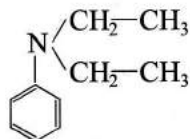
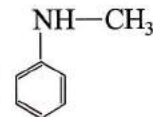
N + numele radicalului legat de azot + numele aminei primare

Ca radical al aminei primare se alege radicalul cu structură mai complexă sau, mai explicit, radicalul prioritar în ordinea: radicalul aromatic polinuclear, radicalul aromatic mononuclear, radicalul alifatic cu catena cea mai lungă.

Exemple:

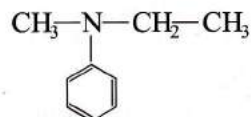


N-metil-butilamină
N-metil-1-butanamină



N,N-diethyl-fenilamină
N,N-diethyl-benzenamină
N,N-diethyl-anilină

N,N-dimetilpropilamină
N,N-dimetil



N-etil-N-metil-fenilamină
N-etil-N-metil-benzenamină
N-etil-N-metil-anilină

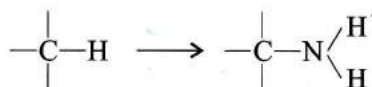
N-fenil-1-.....
N-fenil-1-naftalenamină

Aplicații

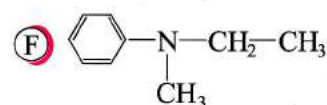
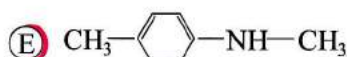
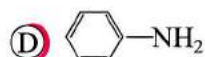
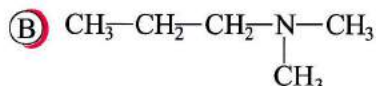
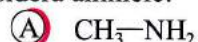
*1. Completați spațiile libere din tabelul de mai jos, după caz, cu formula plană, denumirea sau caracterizarea aminei.

Formula plană	Denumirea	Caracterizarea aminei
$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_3$	dietilamină	amină alifatică
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	trifenilamină	amină aromatică
?	N-fenilbenzilamină	amină secundară
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	1,3-bis(amină)	diamină
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-aminopropană	amină primară alifatică

2. Pentru amine se pot indica mai multe formule generale în funcție de particularitățile lor structurale. La determinarea acestora se ține seama de faptul că introducerea unei grupe amino în molecula unei hidrocarburi conduce la mărirea numărului de atomi de hidrogen cu o unitate.



Se consideră aminele:



a) Identificați particularitățile structurale ale aminelor A, B, C și indicați formula generală a seriei de amine din care fac parte aceste amine.

b) Scrieți formula plană și denumirea aminei secundare care face parte din seria aminelor A, B, C și a cărei moleculă este formată din 10 atomi.

c) Identificați particularitățile structurale ale aminelor D, E, F și indicați formula generală a seriei de amine din care fac parte aceste amine.

d) Scrieți formula plană și denumirea aminei terțiare care face parte din seria aminelor D, E, F și pentru care raportul dintre masa atomilor de carbon și suma maselor atomilor de hidrogen și azot din moleculă este egal cu 3,84.

3. Despre patru compuși organici izomeri A, B, C, D se cunosc următoarele informații:

- au formula procentuală: 61,01% C, 23,73% N și 15,25% H și masa moleculară $M=59$;
- în izomerul D, toți atomii de carbon sunt nulari;
- în izomerul C, un atom de carbon este nular, iar restul sunt primari;
- în izomerul B, grupa funcțională se leagă de un atom de carbon secundar.

Determinați formula moleculară a celor patru izomeri și indicați formule plane și denumirile lor.

4. O monoamină cu NE=4 conține 11,57% N. Alegeți varianta corectă din fiecare item.

a) Formula moleculară a aminei este:

A) $C_{11}H_8N$; B) $C_8H_{10}N_2$; C) $C_8H_{11}N$; D) C_6H_7N .

*b) Numărul de amine aromatice primare cu această formulă moleculară este:

A) 7; B) 14; C) 9; D) 8.

*c) Numărul de amine secundare cu această formulă moleculară este:

A) 5; B) 6; C) 8; D) 10.

*d) Numărul de amine terțiare cu această formulă moleculară este:

A) 0; B) 4; C) 8; D) 1.

5. Analizați punctele de fierbere ale alcoolilor și ale aminelor din tabelul de mai jos și marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte.

Substanța	CH_3-OH	CH_3-NH_2	CH_3-CH_2-OH	$CH_3-CH_2-NH_2$
p.f. (°C)	+64,7	-6,7	+78,3	+16,8

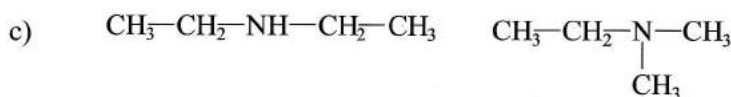
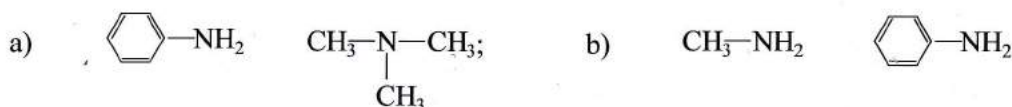
a) Aminele au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcoolilor, deoarece au mase moleculare mai mari.

b) Aminele au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcoolilor, deoarece au moleculele asociate numai prin forțe de dispersie.

c) Aminele au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcoolilor, deoarece legăturile de hidrogen generate de grupele $-NH_2$ sunt mai slabe decât cele generate de grupele $-OH$.

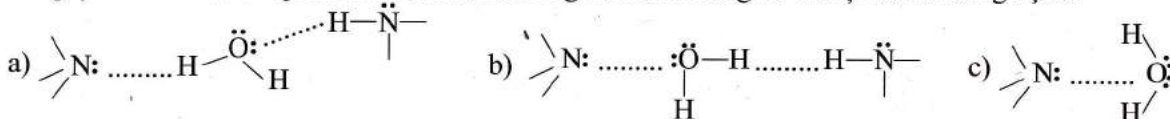
d) Legăturile de hidrogen generate de grupele amino ($-NH_2$) sunt mai slabe decât legăturile de hidrogen generate de grupele hidroxil ($-OH$), deoarece azotul are electronegativitate mai mică decât oxigenul.

6. În fiecare cuplu, subliniați amina cu punctul de fierbere mai ridicat. Argumentați alegerea făcută.



7. Aminele inferioare sunt solubile în apă, pentru că se pot stabili legături de hidrogen între moleculele lor și moleculele apei.

Alegeți varianta care reprezintă corect aceste legături de hidrogen. Tăiați variantele greșite.



8. Un amestec de benzenamină (A) și 1,4-benzendiamină (B) conține 22,653% N.

a) Calculați raportul molar A : B din amestec.

b) Calculați masa unui amestec de A și B ce conține 0,6 moli.

Portofoliu



Anilină

Anilina are multe utilizări. Informați-vă despre proprietățile și utilizările anilinei. În laborator, verificați câteva dintre aceste proprietăți. Urmăriți: starea de agregare, culoarea, mirosul, solubilitatea în apă, în alcool, în toluen. Stabiliți cu ajutorul indicatorilor acido - bazici sau a hârtiei indicatoare de pH caracterul acido - bazic al soluției apoase de anilină.

Întocmiți o fișă de lucru, în care să indicați: modul de lucru, ustensilele de laborator și reactivii folosiți, observațiile făcute și concluziile la care ați ajuns.

1.6. Compuși carbonilici

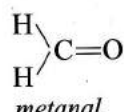
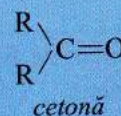
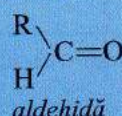
Grupa >C=O , în care un atom de oxigen este legat de un atom de carbon printr-o legătură dublă, reprezintă grupa funcțională carbonil.

Definiție

Compușii organici care conțin în moleculă grupa funcțională >C=O se numesc compuși carbonilici.

Compușii carbonilici în care grupa carbonil (>C=O) este legată de un radical organic și de un atom de hidrogen se numesc aldehide.

Compușii carbonilici în care grupa carbonil (>C=O) este legată de doi radicali organici se numesc cetone.



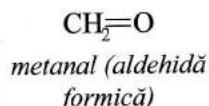
În cea mai simplă aldehidă, cu formula moleculară CH_2O , ambele valențe ale grupeii carbonil sunt satisfăcute cu atomi de hidrogen.

În schema 1.6.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor compuși carbonilici.

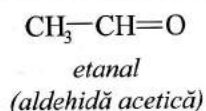
Schema 1.6.1.



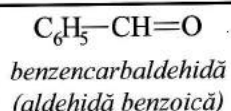
Preparate anatomice conservate în formol



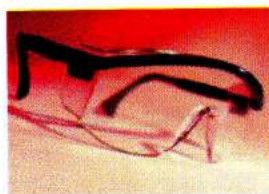
Are numeroase întrebuințări. Este un toxic puternic pentru microorganisme și, de aceea, se folosește ca dezinfectant, în stare de gaz, sau în soluție apoasă de concentrație 40%, numită formol sau formalină. Formaldehida denaturează proteinele și din această cauză se utilizează la conservarea preparatelor anatomice. Se folosește la fabricarea oglinzilor, în industria pielăriei, la fabricarea unor coloranți, în arta fotografică. În industria chimică, cea mai importantă utilizare este ca materie primă pentru obținerea bachelitei și novolacului.



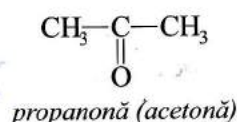
Este utilizată la obținerea acidului acetic și la fabricarea alcoolului butilic care este un bun dizolvant.



Se folosește la sinteza unor coloranți și în industria cosmetică la parfumarea săpunurilor.



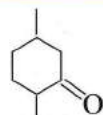
Obiect confecționat din plexiglas



Este utilizată ca dizolvant în industria lacurilor, pentru extragerea grăsimilor, la dizolvarea acetilenei în tuburi de oțel. Se folosește ca materie primă la obținerea cloroformului și a metacrilatului de metil, monomer pentru obținerea plexiglasului. Este un bun solvent pentru acetatul de celuloză și pentru lacurile și filmele de nitroceluloză.

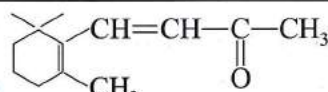


Mentă



mentonă

Este o componentă odorantă a uleiului de mentă.

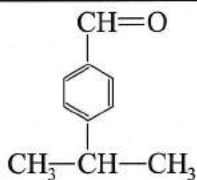


ianonă

Este o componentă odorantă a uleiului de violete.



Semințe de chimion



cuminol

Se găsește în uleiul eteric din semințele de chimion.

Clasificare

Compușii carbonilici reprezintă o clasă de compuși organici cu structuri foarte diverse. Proprietățile lor sunt determinate de natura grupei carbonil (aldehidă sau cetonă), de numărul grupelor carbonil din moleculă și de natura radicalilor hidrocarbonați care se leagă de grupa carbonil și care pot proveni de la hidrocarburi saturate, nesaturate sau aromatice.

Aceste aspecte structurale reprezintă și criteriile de clasificare a compușilor carbonilici.

Știați că...

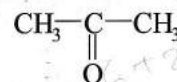
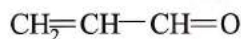
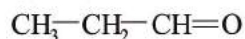
• Iasmona, o cetonă ciclică, se găsește în uleiul de iasomie.

• Aldehidele cu catenă normală de C_8-C_{10} se găsesc în uleiurile eterice de lămâie și de trandafiri.

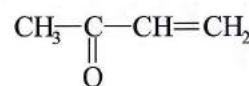
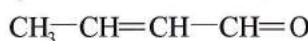
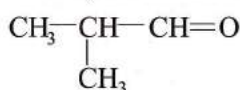


Analizați criteriile de clasificare a compușilor carbonilici prezentate mai sus și, în fiecare secvență, identificați și subliniați compusul carbonilic cerut.

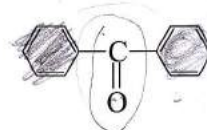
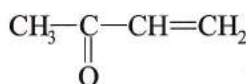
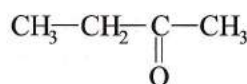
a) aldehidă saturată:



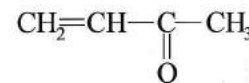
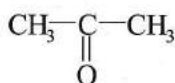
b) aldehidă nesaturată:



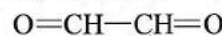
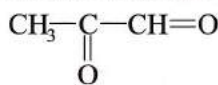
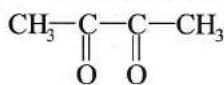
c) cetonă saturată:



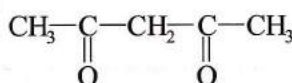
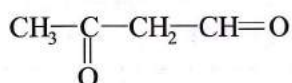
d) cetonă nesaturată:



e) compus dicarbonilic cu ambele grupe carbonil de tip aldehidă:



f) compus dicarbonilic cu o grupă carbonil de tip cetonă și cu cealaltă de tip aldehidă:



Denumire

Știați că...

• Denumirea de aldehidă derivă din "alcool dehydrogenatus", termen care indică faptul că aldehydele se obțin din alcoolii prin dehidrogenare în momentul oxidării.

• În 1821 Döbereiner prepară pentru prima dată acetaldehida.



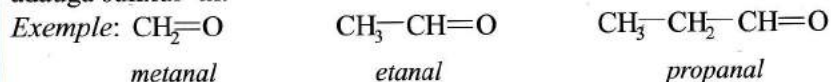
Modelul moleculei de etanal.



Modelul moleculei de propanal.

○ Pentru denumirea **aldehidelor** sunt folosite mai multe variante indicate prin regulile de mai jos. Variantele a și b sunt recomandate de IUPAC, iar variantele c și d indică denumiri uzuale acceptate.

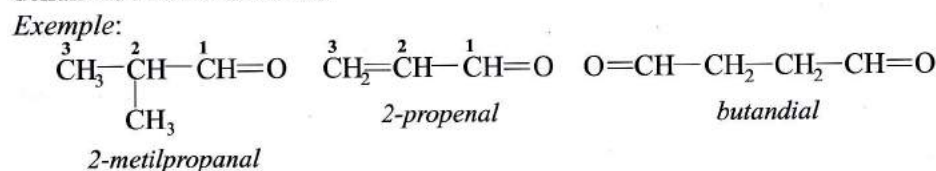
a) La numele hidrocarbunii cu aceeași catenă de atomi de carbon se adaugă sufixul **-al**.



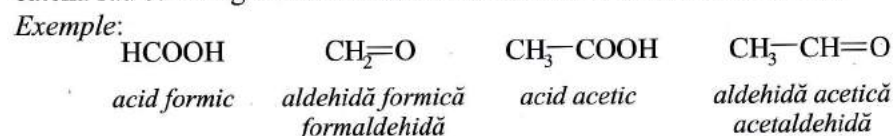
b) Se alege cea mai lungă catenă de atomi de carbon care conține grupa $-\text{CH}=\text{O}$ și se denumește hidrocarbura corespunzătoare.

Se adaugă sufixul **-al** la numele hidrocarbunii.
 Numerotarea catenei începe de la atomul de carbon al grupei $-\text{CH}=\text{O}$ care va avea întotdeauna indicele de poziție 1.

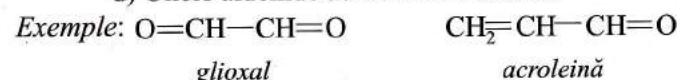
De la caz la caz, se ține seama și de celelalte indicații din regulile de denumire a hidrocarburilor.



c) Se adaugă cuvântul aldehidă înaintea numelui acidului cu aceeași catenă sau se adaugă sufixul aldehidă la rădăcina numelui acestui acid.

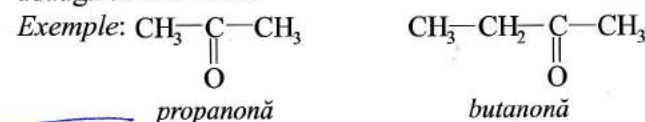


d) Unele aldehide au denumiri uzuale.



○ Pentru denumirea **cetonelor** sunt folosite mai multe variante indicate prin regulile de mai jos. Variantele a și b sunt recomandate de IUPAC, iar variantele c și d indică denumiri uzuale acceptate.

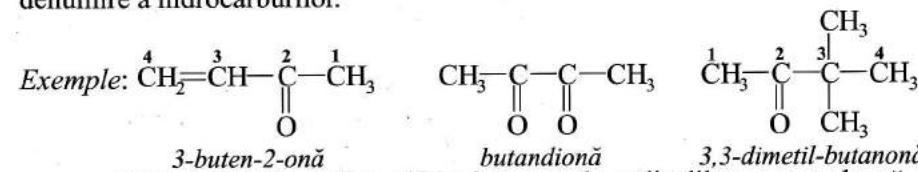
a) La numele hidrocarbunii cu aceeași catenă de atomi de carbon se adaugă sufixul **-onă**.



b) Se alege cea mai lungă catenă de atomi de carbon care conține grupa $\text{>C}=\text{O}$ și se denumește hidrocarbura corespunzătoare.

Se adaugă sufixul **-onă** la numele hidrocarbunii.
 Numerotarea catenei se face astfel încât grupa carbonil să aibă indicele de poziție cel mai mic, grupa carbonil având prioritate față de radicalii alchil sau legăturile multiple.

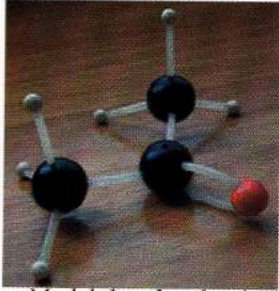
De la caz la caz, se ține seama și de celelalte indicații din regulile de denumire a hidrocarburilor.



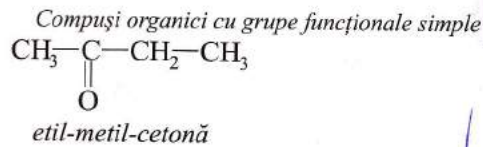
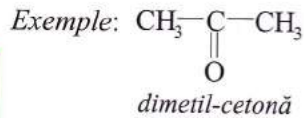
c) Se indică în ordine alfabetică numele radicalilor care se leagă de grupa $\text{>C}=\text{O}$ și apoi cuvântul cetonă.

Știați că...

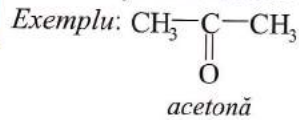
Denumirea de cetonă derivă din numele celui mai simplu reprezentant al acestor compuși carbonilici, acetona.



Modelul moleculei de propanonă.



d) Unele cetone au denumiri uzuale.



Analizați denumirile propuse pentru compușii carbonilici de mai jos, alegeți variantele corecte și tăiați variantele greșite.

- (A) $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ etandial glioxal
- (B) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 4-pentanonă
2-pentanonă
metil-propil-cetonă
- (C) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{O}$ 2,2-dimetilpentanal
2,2-dimetilpropanal
- (D) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 2-metil-3-butanonă
3-metil-butanonă
izopropil-metil-cetonă
- (E) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{O}$ aldehydă benzoică
benzenaldehydă
- (F) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 2,3-pentandionă
3,4-pentandionă

Proprietăți fizice**• Elemente de structură care determină proprietățile fizice**

Legătura dublă C=O este polară. Din această cauză, moleculele aldehydelor și cetonelor sunt polare și între ele se exercită forțe van der Waals de dispersie și dipol - dipol.

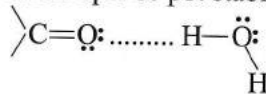
• Puncte de fierbere și de topire

La temperatura obișnuită, metanalul este un gaz, iar celelalte aldehyde și cetone sunt substanțe lichide sau solide.

Punctele de topire și de fierbere cresc cu creșterea masei moleculare și a polarității moleculei.

• Solubilitate

Termenii inferiori ai compușilor carbonilici sunt solubili în apă, deoarece între moleculele lor și moleculele apei se pot stabili legături de hidrogen.



Formaldehida, acetaldehida și acetona se dizolvă în apă în orice proporție (sunt miscibile cu apa).

Solubilitatea în apă a compușilor carbonilici scade cu creșterea masei moleculare. Compușii carbonilici sunt solubili și în solvenți organici, iar cei lichizi sunt buni solvenți pentru lacuri, vopsele, unele mase plastice etc.

• Proprietăți organoleptice

Formaldehida are un miros puternic dezagreabil (miros de formol). Aldehydele și cetonele lichide au mirosuri specifice, uneori dezagreabile, altele plăcute. Acetaldehida are miros de mere verzi, iar benzenaldehydă de migdale amare. Multe aldehyde și cetone sunt utilizate în parfumerie.

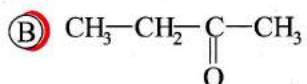
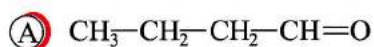
Compusul carbonilic	p.f. (°C)
$\text{CH}_2=\text{O}$	-19
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$	+20,8
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	+48
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	+56,2
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	+79,2

Aplicații

1. Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sunt adevărate și care sunt false completând cu litera A sau F spațiul liber din fața enunțului.

- F a) În aldehyde, grupa >C=O este legată de doi radicali hidrocarbonați diferiți, iar în cetone, grupa >C=O este legată de doi radicali hidrocarbonați identici.
- A b) Propanalul și acetona sunt compuși organici izomeri.
- A c) Propanona este cea mai simplă cetonă.
- A d) Formula generală a compușilor monocarbonilici saturați cu catenă aciclică este $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.
- e) Formulei moleculare $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ îi corespund patru aldehyde și trei cetone.

*2. După caz, completați fiecare spațiu liber cu denumirea sau formula plană a compusului carbonilic.



(C)

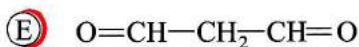
.....

.....

fenil-metil-cetonă

(D)

benzaldehydă



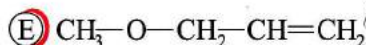
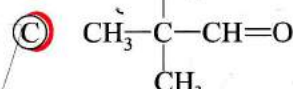
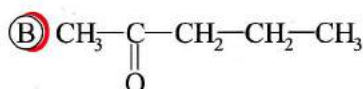
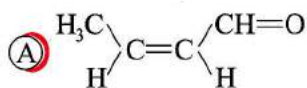
(F)

acetona

*3. Prin adăugarea apei la o alchină se obține un compus carbonilic ce conține 22,22% O.

- a) Determinați formula moleculară a compusului carbonilic.
- b) Scrieți formulele plane și denumirile aldehydelor cu această formulă moleculară și precizați ce fel de izomeri sunt.
- c) Scrieți formula plană și denumirea cetonei cu această formulă moleculară.

*4. Se consideră următorii compuși organici cu oxigen:

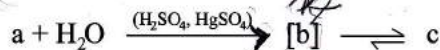


Indicați structurile următorilor izomeri:

- A' izomer geometric cu A;
- B' izomer de poziție cu B;
- C' izomer de catenă cu C;
- D' aldehydă izomeră cu D;
- E' cetonă izomeră cu E.

*5. Se supun oxidării parțiale, în prezență de oxizi de azot, 224 m^3 (c.n.) de metan. Dacă randamentul procesului este de 80%, calculați masa de formol (concentrație 40%) obținută prin dizolvarea formaldehidei rezultate din reacție în apă.

*6. Se consideră reacția:

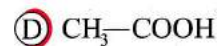
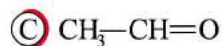
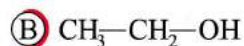
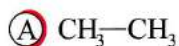


unde a este hidrocarbura cu $\text{NE}=2$ ce conține 92,3% carbon.

- a) Identificați compușii organici a, b, c și scrieți ecuația reacției chimice.

b) Calculați volumul (c.n.) de hidrocarbură a necesar obținerii a 440g de soluție apoasă de compus c, de concentrație 60%, considerând reacțiile totale.

7. Se consideră compușii organici:

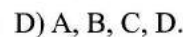
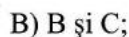
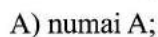


Alegeți varianta corectă pentru fiecare item.

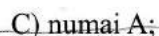
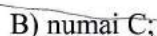
a) Punctele de fierbere cresc în ordinea:



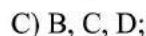
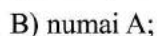
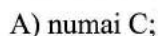
b) Sunt solubile în apă substanțele:



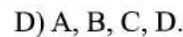
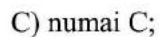
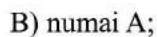
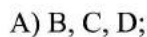
c) Au moleculele asociate prin legături de hidrogen substanțele:



d) Au moleculele asociate numai prin forțe de dispersie substanțele:



e) Formează legături de hidrogen cu moleculele apei substanțele:



8. O soluție apoasă de etanal (A) și propanonă (B) se caracterizează prin fracțiile molare: $X_A=0,125$, $X_B=0,25$. Calculați:

a) compoziția procentuală de masă a soluției;

b) raportul molar A : B : H_2O din soluție;

c) masa de etanal și masa de propanonă din 500 g de soluție;

d) conținutul în oxigen al soluției, exprimat în procente de masă.

Portofoliu



2,4-dinitrofenilhidrazonă

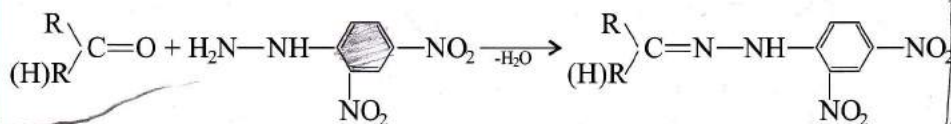


Reacția dintre o aldehydă și reactivul Fehling

Formaldehida, acetaldehida, benzaldehida, acetona și butanona au multiple utilizări. Informați-vă despre proprietățile și utilizările acestor compuși carbonilici și întocmiți, pentru fiecare compus, câte o fișă care să cuprindă cele mai importante informații.

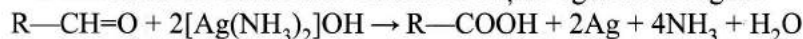
În laborator, verificați câteva dintre aceste proprietăți. Urmăriți: starea de agregare, mirosul, culoarea, solubilitatea în apă, dacă dizolvă uleiul alimentar, lacul de unghii etc.

Atât aldehidele cât și cetonele formează cu 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) precipitate colorate în nuanțe de galben-oranj.

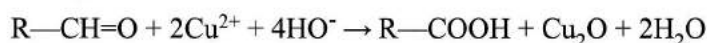


Spre deosebire de cetone, aldehidele se pot oxida la acizi carboxilici și pot reduce reactivii Tollens și Fehling.

Prin reducerea reactivului Tollens se obține oglinda de argint.



Reactivul Fehling este redus de aldehide la cald la Cu_2O , precipitat roșu - cărămiziu.



Experimentați aceste reacții pentru acetaldehidă și acetona. Folosind acești reactivi identificați existența compușilor carbonilici în unele preparate naturale (ulei de mentă, ulei de chimion, scorțișoară etc.). Întocmiți un referat în care să prezentați rezultatele experimentelor.

1.7. Compuși carboxilici

Mulți termeni din clasa de compuși organici numită compuși carboxilici sau acizi carboxilici au utilizări practice.

Definiție

Acizii carboxilici sunt compuși organici care conțin în moleculă grupa funcțională carboxil (—COOH) legată de un radical hidrocarbonat.

Formula generală a acizilor carboxilici este R—COOH .

În schema 1.7.1., sunt prezentate formulele plane și utilizările unor acizi carboxilici.

Schema 1.7.1.



Produse ce conțin acid benzoic



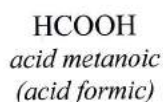
Smirna



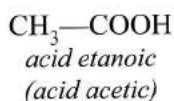
Ambalaje din PET



Fructe ce conțin acid citric



Se utilizează în tăbăcărie pentru decalcificarea pieilor, în industria textilă ca mordant.

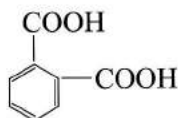


Este cel mai utilizat acid carboxilic. Soluția diluată de acid acetic (3-9%), numită oțel, este folosită în alimentație. Se utilizează la obținerea unor medicamente (aspirină), a mătășii acetat, a unor esteri, a unor materiale plastice și adezivi (poliacetat de vinil), a unor coloranți etc.



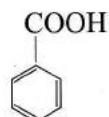
acid benzoic

Se găsește în unele rășini vegetale (smirna, tămâie). Este folosit în medicină ca expectorant și antiseptic, la conservarea alimentelor și la fabricarea unor coloranți.



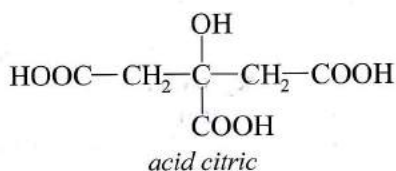
acid 1,2-benzendicarboxilic
(acid ftalic)

Se folosește în industria coloranților, la obținerea plastifianților și a rășinilor pentru lacuri.



acid 1,4-benzendicarboxilic
(acid tereftalic)

Este folosit ca materie primă pentru fabricarea polietilentereftalatului (PET) din care se obțin fibre sintetice și ambalaje.



Este mult răspândit în natură. Se găsește în coacăze, în zmeură, în sfeclă, în leguminoase și, în cantitate mai mare, în citrice. Este utilizat în industria alimentară, în cosmetică.

Aplicații

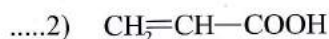
1. Înscrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărui acid din coloana A litera sau literele corespunzătoare caracteristicilor acidului, din coloana B.

(A)

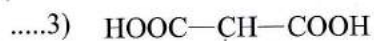
(B)



a) acid dicarboxilic saturat



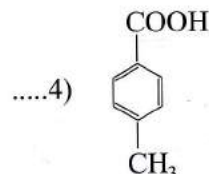
b) acid monocarboxilic aromatic



c) acid monocarboxilic nesaturat



d) acid monocarboxilic saturat

e) acid cu $\text{NE}=5$ f) acid cu 4 electroni π în moleculăg) acid cu 13 legături σ în moleculă

2. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii monocarboxilici cu catenă aciclică care au $\text{NE} = 2$ și conținutul în oxigen, exprimat în procente de masă, de 37,2%.

a) Sunt acizi monocarboxilici saturați.

e) Un izomer are catenă ramificată.

b) Au formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$.f) Nu decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 .

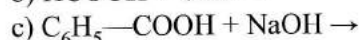
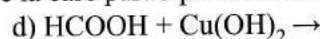
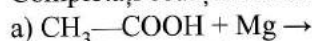
c) Sunt patru izomeri.

g) Nu reacționează cu NaOH .

d) Sunt doi izomeri geometrici.

h) Au în moleculă două legături duble.

3. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice la care participă acizii carboxilici:



4. O probă de zinc tehnic cu masa de 14 g reacționează cantitativ cu 200 mL de soluție de acid acetic de concentrație 2M. Determinați puritatea probei de zinc.

5. O soluție apoasă de acid formic și acid oxalic cu masa de 500 g, în care cei doi acizi se află în raportul molar 2:3, este neutralizată de 320 g de soluție de KOH , de concentrație 28%. Determinați concentrațiile procentuale ale celor doi acizi în soluția inițială.

Portofoliu



Calitatea unor alimente poate fi apreciată și prin valoarea pH-ului lor. De exemplu, un vin care a fost păstrat necorespunzător și a început să se oțetească poate fi identificat prin mirosul slab de oțet și prin valoarea mică a pH-ului. De asemenea, în timp ce laptele proaspăt este ușor bazic, laptele mai vechi care a început să se acrească este acid.

Verificați acasă aceste informații. Puneți într-un pahar vin și în alt pahar lapte dulce proaspăt. Cu ajutorul unei hârtii indicatoare de pH, măsurați pH-ul celor două probe. Lăsați paharele descoperite mai multe zile. Periodic, măsurați pH-ul, observați aspectul și notați observațiile. Documentați-vă despre reacțiile biochimice ce au avut loc, despre condițiile de reacție, despre structura acizilor organici care s-au obținut din reacție.

Prezentați într-un referat toate informațiile și observațiile pe care le-ați reținut.

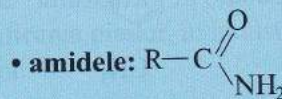
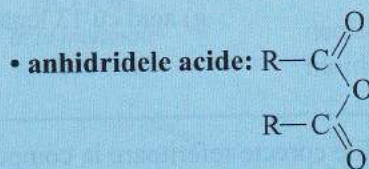
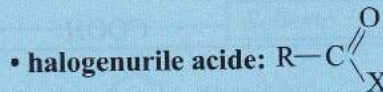
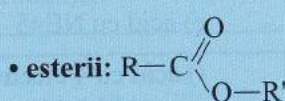
1.8. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici

Acizii carboxilici pot genera, prin modificarea grupei funcționale —COOH, mai mulți compuși organici, denumiți derivați funcționali ai acizilor carboxilici. Unii dintre acești compuși sunt reactivi sau materii prime importante în multe sinteze din chimia organică.

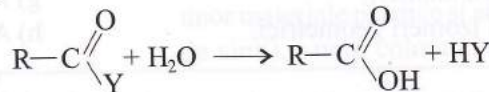
Definiție

Derivații funcționali ai acizilor carboxilici se obțin formal prin înlocuirea grupei —OH sau a ambelor grupe (>C=O și —OH) din grupa funcțională carboxil (—COOH) cu un alt atom sau o altă grupă de atomi.

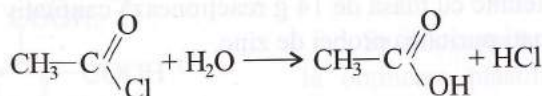
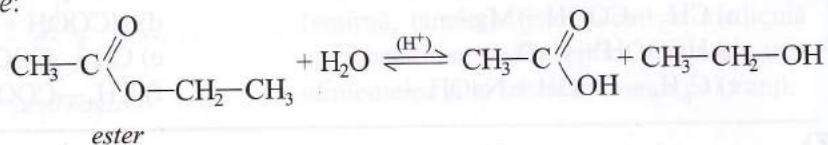
Cei mai importanți derivați funcționali ai acizilor carboxilici sunt:



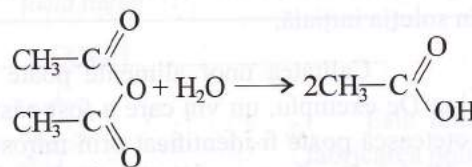
Derivații funcționali ai acizilor carboxilici au proprietatea de a regenera prin hidroliză grupa carboxil, conform schemei generale:



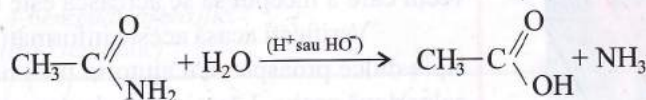
Exemple:



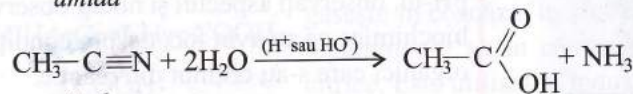
clorură acidă



anhidridă acidă

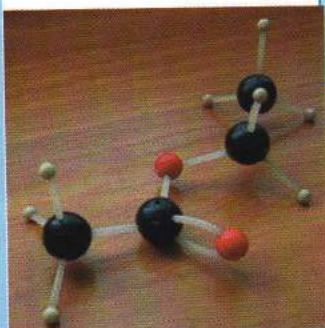


amidă

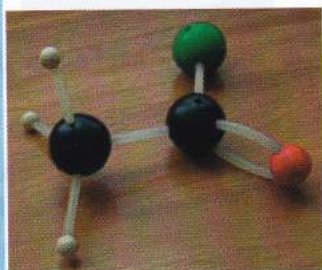


nitril

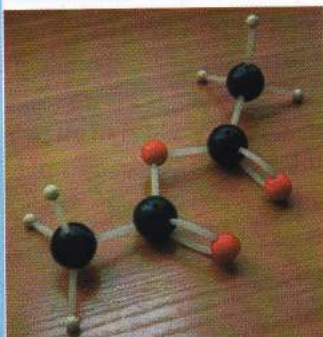
În schema 1.8.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor derivați funcționali ai acizilor carboxilici.



Modelul moleculei de acetat de etil

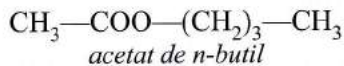
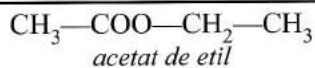


Modelul moleculei de clorură de acetil

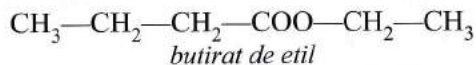


Modelul moleculei de anhidridă acetică

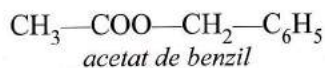
Schema 1.8.1.



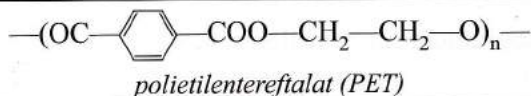
Acești esteri se utilizează ca dizolvanți, în special, pentru lacuri pe bază de nitroceluloză.



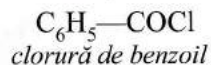
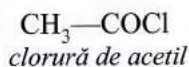
Unii esteri sunt utilizați ca esențe de fructe: formiatul de etil (esență de rom), butiratul de etil (esență de ananas) etc.



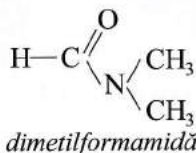
Sunt utilizați în parfumerie pentru că au aromă de iasomie.



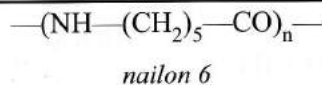
Este un poliester din care se obțin fibre sintetice și ambalaje.



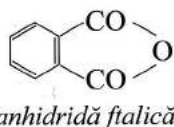
Sunt reactivi în reacțiile de acilare a arenelor, a aminelor, a alcoolilor și a fenolilor.



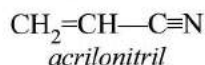
Este folosită ca solvent selectiv pentru purificarea acetilenei, a butadienei și la filarea poliacrilonitrilului din soluție.



Este o poliamidă utilizată la obținerea unor fire sintetice foarte rezistente.



Este utilizată la obținerea unor rășini alchidice folosite în multe domenii: la fabricarea lacurilor și a vopselelor, a cernelurilor tipografice, a materialelor plastice armate etc.



Formează prin polymerizare poliacrilonitrilul (PNA) din care se obțin fibrele sintetice ce înlocuiesc lâna.



Cartuș color pentru imprimantă conținând cerneala obținută cu coloranți sintetici



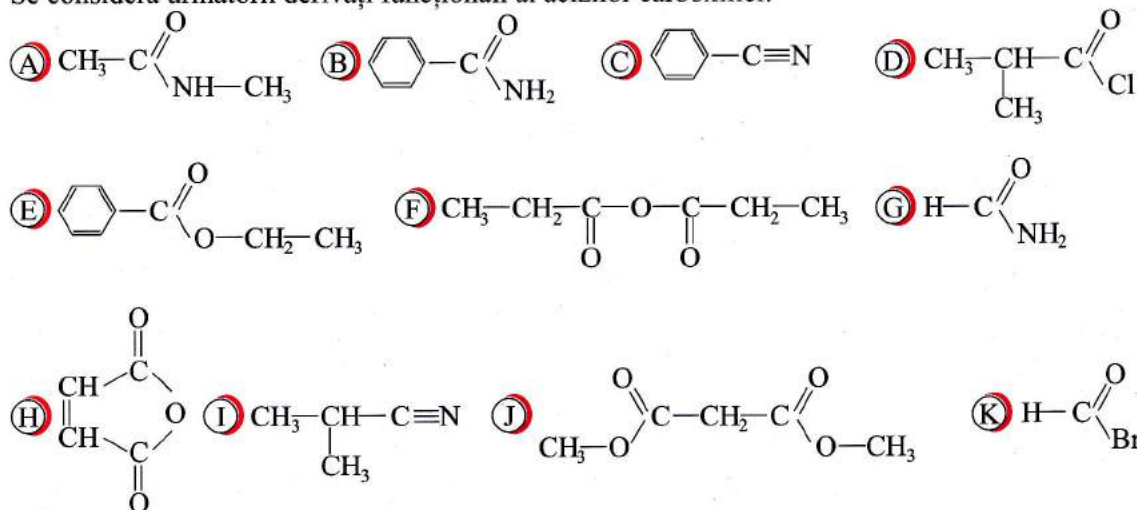
Produse din PNA



Ciorapi din fibre poliamidice

Aplicații

*1. Se consideră următorii derivați funcționali ai acizilor carboxilici:



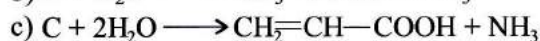
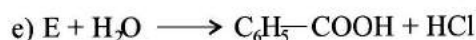
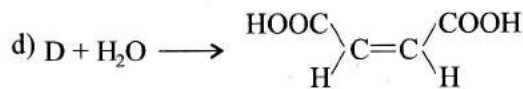
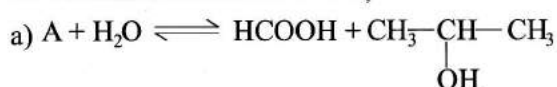
a) Înscrieți în spațiile libere de mai jos literele corespunzătoare compuşilor indicați.

- esteri:
- anhidride acide:
- halogenuri acide:
- nitrili:
- amide:

b) Înscrieți în spațiul liber din dreptul fiecărui acid carboxilic de mai jos literele corespunzătoare compuşilor care formează prin hidroliză acest acid.

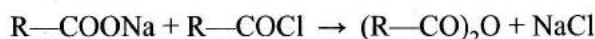
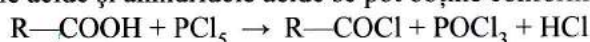
- CH_3-COOH
- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
- $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
- HCOOH
- $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

*2. Se consideră următoarele reacții de hidroliză:

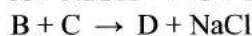
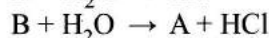
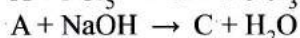
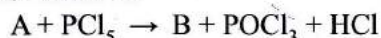


Identificați compuşii A, B, C, D, E.

*3. Clorurile acide și anhidridele acide se pot obține conform următoarelor ecuații:



a) Analizați aceste ecuații și identificați compuşii organici A, B, C, D din schema de reacții de mai jos, știind că masa moleculară a compusului A reprezintă 76,433% din masa moleculară a compusului B. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.



b) Calculați masa de compus A necesară obținerii a 61,2 g de compus D.

*4. Un ester saturat conține 43,24% O.

a) Determinați formula moleculară a esterului.

b) Indicați formulele plane și denumirile esterilor cu această formulă moleculară.

*5. Masa atomilor de carbon din molecula unei anhidride acide A cu $NE=4$ este egală cu masa atomilor de oxigen.

- Scriveți formula moleculară și formula plană a anhidridei acide A.
- Calculați masa de arenă care formează prin oxidare 490g de anhidridă acidă A.

*6. Nitrilul A cu formula moleculară C_3H_3N este un intermediar în următoarea sinteză:



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici A și B.

- Compusul A este un derivat funcțional al compusului B.
- Compușii A și B au aceeași nesaturare echivalentă.
- Polimerul $-(A)_n-$ este utilizat la obținerea fibrei sintetice ce înlocuiește lâna.
- Compușii A și B au același conținut în carbon, exprimat în procente de masă.

Portofoliu

Cerurile sunt compuși organici naturali care apar pe suprafața unor plante, fructe, frunze având un rol protector.

Din punct de vedere chimic, cerurile sunt amestecuri formate din:

- eșteri ai acizilor monocarboxilici superiori ($C_{23}-C_{34}$) cu alcooli superiori ($C_{24}-C_{34}$) cu număr par de atomi de carbon;
- alcooli superiori;
- parafine cu număr impar de atomi de carbon ($C_{25}-C_{34}$).

			
• Ceara de albine conține în principal eșteri ai acizilor $C_{24}-C_{34}$, alături de acizi liberi și alcani $C_{25}-C_{31}$.	• Ceara de spermanceti sau walratul este o ceară care se izolează din grăsimea unui mamifer marin, cașalotul. Conține esterul acidului palmitic (C_{16}) cu alcoolul cetilic (C_{16}) și mai ales cu alcoolul oleic (C_{18}). Este folosită în cosmetică și în industria farmaceutică.	• Lanolina extrasă cu dizolvanți din lâna de oaie este un amestec de eșteri, alcooli și acizi liberi. Are o mare putere de emulsionare pentru apă și se folosește la obținerea cremelor cosmetice și în industria farmaceutică ca ingredient de bază pentru unguent.	• Mirosul plăcut al multor frunțe este datorat esterilor: butanoat de metil (mere), butanoat de pentil (caise), acetat de pentil (banane), acetat de octil (portocale) etc.

Căutați și alte informații despre esterii care se găsesc în natură și alcătuiți un referat cu aceste informații.

Concluzii

• Cele mai importante clase de compuși organici cu funcțiuni simple sunt: compușii halogenați, alcoolii, fenolii, aminele, compușii carbonilici, compușii carboxilici, esterii, clorurile acide, anhidridele acide, amidele și nitrilii.

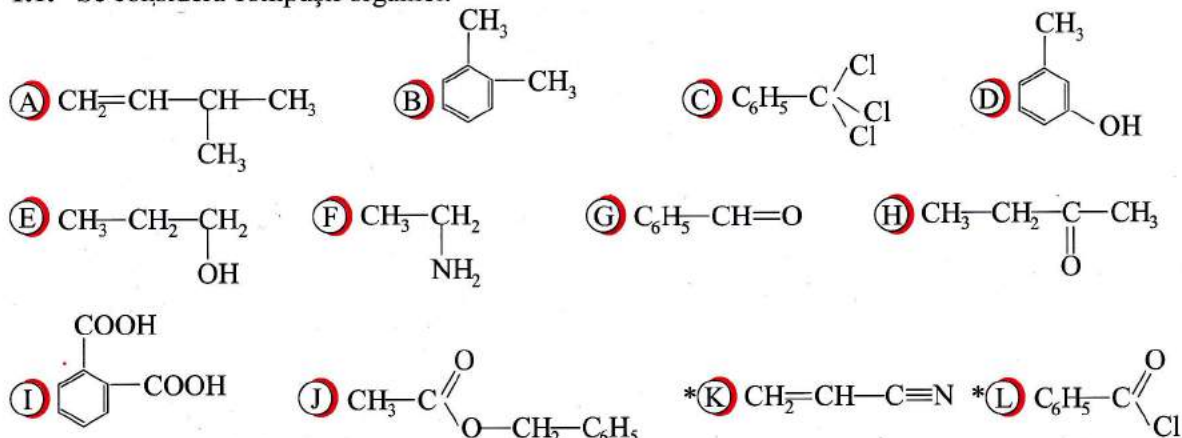
• Alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, unele amine și amide au moleculele asociate prin legături de hidrogen și au puncte de topire și de fierbere relativ ridicate.

• Termenii inferiori ai alcoolilor, aminelor, acizilor carboxilici, aldehydelor și cetonelor sunt solubili în apă.

• Mulți dintre compușii organici cu funcțiuni simple au importante aplicații practice sau sunt intermediari în sintezele organice.

Test de evaluare

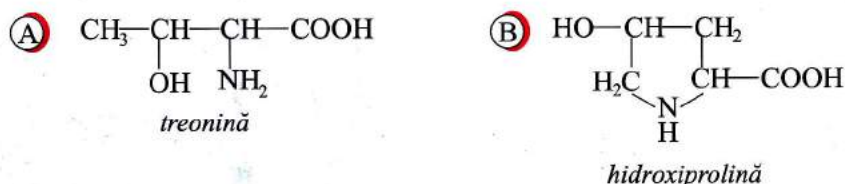
3p 1.1.* Se consideră compușii organici:



a) Indicați clasa de compuși organici din care face parte fiecare compus considerat.

*b) Indicați denumirea compușilor: D, E, F, G, H.

2p 2.2.* Treonina și hidroxiprolina sunt compuși organici izolați din proteine.



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la cei doi compuși organici.

a) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte.

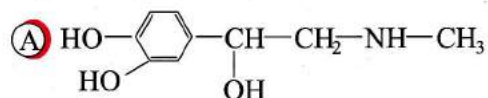
b) Conțin în moleculă trei grupe funcționale diferite.

c) Au aceeași nesaturare echivalentă.

d) O probă cu volumul de 100 mL de soluție de NaOH 2M reacționează cu 23,8 g de A sau cu 26,2 g de B.

e) Un amestec de A și B cu $\bar{\mu}=127$ g/mol are raportul molar A : B = 1:2.

3p 3.3.* Compusul organic A este un hormon numit adrenalină.



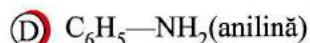
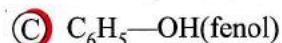
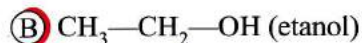
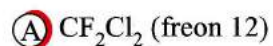
a) Identificați grupele funcționale din molecula adrenalinei.

b) Determinați formula moleculară a adrenalinei.

c) Calculați compoziția procentuală de masă a adrenalinei.

d) Indicați natura atomilor de carbon din molecula adrenalinei.

1p 4.4.* Se consideră compușii organici cu funcțiuni simple:



Precizați câte o utilizare importantă pentru fiecare compus.

Notă: 1 punct din oficiu



2

Reacții chimice ale compuşilor organici

- 2.1. Reacții ale compuşilor organici
- 2.2. Conversie și randament
- 2.3. Reacții de halogenare
- 2.4. Reacții de alchilare
- 2.5. Reacții de nitrare și sulfonarea
- 2.6. Reacții de hidrogenare și reducere
- 2.7. Reacții de polimerizare și copolimerizare
- 2.8. Reacții de esterificare
- 2.9. Reacții de hidroliză
- 2.10. Reacții de condensare și policondensare
- 2.11. Reacții de diazotare
- 2.12. Reacții de oxidare



Competențe specifice:

- să reprezinti prin ecuații chimice comportarea chimică a unor compuși organici;
- să verifici experimental proprietățile unor compuși și să interpretezi rezultatele experimentelor;
- să identifici principalele proprietăți chimice ale unor compuși organici după structura lor;
- să aplici algoritmi specifici pentru rezolvarea problemelor cantitative;
- să corelezi utilizările unor compuși organici cu proprietățile lor.

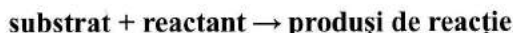
2.1. Reacții ale compușilor organici



Instalație pentru obținerea și separarea unor compuși organici

De cele mai multe ori, reacțiile chimice la care participă compuși organici au loc între un substrat organic și un reactant. Substratul este reprezentat de compusul organic supus transformării chimice, iar reactantul este o substanță, de obicei anorganică, capabilă să modifice structura substratului.

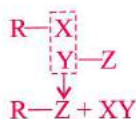
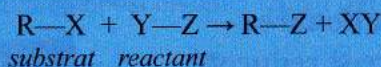
Astfel, schema generală a unei reacții din chimia organică este:



Deși reacțiile din chimia organică sunt foarte variate, ele pot fi grupate în patru tipuri de bază: reacții de substituție, reacții de adiție, reacții de eliminare și reacții de transpoziție.

1. Reacția de substituție

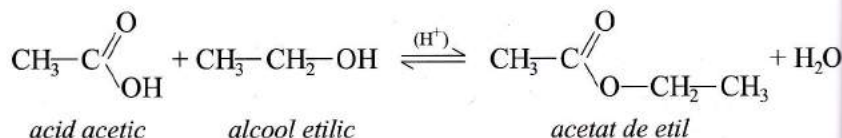
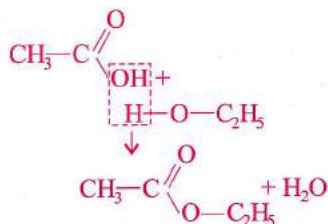
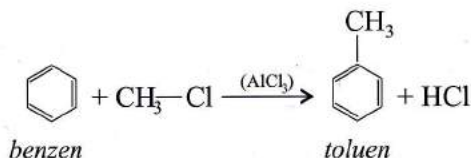
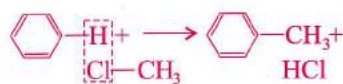
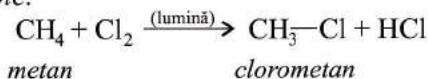
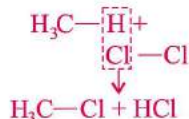
Schema generală:



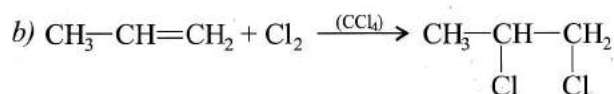
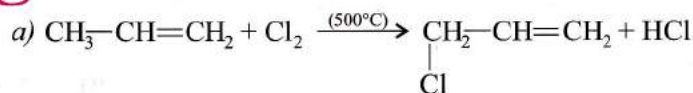
Reacția de substituție constă în înlocuirea unui atom sau a unei grupe de atomi din molecula substratului cu un atom sau o grupă de atomi din molecula reactantului. Un fragment al reactantului (Y) preia un fragment al substratului (X), iar celălalt fragment al reactantului (Z) se leagă în locul fragmentului X.

Sunt reacții de substituție: reacția de halogenare a alcanilor, reacțiile de halogenare, alchilare, acilare, sulfonare și nitrare ale arenelor, reacția de esterificare, reacțiile de hidroliză etc.


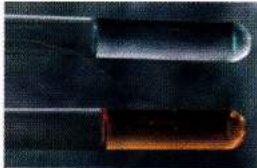

Exemple:



Identificați printre reacțiile de mai jos reacțiile de substituție. Tăiați variantele incorecte. Argumentați.

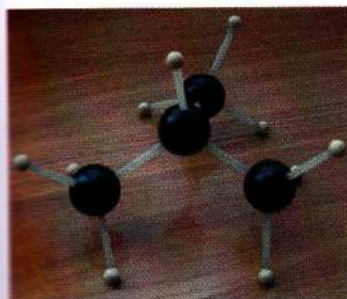
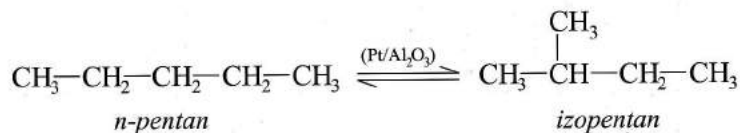
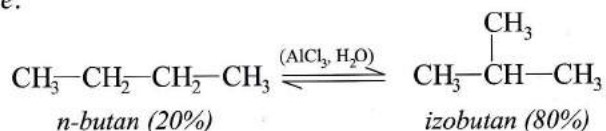


Experiment demonstrativ. Observați efectuarea experimentelor. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1 A. Obținerea etenei 	2 - etanol (94-96%) - H_2SO_4 , soluție concentrată - eprubetă prevăzută cu tub în formă de U - bucăți de porțelan	3 Într-o eprubetă, introduceți 2-3 mL de etanol și apoi 2-3 mL de soluție de H_2SO_4 și câteva bucăți mici de porțelan pentru reglarea fierberii. Atașați la gura eprubetei tubul curbat și încălziți eprubeta cu multă atenție. Când a început degajarea etenei, introduceți capul liber al tubului într-o eprubetă ce conține una din soluțiile indicate în experimentele B și C. Nu îndepărtați flacăra înainte de a scoate capătul liber al tubului din eprubetă.	4	5 Etena se obține prin deshidratarea
B. Adiția bromului 	- soluție de Br_2 în apă sau într-un solvent organic (CCl_4) - eprubetă	Introduceți 2-3 mL de soluție de Br_2 într-o eprubetă și apoi barbotati etena.		Soluția de Br_2 de culoare se
C. Oxidarea blândă a etenei 	- soluție de $KMnO_4$ 0,5% - soluție de Na_2CO_3 0,5% - eprubetă	Într-o eprubetă, introduceți 2 mL de soluție de $KMnO_4$ și apoi 2 mL de soluție de Na_2CO_3 . Agitați și apoi barbotati etena.		Colorația a soluției de $KMnO_4$ dispare și apare un precipitat de culoare

Izomerizarea alcanilor este o reacție reversibilă.

Exemple:



Modelul moleculei de izobutan.



În amestecul rezultat din izomerizarea *n*-pentanului se află și neopentanul în proporție de 50%. Indicați ecuația acestei reacții de izomerizare.

Izopentanul obținut prin izomerizarea *n*-pentanului este utilizat la obținerea izoprenului, un monomer important în industria cauciucului sintetic.

În industria petrochimică, procesul de izomerizare a *n*-alcanilor este utilizat pentru obținerea benzinelor cu cifră octanică mai mare, deoarece izoalcanii se comportă mai bine la aprindere în motoarele cu explozie decât *n*-alcanii.

În acest capitol, sunt prezentate succint câteva aplicații practice importante ale unor reacții de substituție și de adiție.

Costum de scafandru confecționat din cauciuc.



Aplicații

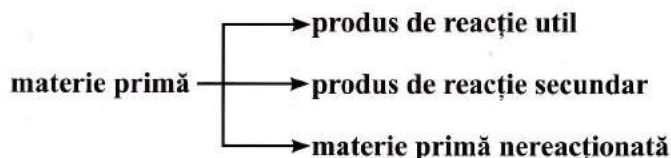
1. Se consideră schema de reacții:

$$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2 \xrightarrow{+\text{HCl}} \text{a} \xrightarrow[\text{(NaOH, etanol)}]{-\text{HCl}} \text{b (produs majoritar)}$$
 Identificați compușii organici a și b, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați tipul fiecărei reacții.
2. În schemele de reacții de mai jos, identificați reactanții a, b, c și indicați tipul fiecărei reacții.
 - a) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{(H}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4)]{+\text{a}} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C=CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right] \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 - b) $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{b}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{-NaCl}]{+\text{NaCN}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \xrightarrow[\text{(Ni)}]{+2\text{c}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{—NH}_2 \end{array}$
 - c) $\text{CH}_2=\text{CH—CH=O} \xrightarrow[\text{(Ni)}]{+2\text{c}} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \xrightarrow[\text{(H}_2\text{SO}_4, \text{t}^\circ\text{C)}]{-\text{a}} \text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$
3. Identificați intermediarii de reacție, reactanții și condițiile de reacție pentru următoarele sinteze:
 - a) $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{substituție}} \text{a} \xrightarrow{\text{substituție}} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{eliminare}} \text{b}$
 - b) $\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{adiție}} [\text{c}] \xrightarrow{\text{transpoziție}} \text{d} \xrightarrow{\text{adiție}} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
4. Un compus monoclorurat saturat cu catenă aciclică are un conținut în clor de 55,038%.
 - a) Identificați compusul clorurat.
 - b) Indicați trei variante de obținere a acestui compus halogenat folosind reacții de substituție și reacții de adiție.

2.2. Conversie și randament

Un aspect deosebit de important este eficiența proceselor din industria chimică.

De regulă, aceste procese se desfășoară după următoarea schemă:



Un proces este eficient dacă o cantitate cât mai mare de materie primă se transformă în produs util și o cantitate cât mai mică în produse secundare.

Pentru aprecierea eficienței unui proces chimic, s-au definit noțiunile de conversie utilă (c_u) și conversie totală (c_t), conform relațiilor:

$$c_u = \frac{v_u}{v} \cdot 100 \quad c_t = \frac{v_t}{v} \cdot 100$$

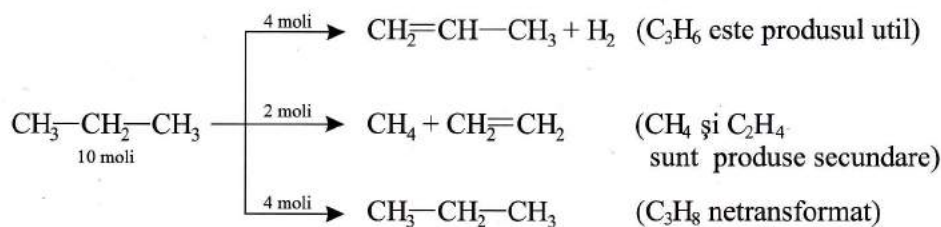
unde: v = numărul de moli de materie primă introdusă în proces;

v_u = numărul de moli de materie primă transformată în produs util;

v_t = numărul de moli de materie primă total transformată în produs util (v_u) și în produs secundar (v_s).

$$v_t = v_u + v_s$$

De exemplu, dacă la încălzirea a 10 moli de propan, în vederea obținerii propenei, procesul de descompunere termică are loc conform schemei:



rezultă: $v = 10$ moli, $v_u = 4$ moli, $v_s = 2$ moli, $v_t = 4 + 2 = 6$ moli, iar

$$c_u = \frac{v_u}{v} \cdot 100 = \frac{4 \cdot 100}{10} = 40\% \quad \text{și} \quad c_t = \frac{v_t}{v} \cdot 100 = \frac{6 \cdot 100}{10} = 60\%.$$

Raportul $\frac{c_u}{c_t} \cdot 100 = \frac{v_u}{v_t} \cdot 100$ se numește selectivitate și indică cât de

bine a fost selectată reacția din care rezultă produsul util în raport cu toate celelalte reacții posibile.

Pentru exemplul de mai sus:

$$\frac{c_u}{c_t} \cdot 100 = \frac{4}{6} \cdot 100 = 66,66\%$$



În amestecul rezultat din clorurarea fotochimică a metanului, se află: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 și CH_4 în raport molar 10 : 2 : 1 : 1 : 2. Considerând că produsul util este CH_3Cl , calculați c_u , c_t și selectivitatea procesului.

Info plus...

Procesele tehnologice sunt proiectate și conduse în așa fel încât randamentele să fie cât mai mari. De exemplu:

- dehidrogenarea etanului decurge cu $c_u \approx 60\%$ și $\eta \approx 80\%$, după recuperarea și reciclarea etanului;

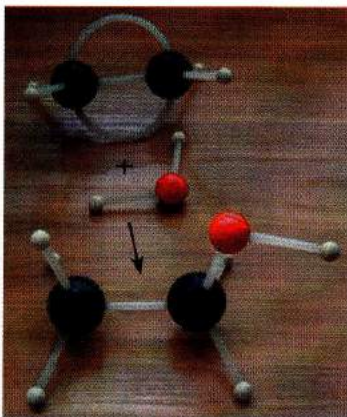
- CF_2Cl_2 se obține din CCl_4 și HF cu randamente de 80-90%;

- clorura de alil se obține din propenă cu $\eta \approx 80\%$;

- obținerea anilinei prin reducerea nitrobenzenului decurge cu randamente mari ($\eta = 98\%$);

- polimerizarea clorurii de vinil decurge cu $\eta \approx 88\%$;

- obținerea acetatului de etil din acid acetic și alcool etilic poate avea randamente mari (95-99%).



Modelarea reacției de adiție a apei la etenă

Conversia utilă reprezintă și randamentul calculat în mod obișnuit pentru un proces chimic conform raportului cantitate utilă (C_u)/cantitate consumată (C_c), după următorul raționament:

reactant \longrightarrow **produs de reacție**

C_c = cantitatea de reactant introdusă în proces

C_u = cantitatea de reactant care se transformă în produs de reacție

$C_u < C_c$

$$\eta_r = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100$$

C_c = cantitatea de produs de reacție care ar fi trebuit să se obțină dacă toată cantitatea de reactant introdusă ar fi reacționat

C_u = cantitatea de produs de reacție obținută practic

$C_u < C_c$

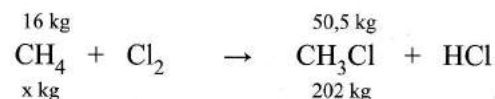
$$\eta_p = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100$$

$$\eta_r = \eta_p$$

De exemplu, știind că la clorurarea a 80kg de metan s-au obținut 202kg de clorometan, se poate calcula randamentul reacției de clorurare în raport cu metanul sau în raport cu clorometanul.

a) Se calculează masa de metan care a reacționat.

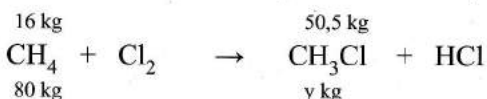
$$M_{CH_4} = 16, \mu_{CH_4} = 16 \text{ kg/kmol} \quad M_{CH_3Cl} = 50,5, \mu_{CH_3Cl} = 50,5 \text{ kg/kmol}$$



$$x = \frac{16 \cdot 202}{50,5} = 64 \text{ kg}$$

$$\begin{array}{l} C_c = 80 \text{ kg (CH}_4 \text{ introdus în proces)} \\ C_u = 64 \text{ kg (CH}_4 \text{ reacționat)} \end{array} \Rightarrow \eta_{CH_4} = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100 = \frac{64}{80} \cdot 100 = 80\%$$

b) Se calculează masa de clorometan care ar fi trebuit să se obțină dacă tot metanul introdus în proces ar fi reacționat.



$$y = \frac{80 \cdot 50,5}{16} = 252,5 \text{ kg}$$

$$\begin{array}{l} C_c = 252,5 \text{ kg (CH}_3Cl \text{ care ar fi} \\ \text{trebuit să se obțină)} \\ C_u = 202 \text{ kg (CH}_3Cl \text{ obținut)} \end{array} \Rightarrow \eta_{CH_3Cl} = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100 = \frac{202}{252,5} \cdot 100 = 80\%$$



Alcoolul etilic se obține industrial prin adiția apei la etenă. Calculați în două moduri randamentul procesului, dacă s-au introdus în reacție 10 kmoli de etenă și s-au obținut 440 kg de etanol.

+1
 $c_c = 90\%$
introd

+2
reacție
nereac

+3
de etil
dicitib

+4
 $c_u = 75\%$
(A), ac

5

și dacă
polime

6

1,5p

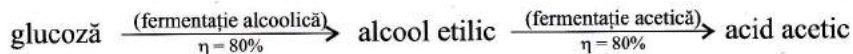
2p

dublă sa

se modif



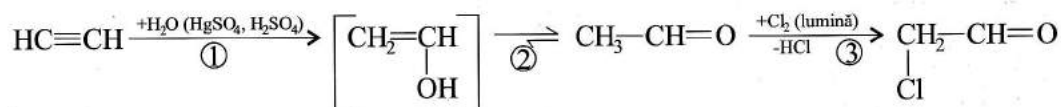
- *1. Nitrobenzenul se obține din benzen prin nitrare. Știind că procesul se caracterizează prin $c_u=80\%$, $c_t=90\%$, că în amestecul de reacție se află nitrobenzen, m-dinitrobenzen și benzen nereacționat și că s-au introdus în reacție 15,6 kg de benzen, calculați:
- masa de nitrobenzen obținută;
 - masa de benzen recuperată, dacă în procesul de recuperare au loc pierderi de 5%;
 - masa de acid azotic care a reacționat.
- *2. Clorura de alil se obține prin clorurarea propenei, la temperatură ridicată (500°C). În amestecul de reacție, se află produsul de substituție A (produs util), produsul de adiție B (produs secundar) și propena nereacționată. Știind că raportul molar A : B = 15:1 și $c_u = 90\%$, să se calculeze c_t și selectivitatea procesului.
- *3. Etilbenzenul se obține industrial prin alchilarea benzenului cu etenă. În amestecul de reacție, alături de etilbenzen (produs util) se află dietilbenzenul (produs secundar) și benzenul nereacționat. Știind că raportul dietilbenzen : benzen = 1:2 și $c_t = 90\%$, să se calculeze c_u .
- *4. Acidul benzensulfonic se obține prin sulfonarea benzenului. Știind că procesul se caracterizează prin $c_u=75\%$, $c_t=95\%$ și că amestecul de compuși organici rezultat din reacție este format din acid benzensulfonic (A), acid m-benzendisulfonic (B) și benzen (C), să se calculeze raportul molar A:B:C din acest amestec.
5. Se consideră sinteza: $\text{propan} \rightarrow \text{propenă} \rightarrow \text{polipropenă}$.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
 - Calculați masa de polipropenă obținută, dacă s-au introdus în proces 672 m³ (c.n.) de propan și dacă randamentele celor două etape sunt: 75% pentru reacția de dehidrogenare și 90% pentru reacția de polimerizare.
6. Se consideră sinteza:



Calculați masa de glucoză necesară obținerii a 10 kg de oțet ce conține 5% acid acetic.

Test de evaluare

1,5p 1.1.* Se consideră schema de reacție:



Identificați tipul fiecărei reacții și subliniați variantele corecte.

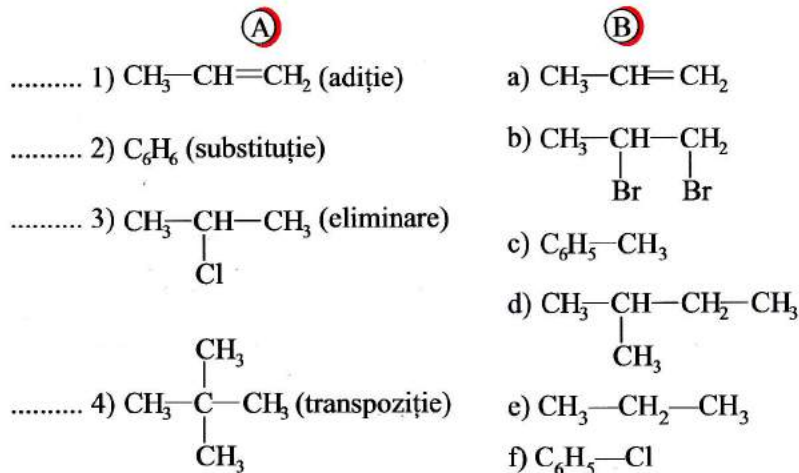
- reacția 1: substituție, adiție, eliminare, transpoziție;
- reacția 2: substituție, adiție, eliminare, transpoziție;
- reacția 3: substituție, adiție, eliminare, transpoziție.

2p 2.2.* Înscrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

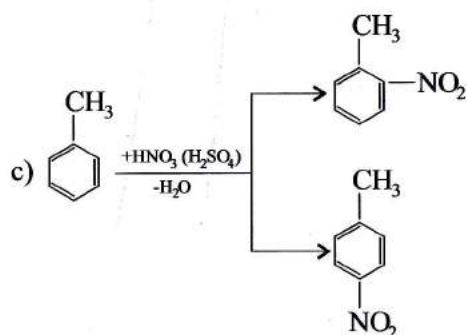
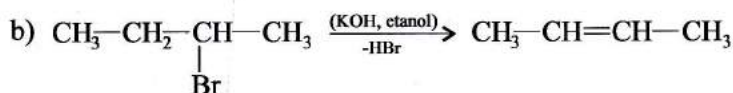
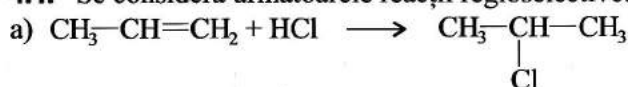
- Într-o reacție de adiție, se scindează legătura (σ/π) dintr-o legătură (simplă/dublă sau triplă).
- Într-o reacție de substituție, aranjamentul atomilor de carbon în catenă (se modifică/nu se modifică).

- c) Între cei doi atomi de carbon vecini implicați într-o reacție de eliminare, se stabilește o legătură (dublă/simplă).
 d) Migrarea unor atomi sau grupe de atomi dintr-o parte a moleculei în alta însoțește o reacție de (eliminare/transpoziție).

2p 3.3.* Înscriseți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărui substrat din coloana A litera sau literele care corespund produsului de reacție din coloana B.



1,5p 4.4.* Se consideră următoarele reacții regioselective:



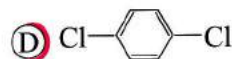
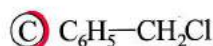
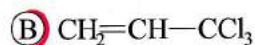
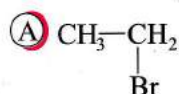
Pentru fiecare reacție, indicați regula care a fost respectată.

2p 5.* Acetilena se obține industrial prin descompunerea termică a metanului. Calculați c_u și c_i ale procesului, știind că s-au introdus în reacție 20 kmoli de metan, că s-au obținut 8 kmoli de acetilenă și că s-au recuperat 2 kmoli de metan.

2p 5. Acetilena se obține industrial prin descompunerea termică a metanului. Calculați randamentul procesului, știind că s-au introdus în proces 20 kmoli de metan și că s-au obținut 8 kmoli de acetilenă.

Notă: 1 punct din oficiu

Scrieți ecuațiile reacțiilor de substituție prin care se pot obține următorii compuși halogenați:



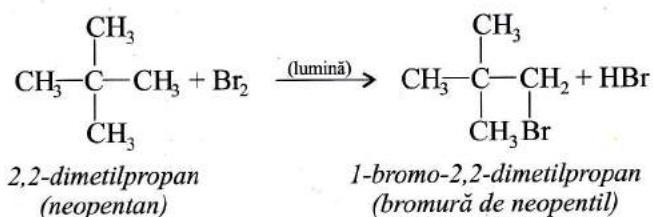
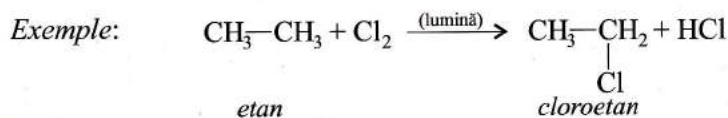
Indicați condițiile de reacție.

În continuare, sunt prezentate câteva informații importante despre halogenarea prin reacții de substituție.

○ În cazul alcanilor care au atomi de hidrogen echivalenți între ei, se obține un singur compus monohalogenat.



Modelele moleculelor de etan și cloroetan

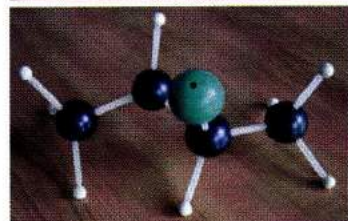
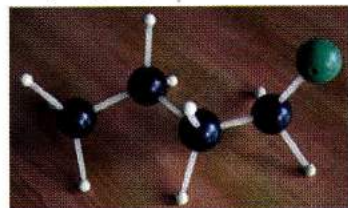
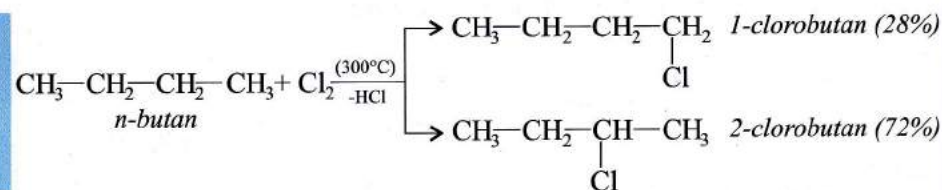
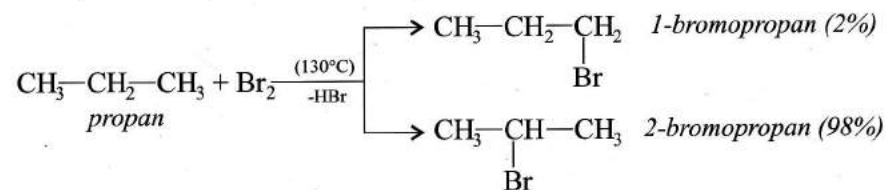


La alcanii superiori, începând cu propanul, reacția de halogenare este neorientată, adică poate fi substituit hidrogenul de la oricare atom de carbon, rezultând un amestec de izomeri de poziție. Proporția acestor izomeri în amestecul final depinde de mai mulți factori: reactivitatea atomului de hidrogen, reactivitatea halogenului și temperatura de lucru.

Reactivitatea atomilor de hidrogen în reacția de halogenare depinde de tăria legăturii C—H și crește în ordinea: H—C primar < H—C secundar < H—C terțiar. Prin urmare, în amestecul de reacție, predomină izomerii cu halogenul legat de atom de carbon terțiar sau secundar față de cei cu halogenul legat de atom de carbon primar.

Fiind foarte reactiv, clorul atacă toți atomii de hidrogen, în timp ce bromul, mai puțin reactiv decât clorul, atacă atomii de hidrogen mai reactivi. De aceea, compușii bromurați secundari și terțiar se obțin în proporție mai mare decât compușii clorurați corespunzători.

Exemple:



Modelele moleculelor 1-clorobutan și 2-clorobutan

Compoziția amestecului de reacție este determinată și de alți factori ca, de exemplu, temperatura de lucru.

Info plus...

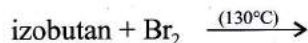
Energia de legătură este energia absorbită la ruperea unei legături. După valoarea energiei de legătură se poate aprecia tăria unei legături. Legăturile slabe au energii de legătură mici.

Exemple:

$(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$	85 kcal/mol
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—H}$	89 kcal/mol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—H}$	95 kcal/mol



Se consideră reacția de bromurare:



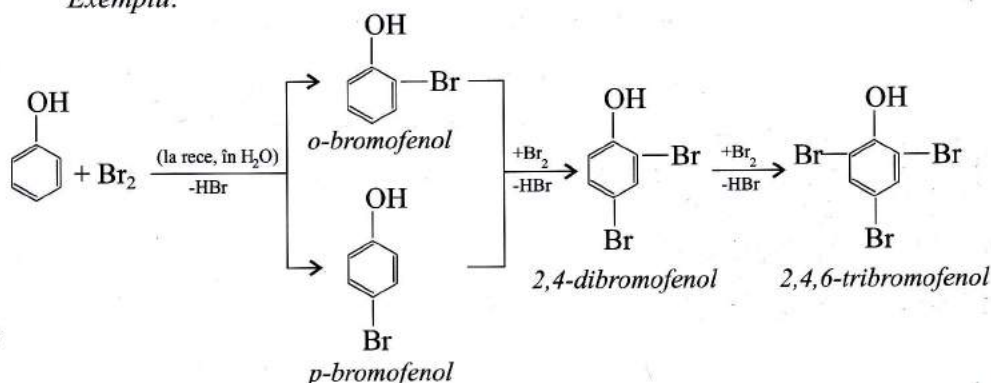
Identificați compușii monobromurați care se pot afla în amestecul de reacție și apreciați care dintre ei se află în proporție de 99%.

○ Cu excepția halogenilor, substituenții de ordinul I măresc reactivitatea nucleului benzenic în reacțiile de substituție și acestea decurg în condiții mai blânde.

Exemplu:



Modelul moleculei de 2,4,6-tribromofenol



Prin tratarea fenolului cu apă de brom în mediu alcalin se obține direct 2,4,6-tribromofenolul, sub forma unui precipitat alb, insolubil în soluție apoasă. Reacția decurge cantitativ și servește la dozarea fenolului.



• Efectuați experimentul A din fișa de laborator 2.3.2. de la pagina 56.

• Determinați concentrația fenolului, exprimată în g/L, dintr-o probă de apă reziduală, știind că, la tratarea a 10 mL de apă reziduală cu brom, se separă 0,331g de precipitat alb.

2. Halogenarea prin reacții de adiție

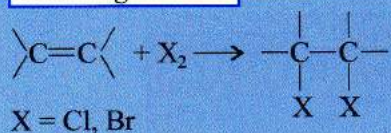


Analizați informațiile din schema 2.3.3. și rezolvați exercițiul prezentat la sfârșitul schemei.

Schema 2.3.3.

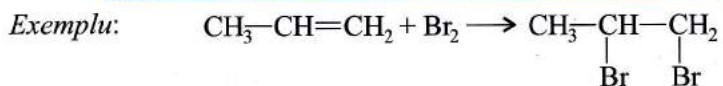
2.1. Adiția halogenilor la alchene

Schema generală:



Condiții:

• soluție de Cl₂ sau Br₂ în solvenți nepolari (CCl₄, CH₂Cl₂)

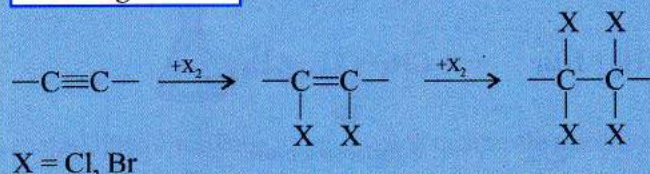


propenă

1,2-dibromopropan

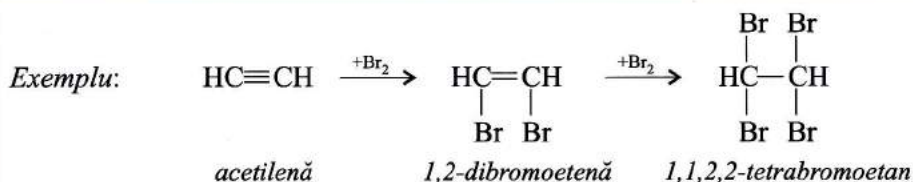
2.2. Adiția halogenilor la alchine

Schema generală:



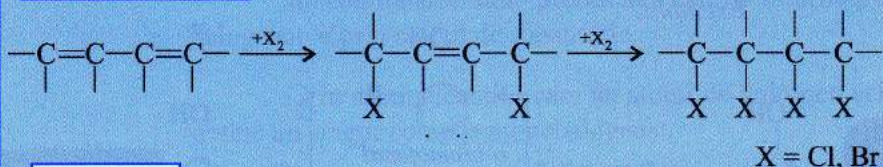
Condiții:

• soluție de Cl₂ sau Br₂ în solvenți nepolari (CCl₄)



2.3. Adiția halogenilor la diene cu duble legături conjugate

Schema generală:

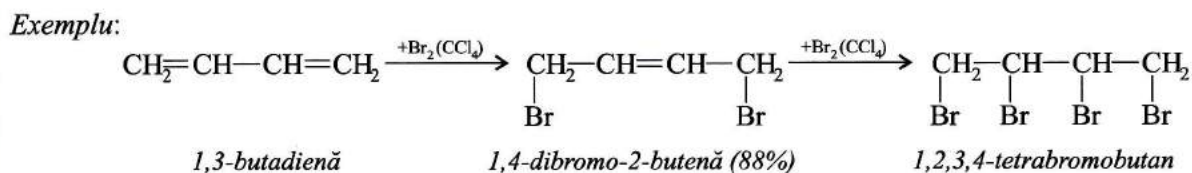


Condiții:

- soluție de Cl_2 sau Br_2 în solvenți nepolari (CCl_4).

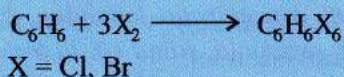
Observație:

- alături de produsul de adiție 1,4, majoritar, apare și produsul de adiție 1,2.



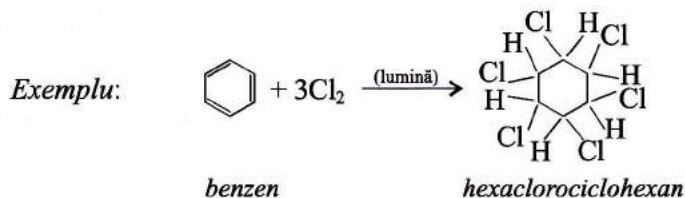
2.4. Adiția halogenilor la benzen

Schema generală:



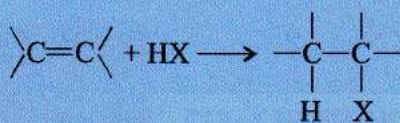
Condiții:

- lumină;
- promotori.



2.5. Adiția hidracizilor la alchene

Schema generală:

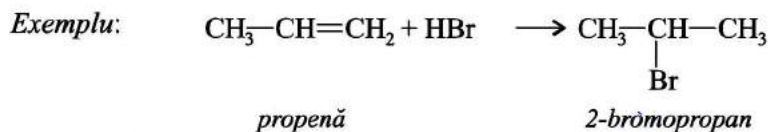


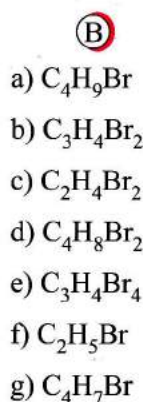
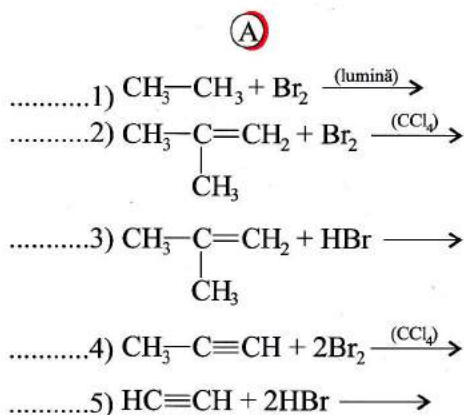
Condiții:

- solvent (CCl_4 , CH_2Cl_2)

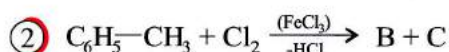
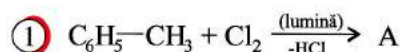
Observații:

- reactivitatea hidracizilor scade în ordinea $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$;
- adiția HCl necesită prezența unor catalizatori (HgCl_2 etc.);
- adiția HX la alchenele nesimetrice decurge conform regulii lui Markovnikov.





2. Se consideră reacțiile:



a) Identificați compușii clorurați A, B și C și indicați în ce relație de izomerie se află.

b) Indicați tipul reacțiilor 1 și 2.

c) Calculați volumul de toluen necesar obținerii a 506 kg de compus A, dacă randamentul reacției este de 90%. ($\rho_{\text{toluen}} = 0,87 \text{ g/cm}^3$).

3. Un compus monobromurat saturat cu catenă aciclică A are un conținut în brom de 65,04%.

a) Determinați formula moleculară a compusului organic A.

b) Scrieți formulele plane ale izomerilor cu această formulă moleculară și indicați relația de izomerie dintre aceștia.

c) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot obține izomerii de la punctul b) din hidrocarburele cu $\text{NE} = 0$ și $\text{NE} = 1$ care au același număr de atomi de carbon în moleculă ca și izomerii considerați. Precizați tipul acestor reacții.

4. Tratată cu clor, în prezența luminii, o hidrocarbură A aromatică mononucleară cu o catenă laterală saturată, ce conține 9,43% hidrogen, formează un compus clorurat B ce conține 40,57% clor.

a) Identificați hidrocarbura A și compusul clorurat B, scrieți ecuația reacției chimice și indicați tipul reacției de halogenare.

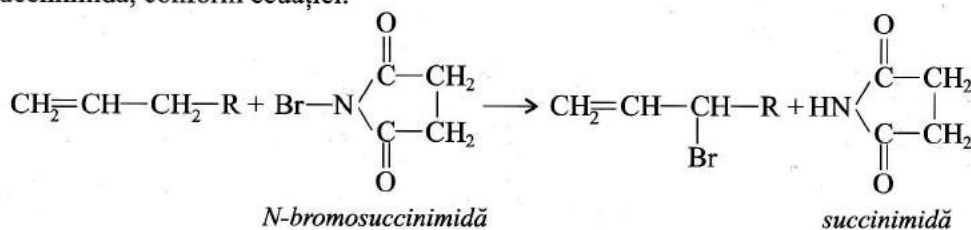
b) Calculați volumul de clor, măsurat la 17°C și 5,8 atm, necesar obținerii a 35kg de compus B, considerând reacțiile totale.

5. O probă cu masa de 10,28g dintr-o soluție de 1-hexenă în n-hexan decolorează total, în absența luminii și la rece, 64g de soluție de Br_2 în CCl_4 , de concentrație 5%. Determinați:

a) raportul molar n-hexan : 1-hexenă din soluția analizată;

b) concentrația procentuală masică a soluției analizate.

6. Bromurarea unei alchene în poziția alilică se poate realiza și prin încălzirea alchenei, în soluție de CCl_4 , cu N-bromosuccinimidă, conform ecuației:



Din reacție se obțin și alți compuși bromurați.

Scrieți ecuația reacției dintre 1-butenă și N-bromosuccinimidă și alegeți variantele corecte referitoare la compusul bromurat obținut.

- a) Compusul bromurat obținut este:
 A) 1-bromo-1-butenă; B) 2-bromo-1-butenă;
 C) 3-bromo-1-butenă; D) 4-bromo-1-butenă.
- b) Numărul de izomeri cu formula moleculară a compusului bromurat considerat și catenă aciclică este:
 A) 11; B) 8; C) 6; D) 4.
- c) Numărul de perechi de izomeri geometrici cu formula moleculară a compusului bromurat considerat și catenă aciclică este:
 A) 1; B) 2; C) 3; D) 4.

7. Se consideră reacțiile:



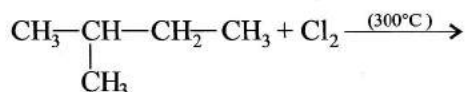
- a) Identificați compușii bromurați A și B și scrieți ecuațiile celor două reacții chimice.
 b) Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la reacțiile considerate.
 A) Ambele reacții sunt reacții de substituție.
 B) Reacția 1 este o reacție de adiție și reacția 2 este o reacție de substituție.
 C) Reacția 1 este o reacție de substituție și reacția 2 este o reacție de adiție.
 D) Compușii bromurați A și B sunt izomeri de poziție.
 E) Compușii A și B au aceeași NE.
 F) Conținutul în carbon al compusului A este mai mare decât conținutul în carbon al compusului B.

8. O probă de n-butan este mai întâi încălzită la temperaturi de 50 - 100°C, în prezență de AlCl₃, și apoi este tratată cu brom și iluminată puternic.

Alegeți variantele corecte.

- a) Reacțiile care au loc în procesul descris sunt:
 A) numai de substituție; B) de transpoziție și de substituție;
 C) de transpoziție și de adiție; D) de eliminare și de adiție.
- b) În amestecul final se află:
 A) doi compuși monobromurați; B) un singur compus monobromurat;
 C) patru compuși monobromurați; D) numai n-butan și izobutan.
- c) Compusul monobromurat care se află în amestecul final în proporție mai mare este:
 A) 2-bromo-2-metilpropan; B) 2-bromobutan;
 C) 1-bromo-2-metilpropan; D) toți compușii bromurați se află în aceeași proporție.

9. Se consideră reacția de clorurare fotochimică:



- a) Scrieți formulele plane ale compușilor monoclorurați rezultați din reacție.
 b) S-a demonstrat că reactivitatea relativă a atomilor de hidrogen în reacția de clorurare la 300°C este RCH₂-H → 1, R₂CH-H → 3, R₃C-H → 4,5. Cu alte cuvinte, un atom de hidrogen legat de un atom de carbon terțiar este de 4,5 ori mai reactiv decât un atom de hidrogen legat de un atom de carbon primar. Utilizând aceste date, se poate calcula cu aproximație conținutul în izomeri al amestecului rezultat din reacția de clorurare, după următoarele relații:

$$\text{RCH}_2\text{Cl}: \frac{x \cdot 1 \cdot 100}{x \cdot 1 + y \cdot 3 + z \cdot 4,5} \qquad \text{R}_2\text{CHCl}: \frac{y \cdot 3 \cdot 100}{x \cdot 1 + y \cdot 3 + z \cdot 4,5} \qquad \text{R}_3\text{CCl}: \frac{z \cdot 4,5 \cdot 100}{x \cdot 1 + y \cdot 3 + z \cdot 4,5}$$

unde: x = număr de atomi de hidrogen legați de atomi de carbon primari; y = număr de atomi de hidrogen legați de atomi de carbon secundari; z = număr de atomi de hidrogen legați de atomi de carbon terțieri, din molecula alcanului.

***10.** Clorura de alil se obține industrial prin clorurarea propenei la temperaturi ridicate. Știind că s-au introdus în proces 448 m³ (c.n.) de propenă și că amestecul de reacție este format din 3-cloropropenă (A),

3,3-dicloropropenă (B), 1,2-dicloropropan (C) și propenă (D) în raport molar A : B : C : D = 6:1:1:2, calculați:
 a) c_u și c_i ; b) masa de clorură de alil obținută.

Test de evaluare

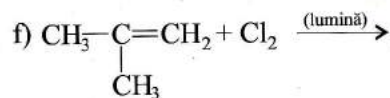
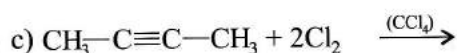
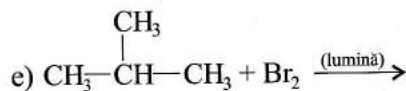
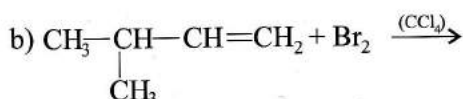
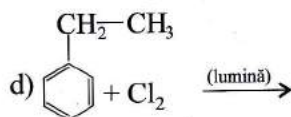
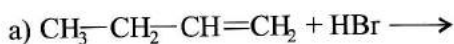
2p 1.1.* Alegeți varianta corectă pentru fiecare dintre afirmațiile de mai jos. Tăiați variantele incorecte.
 a) Din reacția de bromurare la lumină a neopentanului se obține un compus monobromurat / se obțin doi compuși monobromurați.

b) Reacția dintre hidrocarburi nesaturate și acidul bromhidric este o reacție de adiție/substituire.

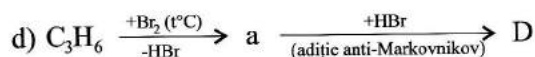
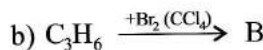
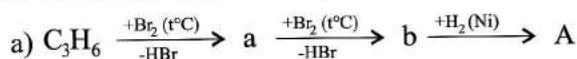
c) Prin tratarea propinei cu soluție de Br_2 în CCl_4 , în exces, se obține un compus diclorurat nesaturat/tetrabromurat saturat.

d) Prin tratarea toluenului cu Cl_2 la lumină, se substituie un atom de hidrogen din catena laterală/nucleul benzenic.

2p 2.2.* Completați ecuațiile următoarelor reacții de halogenare:



2p 3.3.* Sunt posibili patru izomeri A, B, C, D cu formula moleculară $C_3H_6Br_2$, care se pot obține din sintezele indicate mai jos. Identificați compușii organici din schemele de reacții și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. Indicați tipul fiecărei reacții.



3p 4.4.* Prin clorurarea metanului la lumină, se obține un amestec format din monoclorometan și diclorometan care conține 80,5% clor. Calculați:

a) raportul molar $CH_3Cl : CH_2Cl_2$ din amestecul de reacție;

b) volumul (c.n.) de Cl_2 necesar obținerii a 441kg de amestec de reacție;

c) masa de amestec de reacție care conține $9,033 \cdot 10^{23}$ atomi de clor.

Portofoliu

• Lindanul și DDT-ul sunt compuși clorurați și se numără printre cele mai vechi insecticide utilizate pe scară largă. Deși este un insecticid foarte eficient, utilizarea DDT-ului a trebuit să fie abandonată după ce s-a constatat că el se acumulează în organismul animalelor, inclusiv în organismul uman.

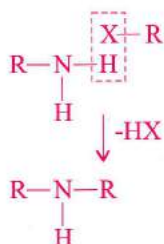
Urme din acest compus clorurat au fost depistate în peștii marini și în sângele animalelor polare.

• Compușii halogenați sunt intermediari importanți în unele sinteze organice. Ei se obțin ușor din toate clasele de hidrocarburi prin reacții de substituție și de adiție și participă la multe reacții din care se obțin compuși organici cu diferite funcțiuni. Din compușii halogenați se pot obține: alcoolii, aldehide, cetone, acizi, eteri, nitrili, amine, esteri, alchene, alchine, alchilbenzeni etc.

Informați-vă și identificați procese tehnologice în care apar ca intermediari compuși halogenați. Pentru cazul ales, descrieți succint procesul tehnologic și utilizările produsului finit. Rețineți și problemele legate de poluarea mediului create de compușii halogenați.



Ambalaj realizat din polistiren.



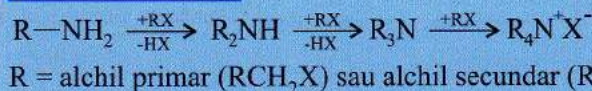
Dacă alchena este în exces, se formează într-o proporție mai mare di-și trialchilbenzenii.

Etilbenzenul și izopropilbenzenul formează prin dehidrogenare stirenul și, respectiv, α -metilstirenul care sunt materii prime importante în industria maselor plastice și a cauciucului sintetic (vezi paragraful 2.7.).

Izopropilbenzenul, numit uzual cumen, se folosește și la obținerea fenolului și a acetonei.

2. Alchilarea aminelor

Schema generală:

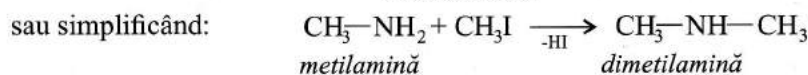
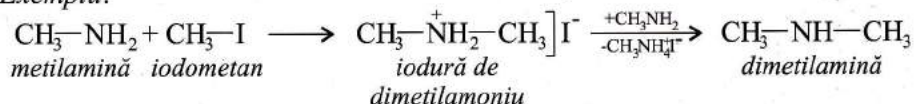


Condiții:

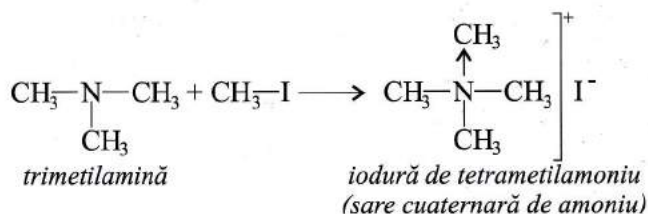
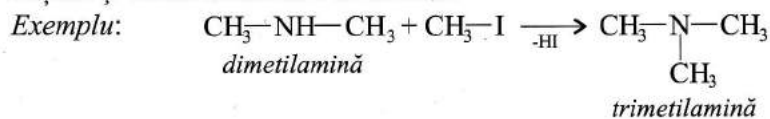
- mediu bazic (amină în exces).

În reacția cu compușii halogenați de tipul $\text{R}-\text{CH}_2-\text{X}$ sau $\text{R}_2\text{CH}-\text{X}$, atomii de hidrogen din grupa amino sunt substituiți cu radicali alchil. Se formează o nouă legătură covalentă C—N. Intermediar, se obțin halogenuri de alchilamoniu care în prezența aminei în exces cedează protoni, generând amina alchilată.

Exemplu:

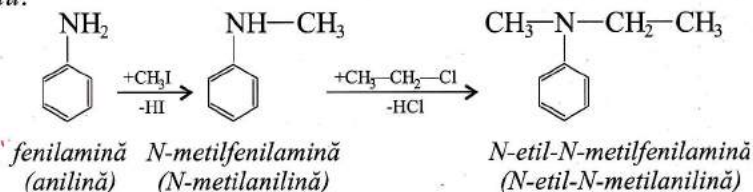


În exces de compus halogenat reacția poate continua rezultând amine terțiare și săruri cuaternare de amoniu.

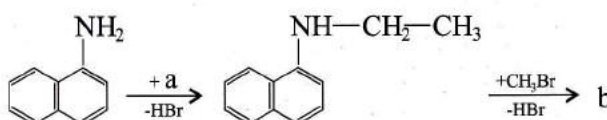


Reacția reprezintă și o metodă de obținere a aminelor secundare și terțiare care conțin în moleculă radicali diferiți.

Exemplu:



Identificați compușii organici a și b din următoarea transformare:



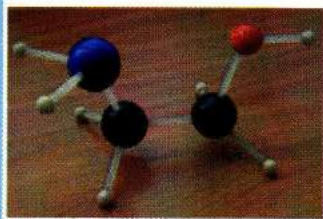
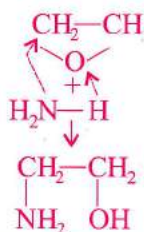
Info plus...

• Etilenoxidul (p.f.=+12°) se conservă în cilindri de oțel. Este toxic. Servește ca materie primă pentru numeroase sinteze și ca insecticid pentru gazarea spațiilor închise.

• Etilenglicolul se folosește la fabricarea polietilenteraftalatului (PET) și ca agent antigel.



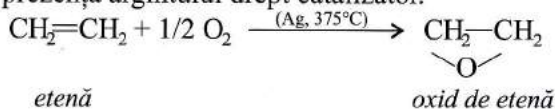
Jaluzele verticale confecționate din fibre poliesterice.



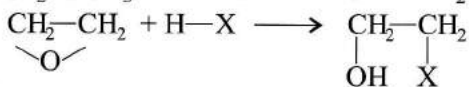
Modelul moleculei de monoetanolamină

3. Alchilări cu oxid de etenă

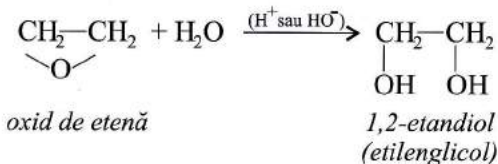
Oxidul de etenă se obține industrial prin oxidarea etenei cu oxigen, la 250 - 400°C în prezența argintului drept catalizator.



Legătura C—O din oxidul de etenă se desface ușor sub influența mai multor reactanți (H₂O, NH₃, R—OH, Ar—OH, R—NH₂ etc.), conform schemei generale:



Exemplu:

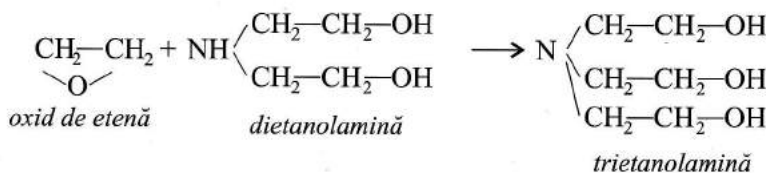
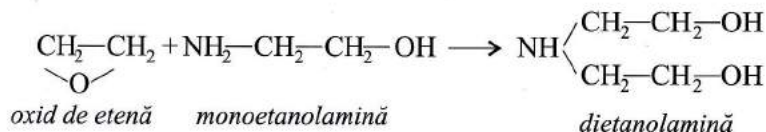
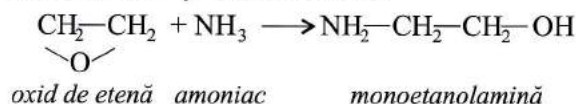


În aceste reacții, se introduce grupa etoxi (—CH₂—CH₂—O—) într-o moleculă și se formează noi legături covalente O—C sau O—N. Aceste reacții se mai numesc reacții de etoxilare sau etoxilări, iar în cazul introducerii într-o moleculă a mai multor grupe etoxi, polietoxilări.

3.1. Alchilarea amoniacului și a aminelor cu oxid de etenă

○ Oxidul de etenă reacționează foarte ușor cu amoniacul (NH₃).

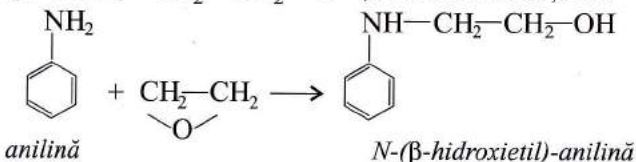
Din reacția oxidului de etenă cu o soluție apoasă de amoniac, rezultă un amestec de mono-, di- și trietanolamină.

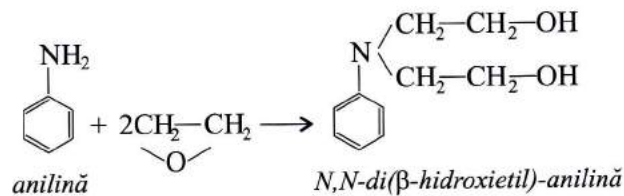


Compoziția amestecului de reacție depinde de raportul molar dintre oxidul de etenă și amoniac. La un exces mare de amoniac se obține în cantitate mare monoetanolamina.

Industrial, cel mai folosit produs este trietanolamina, în special pentru îndepărtarea dioxidului de carbon (CO₂) și a hidrogenului sulfurat (H₂S) din gazele industriale.

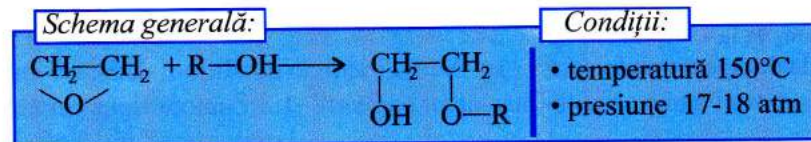
○ Prin etoxilarea anilinei, se pot lega de grupa amino (—NH₂) una sau două grupe etoxi (—CH₂—CH₂—O—), conform ecuațiilor:





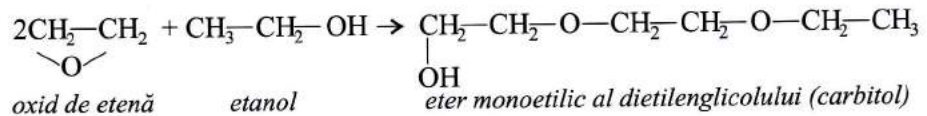
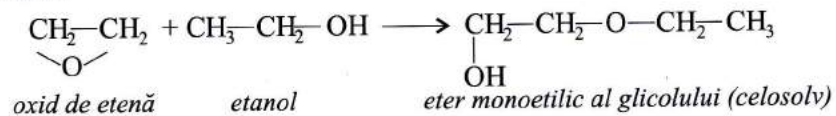
3.2. Alchilarea alcoolilor cu oxid de etenă

○ Etoxilarea alcoolilor inferiori



Oxidul de etenă reacționează cu alcoolii inferiori conducând la monoeterii ai glicolului ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$), numiți tehnic celosolvi, sau monoeterii ai dietilenglicolului ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$), numiți tehnic carbitoli.

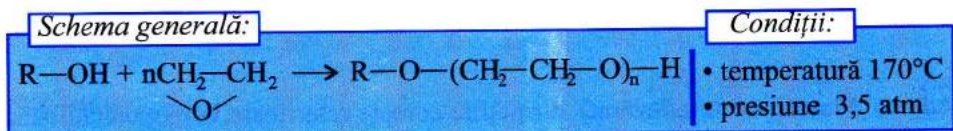
Exemplu:



Diluanți

Celosolvi și carbitolii sunt solvenți foarte buni, fiind folosiți în industria de lacuri și vopsele, în special lacuri pe bază de nitroceluloză, în vopsitorie, în industria textilă, în cosmetică etc.

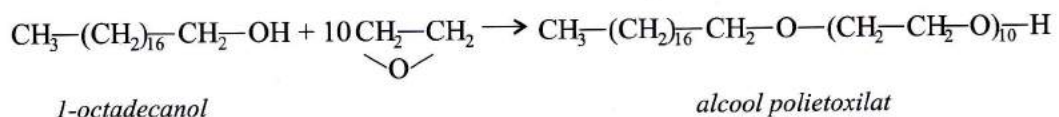
○ Polietoxilarea alcoolilor grași



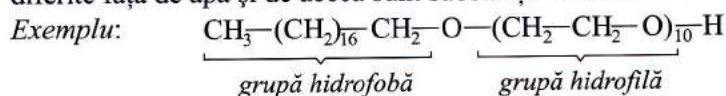
Prin acțiunea oxidului de etenă asupra alcoolilor grași se obțin produși polietoxilați, denumiți alchilpoliglicoeteri.

În funcție de raportul molar oxid de etenă: alcool gras, se obțin produși cu diferite grade de etoxilare.

Exemplu:



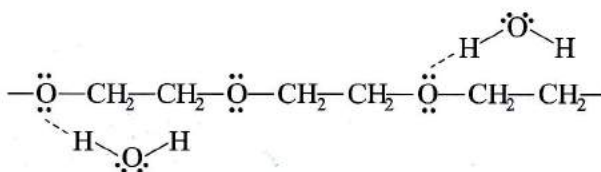
Moleculele alcoolilor grași polietoxilați conțin două grupe cu afinități diferite față de apă și de aceea sunt substanțe tensioactive.



Info plus...

Dacă numărul atomilor de carbon din restul hidrofob este n , atunci, pentru obținerea de emulgatori în industria textilă, se folosește un grad de etoxilare redus, de $n/3$, iar pentru spălătul lânii și ca agent de umectare se utilizează un grad de etoxilare mediu, de $n/2$. Gradele mari de etoxilare, de la 1 - $1,5n$, se întâlnesc la detergenții pentru rufe fine.

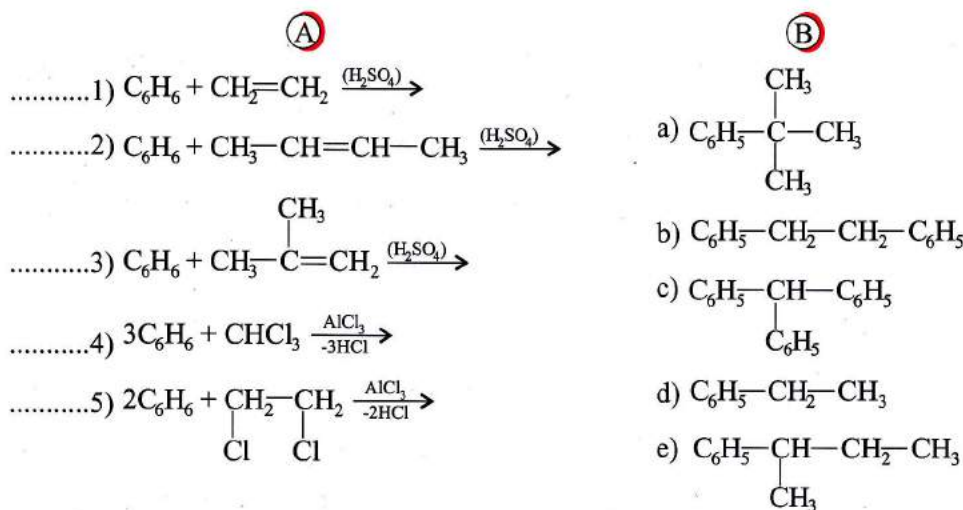
Atomii de oxigen eterici pot realiza legături de hidrogen cu moleculele apei și, de aceea, grupa polieterică este o grupă hidrofilă.



Gradul de etoxilare depinde de domeniul de utilizare a compusului polietoxilat. Alcoolii grași polietoxilați sunt utilizați ca emulgatori, detergenți neionici, agenți de umectare, agenți de dispersie etc.

 **Aplicații**

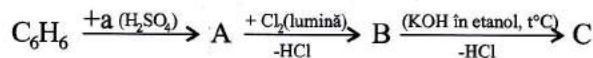
1. Înscriseți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale reacțiilor de alchilare din coloana A litera care corespunde produșilor de reacție din coloana B.



2. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la monoalchilbenzenul A obținut prin alchilarea benzenului cu propenă.

- a) Hidrocarbura A este propilbenzenul.
- b) Hidrocarbura A are formula moleculară C_9H_{12} .
- c) Hidrocarbura A are în moleculă șase atomi de carbon terțari, doi atomi de carbon primari și unul cuaternar.
- d) În molecula hidrocarbunii A, sunt șase electroni π .
- e) Hidrocarbura A este o hidrocarbură saturată.
- f) Diferența dintre conținutul în carbon și conținutul în hidrogen, exprimate în procente de masă, este 80.

3. O arenă mononucleară cu o catenă laterală saturată A, care conține 10% H, este intermediar în următoarea sinteză:



- a) Identificați compușii A, B, C și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
- b) Indicați tipul fiecărei reacții chimice.

c) Indicați structura izomerilor hidrocarburii aromatice A și identificați izomerul care nu poate da reacția de dehidrogenare și care formează prin clorurare în prezență de AlCl_3 un singur compus monoclorurat.

4. Benzenul se alchilează, în prezența unui acid drept catalizator, cu o alchenă A cu catenă ramificată și rezultă o arenă B care conține 89,55% C.

a) Identificați hidrocarburi A și B și scrieți ecuația reacției de alchilare.

b) Calculați conținutul în carbon, exprimat în procente de masă, al unui amestec de benzen și B în care cele două hidrocarburi se află în raport molar $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{B} = 1:4$.

*c) Calculați masa de benzen introdusă în procesul de alchilare și masa de benzen recuperată după reacție, dacă s-au obținut 26,8 kg de hidrocarbură B și dacă $c_u = 80\%$ și $c_t = 85\%$.

5. Prin alchilarea benzenului cu etenă, în vederea obținerii etilbenzenului, se obține un amestec ce conține etilbenzen, dietilbenzen și benzen în raport molar 5:2:1. Știind că toată cantitatea de etenă introdusă în proces se transformă, alegeți varianta corectă din fiecare item.

a) Raportul molar inițial benzen : etenă este:

A) 8:9; B) 4:5; C) 9:8; D) 6:7.

b) Raportul masic inițial benzen : etenă este:

A) 63:156; B) 156:63; C) 1:63; D) 1:2.

*c) Conversia utilă și conversia totală sunt:

A) $c_u = 50\%$, $c_t = 60\%$; C) $c_u = 62,5\%$, $c_t = 87,5\%$;

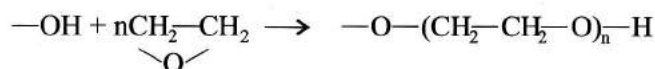
B) $c_u = 90\%$, $c_t = 95\%$; D) $c_u = 80\%$, $c_t = 90\%$.

d) Masa de etilbenzen obținută, dacă s-au introdus în proces 1418,18 L de benzen ($\rho_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,88 \text{ g/cm}^3$),

este:

A) 848 kg; B) 1728 kg; C) 1060 g; D) 1060 kg.

6. Mulți agenți de suprafață se obțin prin polietoxilarea unor compuși organici (alcooli grași, alchilfenoli, acizi etc.), conform schemei generale:



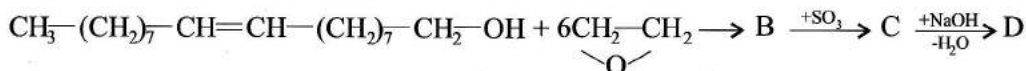
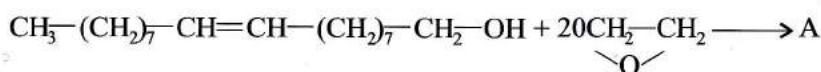
Scrieți formulele plane ale compuși polietoxilați obținuți din:

a) 1-hexadecanol ($\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_{14}\text{—CH}_2\text{—OH}$) și 20 de moli de oxid de etenă;

b) p-nonilfenol ($\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_8\text{—}$  —OH) și 8 moli de oxid de etenă;

c) acid oleic ($\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_7\text{—COOH}$) și 6 moli de oxid de etenă.

7. Se consideră următoarele sinteze:



Compușii polietoxilați A și D sunt substanțe tensioactive cu aceeași putere de spălare.

a) Identificați compușii polietoxilați A și D și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Indicați clasa de detergenți (anionici, cationici, neionici) din care fac parte substanțele tensioactive A și D.

c) Calculați masa de compus A și masa de compus D, dacă oxidul de etenă necesar polietoxilării se obține, în fiecare caz, din 41 m^3 de etenă, măsurată la 37°C și $6,2 \text{ atm}$, și reacțiile sunt totale.

8. În compoziția multor creme se află, ca agent de emulsionare, un compus organic A obținut prin etoxilarea amoniacului, care conține 9,396% N.

2.5. Reacții de nitrare și de sulfonare ale compușilor aromatici

Siați că...

Nitrarea este unul dintre cele mai vechi procese folosite în industria chimică organică. Se aplică pe scară industrială de peste 100 de ani.

Recapitulare

Info plus...

Nitrobenzenul a fost obținut prima dată de E. Mitscherlich, în 1834. Este un lichid slab gălbui, cu miros plăcut de migdale amare, insolubil în apă, solubil în alcool sau eter. Este utilizat la fabricarea anilinei, a unor intermediari în industria coloranților și a medicamentelor. Datorită mirosului său, este utilizat în industria cosmetică, fiind cunoscut sub numele de "esență de mirban".

Reacțiile de nitrare și de sulfonare ale compușilor aromatici sunt reacții de substituție. Prin înlocuirea unui hidrogen dintr-un nucleu benzenic cu $-\text{NO}_2$ se obține un nitroderivat aromatic ($\text{Ar}-\text{NO}_2$), iar prin înlocuirea unui hidrogen cu $-\text{SO}_3\text{H}$ se obține un acid arilsulfonic ($\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$).

1. Reacția de nitrare



Analizați informațiile din schema 2.5.1. și din paragraful 2.1., identificați compușii organici A și B, reactanții și condițiile de reacție din sinteza prezentată mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

Schema 2.5.1.

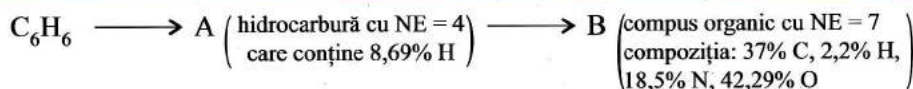
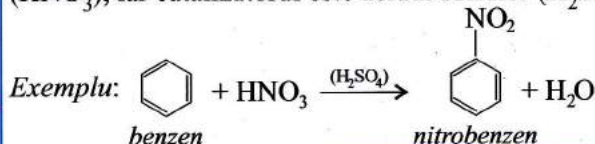
Schema generală:



Condiții:

- amestec nitrant (amestec de soluții concentrate de HNO_3 și H_2SO_4), numit și amestec sulfonitric;
- temperatura: 50 - 60°C.

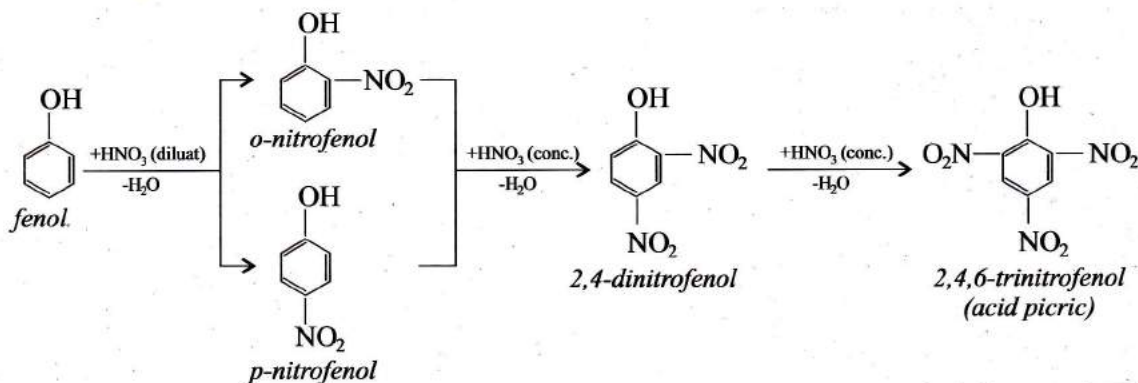
În reacția de nitrare a compușilor aromatici, reactantul este acidul azotic (HNO_3), iar catalizatorul este acidul sulfuric (H_2SO_4).



La compușii aromatici ce au substituenți greșiți pe nucleul aromatic, orientarea și condițiile reacției de nitrare depind de natura substituentului.

○ De exemplu, grupa hidroxil ($-\text{OH}$) din fenol, fiind un substituent de ordinul I, activează nucleul aromatic și orientează reacția de substituție în pozițiile orto și para față de ea.

Astfel, fenolul reacționează cu o soluție diluată de acid azotic (HNO_3), la temperatura obișnuită, conducând la un amestec de o-nitrofenol și p-nitrofenol. Cu acidul azotic mai concentrat se obține 2,4-dinitrofenolul și apoi 2,4,6-trinitrofenolul.



Știați că...

Acidul picric a fost obținut în 1771 de chimistul englez Peter Woulfe prin tratarea cu acid azotic a pigmentului extras din indigo. A fost primul colorant sintetic și a fost folosit drept vopsea galbenă.

În 1885, chimistul francez Jean - Baptiste André Dumas a realizat că acidul picric este foarte exploziv.



J.B. André Dumas

Din cauza caracterului acid accentuat, 2,4,6-trinitrofenolul se numește și acid picric (vezi paragraful 3.2.).

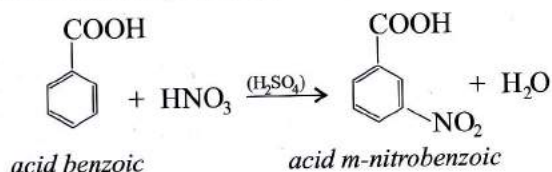


Efectuați experimentul A din fișa de laborator 2.5.2. de la pagina 56.

La temperatura obișnuită, nitrofenolii sunt substanțe solide de culoare galbenă.

Acidul picric este o substanță explozivă și, din acest motiv, obținerea și manipularea lui sunt periculoase. Se utilizează la obținerea explozivilor și a vopselelor de culoare galbenă. Are proprietăți antiseptice și se utilizează în medicină la tratarea externă a arsurilor ușoare.

○ Grupa carboxil (—COOH) din acidul benzoic (C₆H₅—COOH), fiind un substituent de ordinul II, orientează reacția de nitrare în poziția meta față de ea și dezactivează nucleul benzenic. De aceea, nitrarea acidului benzoic necesită condiții mai energice de lucru (temperaturi mai ridicate și concentrații mai mari ale acizilor sulfuric și azotic).



Procesi de nitrare ai compușilor aromatici sunt utilizați la obținerea aminelor aromatice, a intermediarilor din sinteza coloranților, a explozivilor etc.

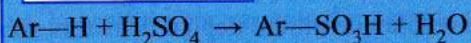
2. Reacția de sulfonare



Analizați informațiile din schema 2.5.3., identificați compușii organici din schema de reacții prezentată mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

Schema 2.5.3.

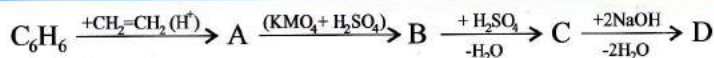
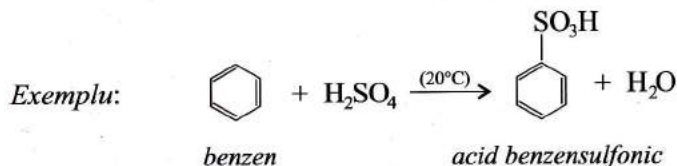
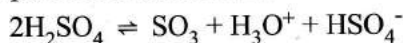
Schema generală:



Condiții:

- acid sulfuric (H₂SO₄), soluții concentrate sau oleum (amestec de H₂SO₄ și SO₃).

În reacția de sulfonare a compușilor aromatici, reactantul este trioxidul de sulf (SO₃) conținut în oleum sau obținut prin descompunerea acidului sulfuric din soluțiile concentrate.



○ Un caz aparte îl reprezintă sulfonarea anilinei (C₆H₅—NH₂). La tratarea anilinei cu acid sulfuric, are loc mai întâi o reacție de neutralizare.

Acidul sulfuric cedează un proton grupei amino (—NH₂), grupă cu caracter bazic.

Se formează sulfatul acid de fenilamoniu care, prin încălzire timp mai

Recapitulare

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor de substituție).
a) R
b) I
c) R
d) C
conține
e) A

2. Se c

Pen
a) F

b) F

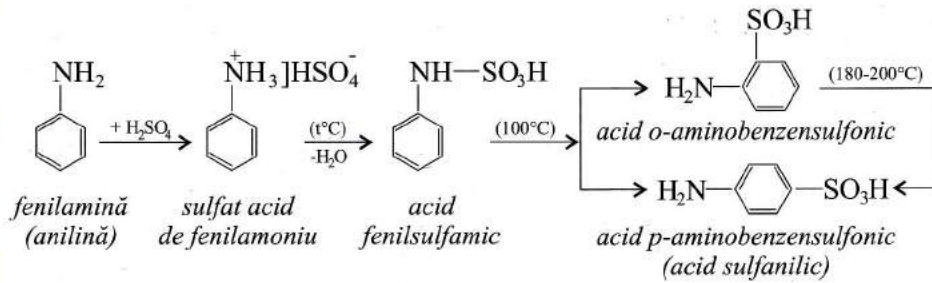


Textile col

îndelungat la 180 - 200°C, se transformă în final în acidul p-aminobenzensulfonic, numit și acid sulfanilic.



Textile colorate cu coloranți sintetici



Pe această reacție se bazează obținerea industrială a acidului sulfanilic, care este un intermediar important în industria coloranților.

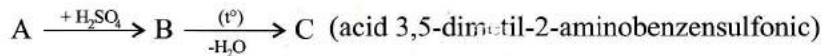
Produșii de sulfonare ai compușilor aromatici sunt utilizați la obținerea fenolilor, a detergenților anionici, a coloranților etc.

Încorporarea grupelor sulfonice în molecula unui colorant asigură solubilitatea colorantului în apă și, în anumite situații, fixarea colorantului pe fibră.

Aplicații

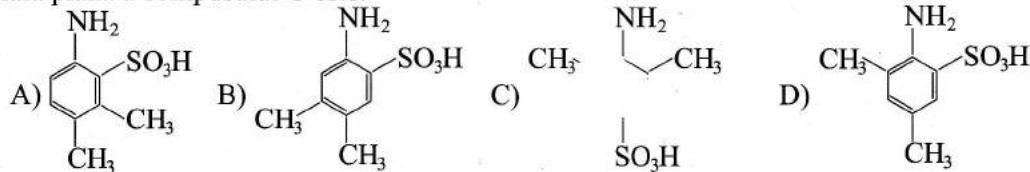
1. Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.
- Reacțiile de nitrare și de sulfonare ale compușilor aromatici sunt reacții de (adiție/substituție).
 - În reacția de sulfonare, (hidrogenul, carbonul) din-nucleul benzenic este substituit cu ($-\text{NO}_2/-\text{SO}_3\text{H}$).
 - Reactantul în reacția de nitrare a compușilor aromatici este ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$).
 - Compusul organic rezultat prin nitrarea fenolului cu soluție concentrată de acid azotic, în exces, conține (18,34%/15,21%), procente de masă, azot.
 - Acidul sulfanilic se obține prin tratarea (fenolului/fenilaminei) cu acid sulfuric (la rece/la temperaturi de 180 - 200°C).

2. Se consideră reacția de sulfonare a unei amine aromatice A:

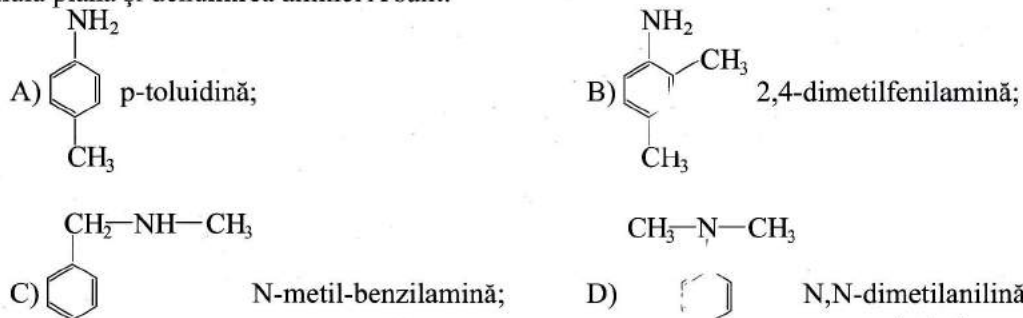


Pentru fiecare item, alegeți varianta corectă.

- a) Formula plană a compusului C este:



- b) Formula plană și denumirea aminei A sunt:



c) Compusul B este:

- A) un acid sulfonic; B) un acid aminosulfonic;
C) sulfat acid de 2,4-dimetil-fenilamoniu; D) o bază.

d) Reacția de sulfonare este orientată în poziția orto față de grupa amino deoarece:

- A) radicalii metil ($-\text{CH}_3$) sunt substituenți de ordinul II;
B) grupa $-\text{SO}_3\text{H}$ este întotdeauna orientată în poziția orto față de grupa amino;
C) grupa amino ($-\text{NH}_2$) este un substituent de ordinul I cu efect de orientare mai pronunțat

decât radicalul metil, iar poziția para față de grupa amino este ocupată;

D) grupele cu caracter acido - bazic diferit ocupă întotdeauna poziții vecine.

3. Se consideră reacția de nitrare a fenolului conform ecuației:



unde Z este produsul de nitrare a fenolului ce conține 15,217% N, procente de masă.

a) Identificați compusul Z și coeficientul a, scrieți ecuația reacției chimice și indicați condițiile de reacție.

b) Calculați masa de fenol, de puritate 95%, necesară obținerii a 36,8 kg de compus Z, dacă randamentul reacției este de 94%.

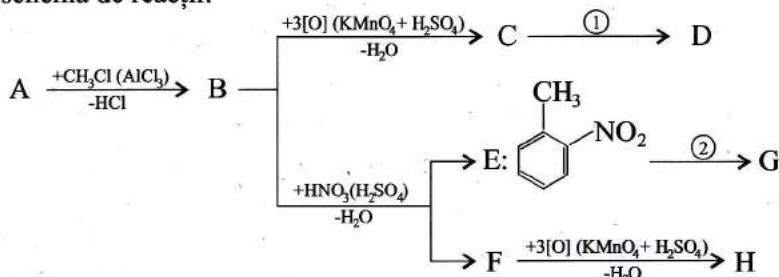
*4. O probă de acid benzoic cu masa de 48,8 kg este tratată cu 80 kg de amestec nitrant ce conține 63% acid azotic, în vederea obținerii acidului m-nitrobenzoic. Cunoscând $c_u=75\%$ și $c_i=87,5\%$, calculați:

a) masa de acid m-nitrobenzoic rezultată din reacție;

b) concentrația procentuală în acid azotic a soluției apoase rezultate după separarea compuşilor organici.

*5. Calculați masa de acid sulfanilic obținută din 40 g de anilină de puritate 93%, dacă randamentul sulfonării este de 90%.

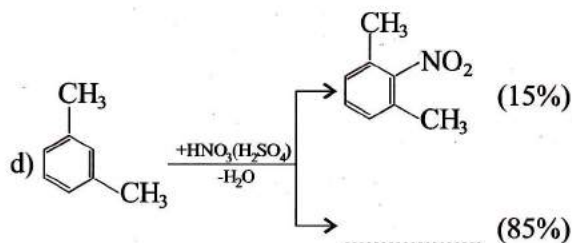
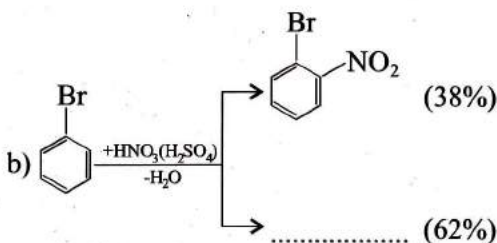
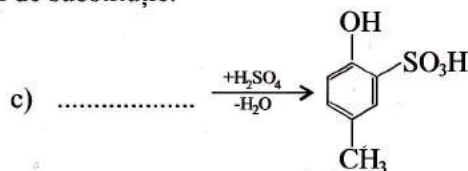
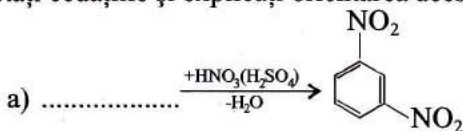
6. Se consideră schema de reacții:



unde compușii organici D, G și H sunt izomeri de poziție.

Identificați compușii organici A, B, C, D, E, F, G, H și reacțanții pentru reacțiile 1 și 2 și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

7. Identificați compușii organici care lipsesc din ecuațiile reacțiilor de nitrare și de sulfonare de mai jos. Completați ecuațiile și explicați orientarea acestor reacții de substituție.



2.6. Reacții de hidrogenare și reducere

În general, reacțiile de adiție a hidrogenului la legăturile multiple omogene (C=C, C≡C etc.) sunt considerate reacții de hidrogenare, iar reacțiile de adiție a hidrogenului la legăturile multiple eterogene (C=O, C≡N etc.) sunt considerate reacții de reducere.

1. Reacția de hidrogenare

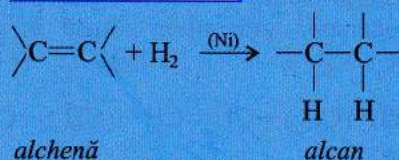


Analizați informațiile din schema 2.6.1. și completați ecuațiile reacțiilor prezentate mai jos. Indicați denumirea reactanților și a produșilor de reacție.

Schema 2.6.1.

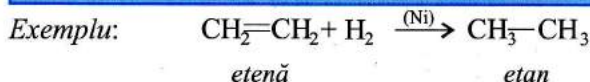
1.1. Hidrogenarea alchenelor

Schema generală:



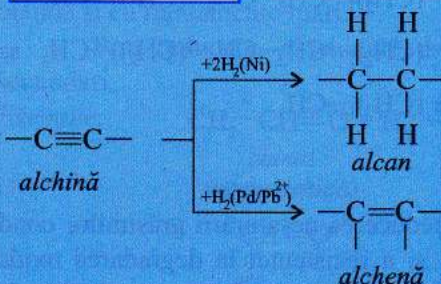
Condiții:

- catalizatori: Ni, Pt, Pd;
- temperaturi și presiuni normale sau mărite în funcție de reactivitatea substratului organic.



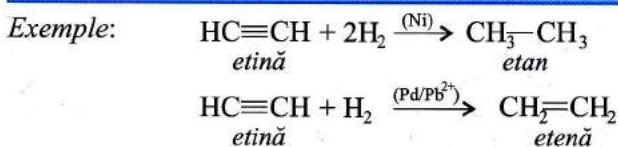
1.2. Hidrogenarea alchinelor

Schema generală:

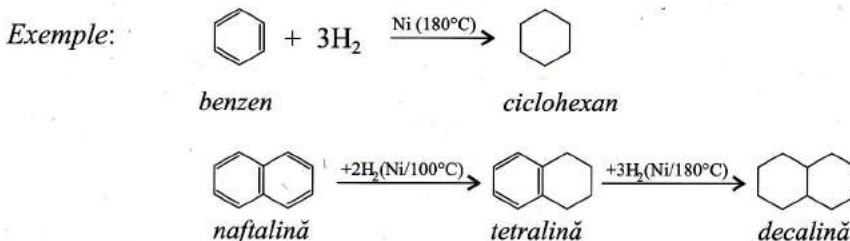


Condiții:

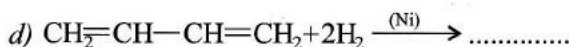
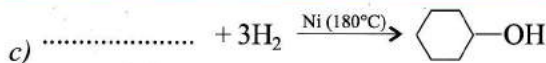
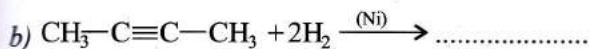
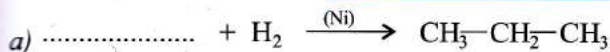
- catalizatori: Ni, Pt, Pd;
- temperaturi și presiuni normale sau mărite în funcție de reactivitatea substratului organic.



1.3. Hidrogenarea arenelor

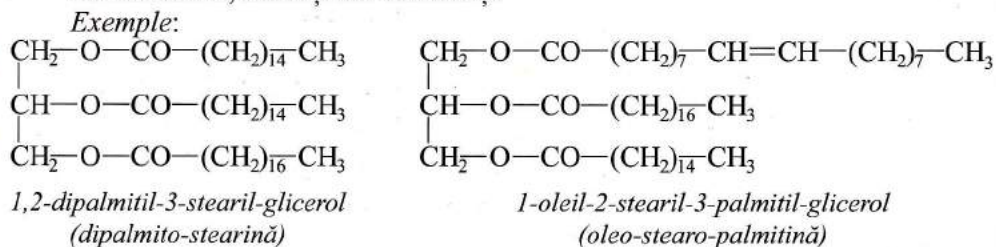


Recapitulare



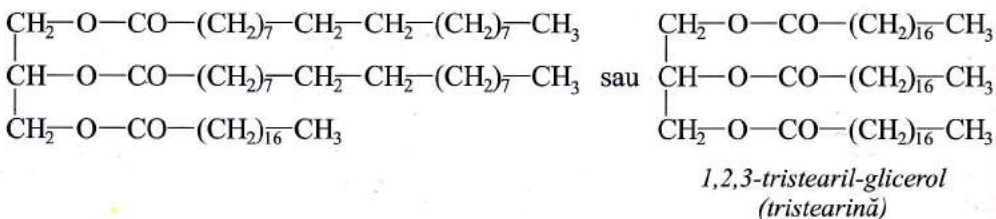
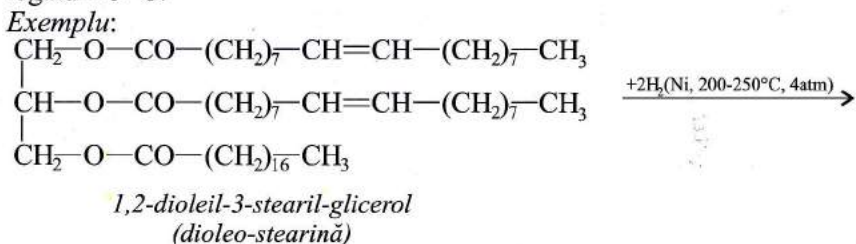


Modelul compact al moleculei unei trigliceride



În uleiuri, care, de regulă, sunt grăsimi vegetale, predomină radicalii acil (R—CO—) proveniți de la acizii grași nesaturați.

Hydrogenarea grăsimilor constă în adiția hidrogenului la dublele legături C=C.



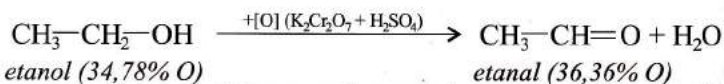
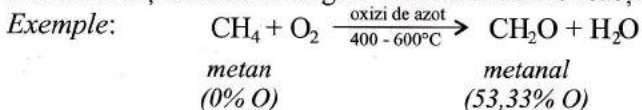
Reducerea nesaturării grăsimilor conduce la o creștere a temperaturii de topire și a rezistenței la degradarea oxidativă. Astfel, după hidrogenare, uleiurile vegetale, lichide la temperatura obișnuită, devin solide.

Unele uleiuri vegetale hidrogenate sunt utilizate la obținerea margarinei. Margarina sau untul vegetal este o emulsie de grăsimi vegetale parțial hidrogenată în lapte, de obicei smântânit, cu adaos de vitamine, coloranți, conservanți, aromatizanți.

Grăsimile hidrogenate reprezintă și materii prime pentru obținerea săpunului, a unor detergenți, a stearinei, a unor unsoari consistente.

2. Reacția de reducere

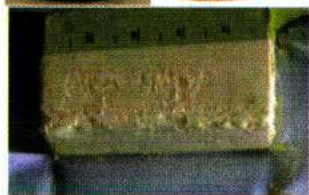
Alături de alte reacții, reacțiile compușilor organici care au loc cu mărirea conținutului în oxigen sunt considerate reacții de oxidare.



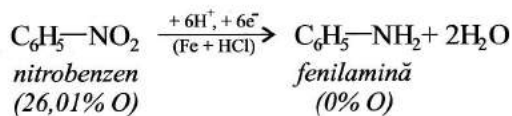
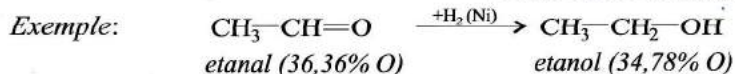
Reacțiile compușilor organici care au loc cu micșorarea conținutului în oxigen sunt considerate reacții de reducere.

Știați că...

Triacilglicerolii din uleiul de floarea soarelui conțin în proporție de 55-65% acid linolic, 33-36% acid oleic și 5-10% acizi palmitic și stearic. În triacilglicerolii din uleiul de măsline, acidul oleic este prezent în proporție de 80%.



Alimente ce conțin trigliceride

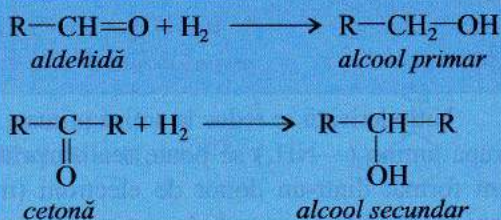


Reacțiile de reducere sunt, în majoritatea cazurilor, reacții de adădire a hidrogenului la legături multiple eterogene (C=O, C=N, C≡N etc.).

Dintre reacțiile de reducere importante, reținem reducerea alchidelor, a cetonelor și a nitroderivaților.

2.1. Reducerea compușilor carbonilici.

Schema generală:



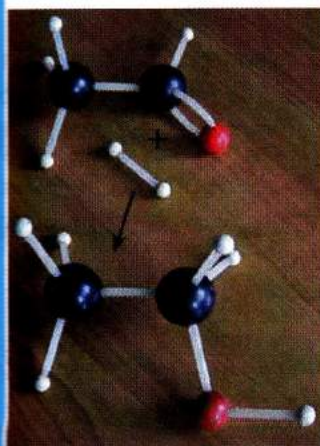
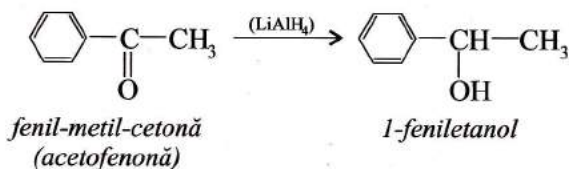
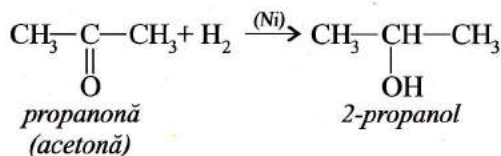
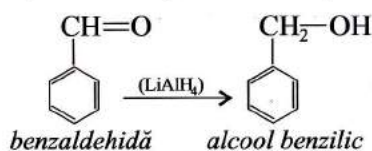
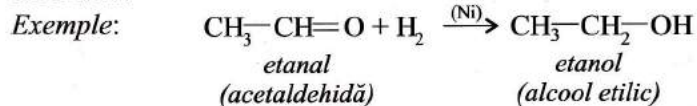
Condiții:

- H_2 și catalizatori (Ni, Pt, Pd);
- sistem donor de protoni și electroni ($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$);
- hidruri complexe (LiAlH_4 , NaBH_4) în soluție eterică.

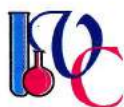
Compușii carbonilici se pot reduce în prezența mai multor reactanți, dintre care mai importanți sunt: hidrogenul molecular (H_2) în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd) și hidrurile complexe (LiAlH_4 , NaBH_4) în soluție eterică.

În general, reducerile cu hidruri complexe decurg în condiții foarte blânde și cu randamente mari.

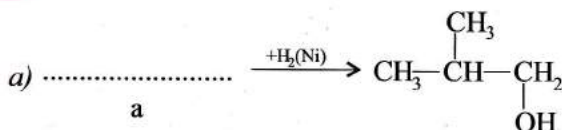
Prin reducere, alchidele dau alcooli primari, iar cetonelc alcooli secundari.



Modelarea reacției de reducere a etanalului

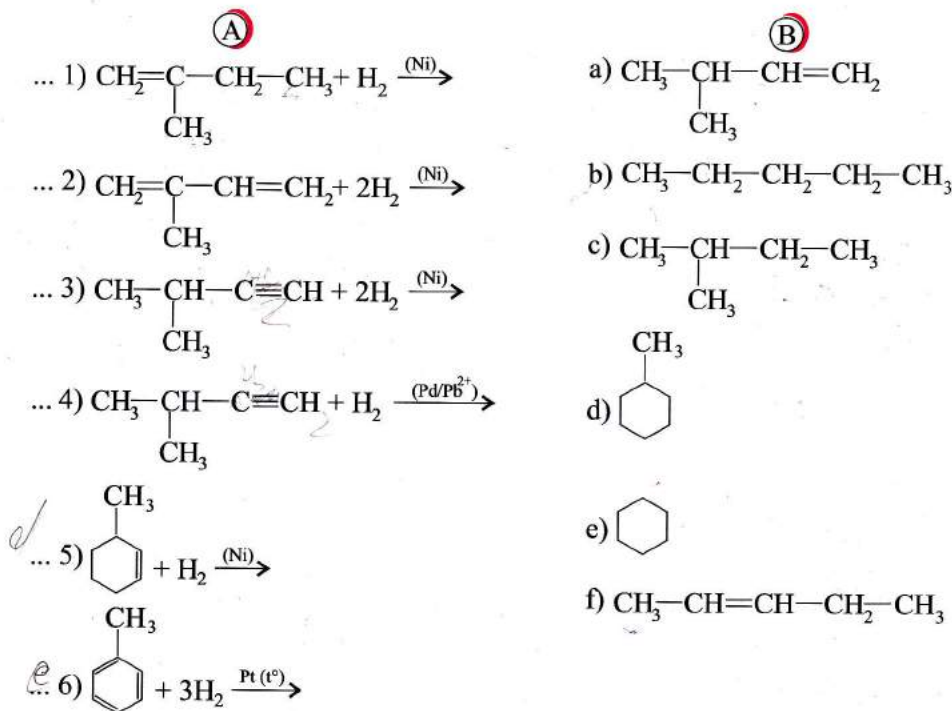


Identificați compușii carbonilici a, b, c din transformările de mai jos și completați ecuațiile reacțiilor de reducere.



 **Aplicații**

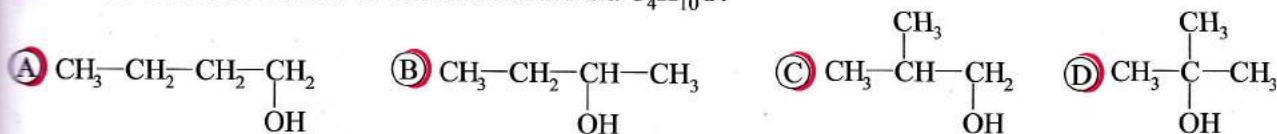
1. Scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărei reacții de hidrogenare din coloana A litera care corespunde produsului de reacție, din coloana B.



2. O probă cu masa de 224g dintr-o hidrocarbură, care are masa molară $\mu=56$ g/mol și catenă aciclică, a consumat la hidrogenare 89,6 L (c.n.) de hidrogen. Subliniați variantele care indică denumirile hidrocarburilor care corespund condițiilor problemei.

- a) 1-pentenă; b) cis-2-butenă; c) izobutenă; d) propină;
 e) 1,3-butadienă; f) 1-butenă; g) trans-2-butenă.

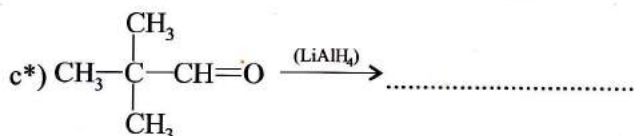
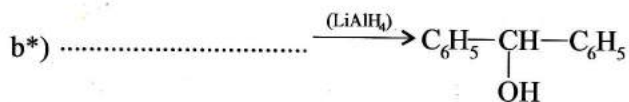
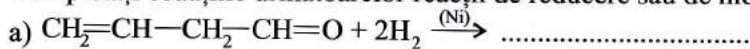
3. Se consideră alcoolii cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$:

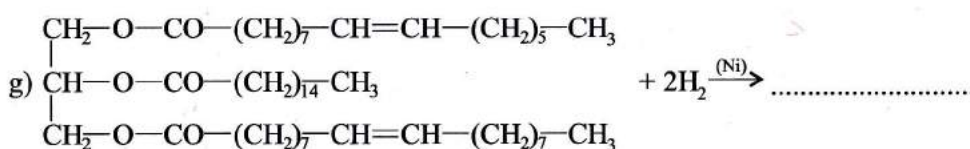
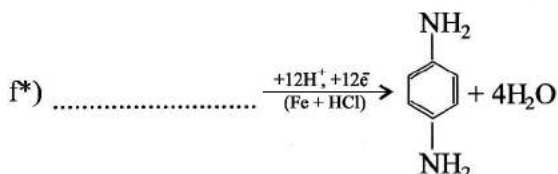
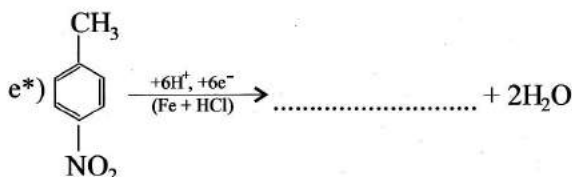
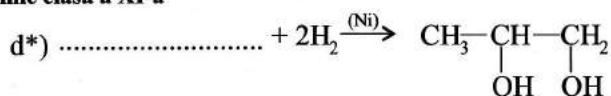


a) Identificați alcoolii care se pot obține prin reducerea unor compuși carbonilici și scrieți ecuațiile reacțiilor de reducere.

b) Identificați alcoolii care se pot obține prin adăugarea apei la o alchenă și scrieți ecuațiile reacțiilor de adiție.

4. Completați ecuațiile următoarelor reacții de reducere sau de hidrogenare:





*5. Izomerii cu formula moleculară C₃H₆O și catenă aciclică formează în reacție cu hidrogenul în prezență de nichel doi alcooli cu formula moleculară C₃H₈O. Știind că enolii, compuși organici care au grupa —OH legată de un atom de carbon dublu legat, nu sunt stabili, marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compuşii organici considerați.

- Sunt trei izomeri cu catenă aciclică și formula moleculară C₃H₆O care îndeplinesc condițiile puse.
- Cei trei izomeri sunt izomeri de constituție.
- Cei trei izomeri sunt izomeri de poziție.
- Izomerii cu formula moleculară C₃H₆O au NE = 2.
- Cei doi alcooli formați sunt 1-propanolul și 2-propanolul.
- Cei doi alcooli formați sunt izomeri de poziție.
- Nici un izomer cu formula moleculară C₃H₆O nu este stabil.
- Izomerii cu formula moleculară C₃H₆O care îndeplinesc condițiile puse sunt: o aldehydă, o cetonă și un alcool primar nesaturat.

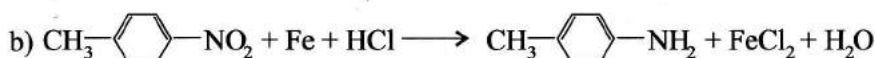
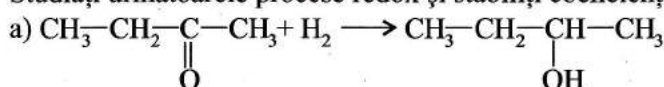
6. O probă cu masa de 17,72 g dintr-o trigliceridă nesaturată cu masa molară μ=886 g/mol consumă la hidrogenare 896 mL (c.n.) de hidrogen.

- Determinați nesaturarea echivalentă a trigliceridei.
- Determinați indicele de iod al trigliceridei. Indicele de iod reprezintă masa de iod, exprimată în grame, care se adăunează la 100g de grăsime.

*7. Pentru obținerea anilinei se supune reducerii o probă de nitrobenzen cu masa de 615g. Determinați randamentul procesului, știind că s-au obținut 455,7g de anilină.

8. Pentru obținerea α-naftilaminei din α-nitronaftalină se folosesc 224g pilitură de fier și 900g soluție de acid clorhidric de concentrație 36,5%. Calculați masa de α-naftilamină obținută.

9. Studiați următoarele procese redox și stabiliți coeficienții:



Notă: structura grupei nitro este $-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$, iar $\text{NO}_2 = +3 \left(\text{C}^{-1} \text{N}^{\frac{+5}{+}} \text{O}^{\frac{-2}{-}} \right)$.

10. Hidrogenarea parțială a alchinelor la alchene este utilizată la îndepărtarea alchinelor din amestecul de etenă și propenă rezultat din piroliza unor fracții petroliere.

Se supun mai multor analize probe cu volumul de 9,184 L (c.n.) dintr-un amestec ce conține alchene și alchine cu doi și trei atomi de carbon în moleculă și se constată următoarele:

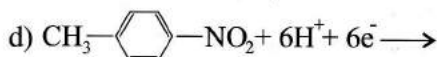
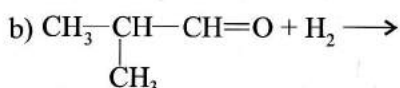
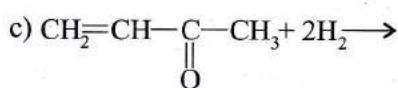
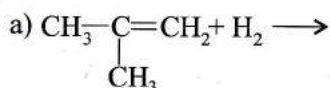
- o probă decolorează cantitativ 4,4 L de soluție de brom de concentrație 0,1 M;
- o altă probă, barbotată printr-un vas cu reactiv Tollens, depune 6,27 g de precipitat cafeniu;
- raportul molar $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_6$ din amestec este 10:9.

Determinați:

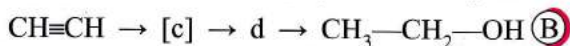
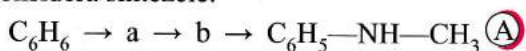
- a) volumul (c.n.) de hidrogen necesar hidrogenării alchinelor dintr-o probă de amestec cu volumul de 918,4 L în prezență de Pd/Pb²⁺;
- b) masa unei probe de amestec cu volumul de 91,84 L.

Test de evaluare

2p 1.* Completați ecuațiile următoarelor reacții de hidrogenare și reducere și indicați condițiile de reacție:



5p 2.* Se consideră sintezele:

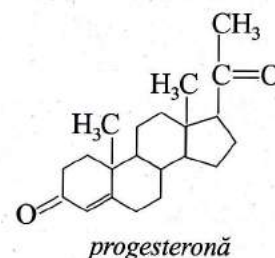


- a) Identificați intermediarii și condițiile de reacție și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
- b) Caracterizați din punct de vedere chimic compușii A și B (clasa de compuși din care face parte fiecare, denumirea).
- c) Calculați masa de compus A care se poate obține din 5 kmoli de benzen, dacă fiecare etapă se desfășoară cu un randament de 90%.
- d) Calculați volumul (c.n.) de acetilenă necesar obținerii a 20 kg de soluție de compus B, de concentrație 94%, considerând reacțiile totale.

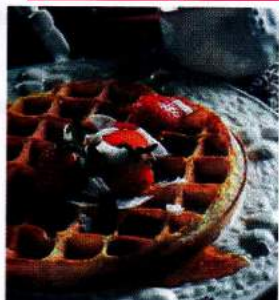
2p 3.* Progesterona este hormonul sexual feminin.

- a) Determinați formula moleculară și NE a progesteronei.
- b) Calculați volumul (c.n.) de hidrogen necesar hidrogenării, în prezență de Ni, a 5 moli de progesteronă.

Notă: 1 punct din oficiu



Portofoliu



Produs de patiserie preparat cu margarină

Documentați-vă și rețineți mai multe informații despre margarină (uleiurile vegetale folosite, condițiile de hidrogenare, produșii de condiționare și efectele lor asupra organismului, aspecte legate de valoarea nutritivă a margarinei).

Întocmiți un referat în care să prezentați toate aceste aspecte.

2.7. Reacții de polimerizare și copolimerizare

Compușii macromoleculari de sinteză din care se fabrică masele plastice și cauciucurile sintetice se obțin prin reacții de polimerizare și copolimerizare. Aceste reacții sunt reacții de adădire repetată.

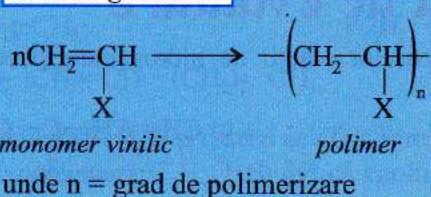
1. Reacția de polimerizare



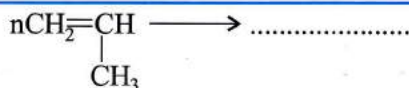
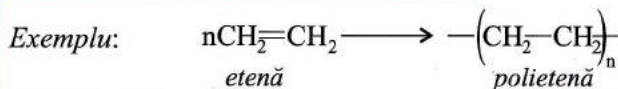
Analizați informațiile cuprinse în schema 2.7.1. și completați ecuația reacției de polimerizare prezentată mai jos. Indicați denumirea monomerului și denumirea polimerului.

Schema 2.7.1.

Schema generală:

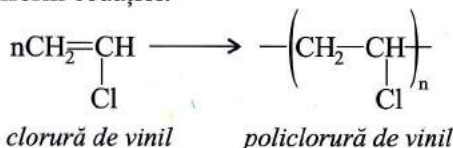


Condițiile (temperatură, presiune, catalizatori, inițiatori, mediu de reacție, procedeu de polimerizare) sunt foarte diverse și diferă în funcție de monomer și de proprietățile pe care trebuie să le aibă polimerul.



Printre cei mai utilizați polimeri de adădire se numără și policlorura de vinil, poliacrilonitrilul și poliacetatul de vinil.

○ **Policlorura de vinil** este un polimer obținut prin polimerizarea clorurii de vinil, conform ecuației:

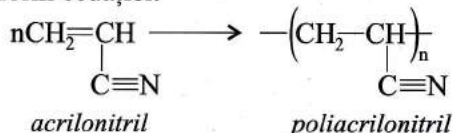


Masa moleculară a policlorurii de vinil variază între 18.000 și 30.000.

Policlorura de vinil, notată prescurtat PVC, este o masă solidă, relativ dură, se înmoaie la 90 - 95°C și se descompune la temperaturi mai ridicate. Este solubilă în cetone, compuși halogenați și esteri.

PVC-ul este folosit la fabricarea foliilor și covoarelor pentru pardoseli (mușamale, linoleum), a înlocuitorilor din piele pentru încălțăminte și marochinărie, a tuburilor și conductelor pentru instalații sanitare, a diferitelor detalii pentru aparate electrotehnice, a jucăriilor, a tâmplăriei, la izolarea cablurilor electrice etc.

○ **Poliacrilonitrilul** este un polimer sintetic obținut prin polimerizarea acrilonitrilului, conform ecuației:



Recapitulare



Obiecte confecționate din PVC

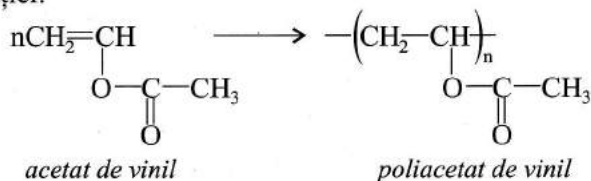


Articole de îmbrăcăminte și fire din PNA

Masa moleculară variază între 35.000 - 50.000.

Poliacrilonitrilul, numit prescurtat PNA, este utilizat la obținerea fibrelor sintetice. Fibrele acrilice prezintă rezistență mare la purtare, elasticitate, flexibilitate, rezistență la produse chimice și un tușeu bun. Spre deosebire de fibrele naturale, nu sunt hidroscoapice (nu rețin apa).

○ **Poliacetatul de vinil** se obține prin polimerizarea acetatului de vinil, conform ecuației:

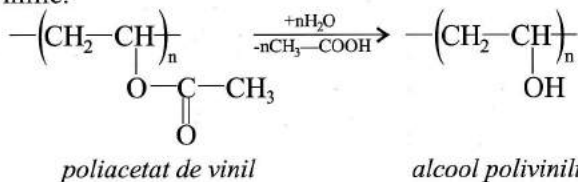


Masa moleculară variază între 10.000 și 100.000.

Poliacetatul de vinil (PAV) este o substanță solidă, netoxică, termoplastică, insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici (alcool, benzen, compuși halogenați, cetone etc.).

Este folosit la obținerea unor lacuri, emailuri, adezivi, apreturi textile etc.

Prin hidroliza grupelor esterice din poliacetatul de vinil, se obține alcoolul polivinilic.

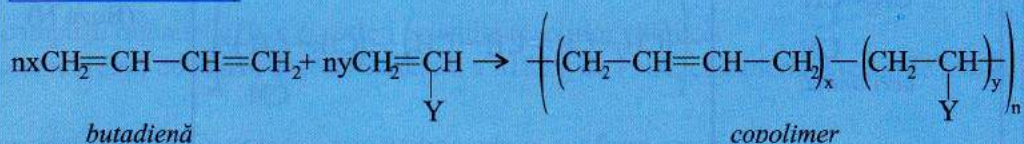


În macromoleculele de alcool polivinilic, nu sunt hidrolizate toate grupele esterice. Proprietățile și utilizările alcoolului polivinilic depind de numărul grupelor acetat nehidrolizate.

Alcoolul polivinilic este un compus macromolecular solid, de culoare albă, solubil în apă, glicol, glicerină. Este utilizat ca emulgator, ca adeziv (aracetul) și în multe alte domenii.

2. Reacția de copolimerizare a butadienei cu monomeri vinilici

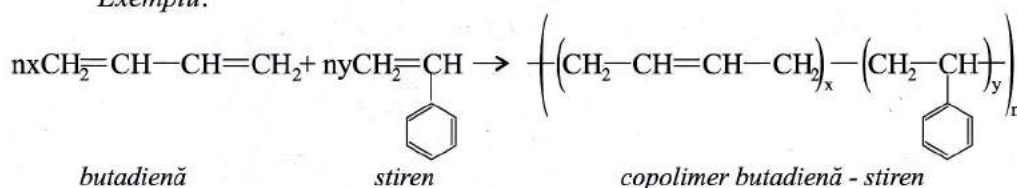
Schema generală:



Butadiena are proprietatea de a participa la reacții de polimerizare cu unii compuși cu dublă legătură, de tipul $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$, numiți monomeri vinilici. Acest proces se numește copolimerizare.

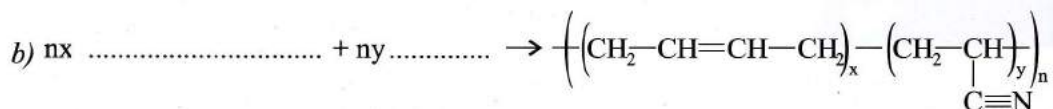
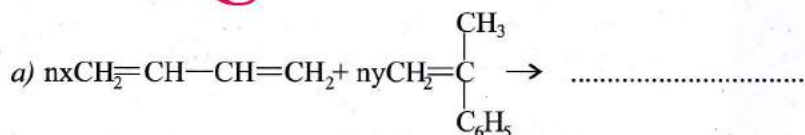
Structura acestor copolimeri este complexă, iar raportul molar butadienă: monomer vinilic nu este neapărat 1:1.

Exemplu:





Completați ecuațiile următoarelor reacții de copolimerizare:



Compușii macromoleculari obținuți din butadienă și un monomer vinilic prin copolimerizare au proprietăți de elastomer ca și cauciucul natural și sunt cele mai utilizate cauciucuri sintetice.

În tabelul 2.7.2. sunt prezentate structura și proprietățile specifice ale celor mai importante cauciucuri sintetice de copolimerizare.

Tabelul 2.7.2.

Monomeri	Structura elastomerului	Denumirea (denumirea comercială)	Proprietăți specifice
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadienă $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ stiren	$\left(\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x - \left(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_y \right)_n$	Cauciuc butadien - stirenic (Buna S, Carom 35 etc.)	<ul style="list-style-type: none"> • proprietăți asemănătoare cu ale cauciucului natural;
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadienă $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}$ α-metilstiren	$\left(\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x - \left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}} \right)_y \right)_n$	Cauciuc butadien-α - metilstirenic (Buna SS, Carom 1500)	<ul style="list-style-type: none"> • proprietăți asemănătoare cu ale cauciucului natural;
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadienă $\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$ acrilonitril	$\left(\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x - \left(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_y \right)_n$	Cauciuc butadien-acrilonitrilic (Buza N)	<ul style="list-style-type: none"> • rezistență la solicitări mecanice; • rezistență la temperaturi mai ridicate; • rezistență la îmbibare cu ulei.



Taste de calculator confecționate din cauciuc



Imagine dintr-o fabrică de anvelope.

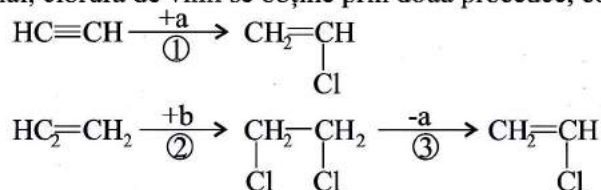
Cauciucurile sintetice sunt supuse procesului de vulcanizare și sunt utilizate la fabricarea multor produse: anvelope auto, curele și benzi de transmisie, garnituri de etanșare, tuburi, echipamente electroizolante și de protecție, echipamente sanitare și de laborator, jucării, obiecte de uz casnic etc.



- 1.** Scrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.
- a) Prin polimerizarea clorurii de vinil se obține polimerul denumit prescurtat (PNA/PVC).
- *b) Cauciucul butadien - acrilonitrilic este un (polimer/copolimer).
- c) Poliacetatul de vinil este un (polimer/monomer).
- d) Reacțiile de polimerizare și copolimerizare sunt reacții de (transpoziție/adăuție repetată).

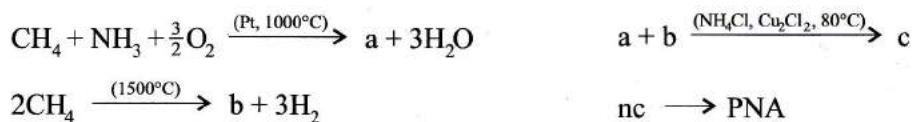
- 2.** Dacă masa moleculară a poliacrilonitrilului variază între 34980 - 49820, gradul de polimerizare variază între:
- A) 200 - 600; B) 660 - 940; C) 700 - 1000; D) 6 - 9.

- 3.** Industrial, clorura de vinil se obține prin două procedee, conform schemelor de reacție:



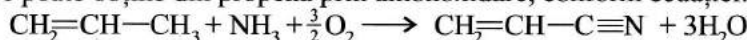
- a) Identificați reactanții a și b și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
- b) Indicați tipul fiecărei reacții.
- c) Pentru fiecare dintre cele trei reacții, alegeți condițiile de reacție corespunzătoare, dintre următoarele condiții: lumină, solvent CCl_4 , soluție în etanol de NaOH , Ni , HgCl_2 la 170 - 200°C, 400 - 600°C.
- d) Calculați volumele, măsurate la 27°C și 6 atm, și masele de acetilenă și etenă necesare obținerii a 500 kg de policlorură de vinil, considerând reacțiile totale.

- 4.** Materia primă pentru obținerea fibrelor sintetice de tip PNA este metanul, iar etapele procesului chimic sunt:



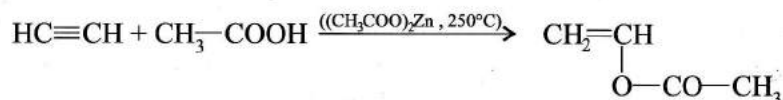
- a) Identificați compușii organici a, b, c și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
- b) Calculați volumul (c.n.) de metan necesar obținerii a 318 kg de PNA, considerând reacțiile totale.

- 5.** Acrilonitrilul se poate obține din propenă prin amonoxidare, conform ecuației:



Calculați masa de poliacrilonitril care se poate obține din aceeași cantitate de propenă care conduce la 378 kg de polipropenă, știind că sinteza polipropenei decurge cu un randament de 90%, iar sinteza poliacrilonitrilului cu un randament de 80%.

- 6.** Acetatul de vinil se obține prin adăuția acidului acetic la acetilenă, conform ecuației:



- a) Compoziția procentuală de masă a poliacetatului de vinil este:
- A) 37,21% C; 55,81% O, 6,97% H; B) 55,81% C; 37,21% O, 6,97% H;

C) 68,57% C; 22,85% O, 8,57% H; D) 40% C; 50% O, 10% H.

b) Masa de poliacetat de vinil care se obține din 410 L de acetilenă, măsurată la 17°C și 5,8 atm, dacă randamentul global al procesului este de 95%, este:

A) 8170 kg; B) 8600 g; C) 8,17 kg; D) 8,6 kg.

*7. Alegeți afirmațiile corecte referitoare la copolimerul butadienă: stiren, care conține 24,23% stiren.

a) Raportul molar butadienă - stiren este 6 : 1.

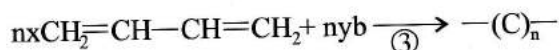
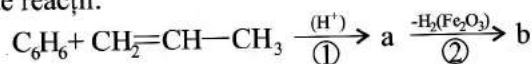
b) Conține 15% H.

c) Conține 89,72% C.

d) O probă de copolimer cu masa de 4,28 g reacționează cu 200g de soluție de brom, de concentrație 4,8%.

e) Are masa moleculară 85600, dacă gradul de polimerizare este 200.

*8. Se consideră schema de reacții:



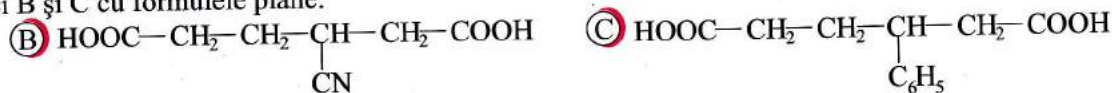
a) Identificați compușii organici a și b.

b) Determinați raportul molar x : y în care se află cei doi monomeri în compoziția copolimerului $-(C)_n-$, știind că la arderea a 15,92 g de copolimer rezultă 13,68 g de apă.

c) Determinați masa de benzen necesară obținerii a 1592 g de copolimer $-(C)_n-$, dacă randamentele celor trei reacții sunt: $\eta_1=90\%$, $\eta_2=95\%$, $\eta_3=80\%$.

d) Determinați randamentul global al procesului.

*9. Oxidarea cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 a unui copolimer A conduce la un amestec echimolecular de compuși organici B și C cu formulele plane:



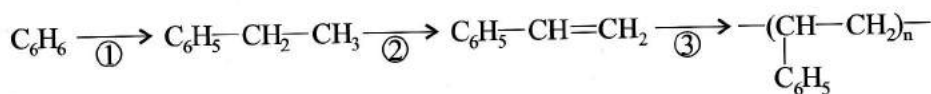
a) Identificați monomerii din care s-a obținut copolimerul A și justificați denumirea prescurtată ABS pentru acest tip de copolimer.

b) Determinați raportul molar dintre monomeri.

c) Calculați conținutul în azot, procente de masă, al copolimerului A.

10. Se supun polimerizării 625 kg de clorură de vinil, de puritate 95%. Știind că randamentul reacției de polimerizare este de 88% și că polimerul reprezintă 90% din masa plastică, determinați masa de PVC obținută.

11. Polistirenul expandat este un foarte bun izolator termic și fonic. Se obține din benzen, conform schemei de reacții:



a) În enumerarea de mai jos, subliniați variantele corecte pentru fiecare reacție.

reacția 1: substituție, hidrogenare, alchilare, adiție, polimerizare;

reacția 2: adiție, dehidrogenare, eliminare, transpoziție, alchilare;

reacția 3: transpoziție, polimerizare, copolimerizare, alchilare, dehidrogenare.

b) În enumerarea de mai jos, subliniați cuplurile reactant - catalizator, corespunzătoare reacției 1.

CH_3-CH_2-Cl ($AlCl_3$), $CH_2=CH_2$ (H_2SO_4), CH_3-Cl (Ni)

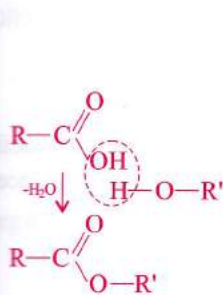
$CH_2=CH_2$ ($AlCl_3$ cu urme de apă), $CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$ ($FeBr_3$)

Portofoliu

Pentru un polimer studiat, întocmiți un referat în care să prezentați informații suplimentare referitoare la: obținerea monomerului, procesul de polimerizare, proprietățile polimerului, obiecte folosite de voi care sunt confecționate din polimerul respectiv.

Recapitulare

2.8. Reacții de esterificare



Esterii sunt compuși organici cu formula generală $R-C(=O)O-R'$, în care cei doi radicali R și R' sunt radicali hidrocarbonați.

Molecula unui ester se obține prin eliminarea apei între molecula unui acid carboxilic și molecula unui alcool.

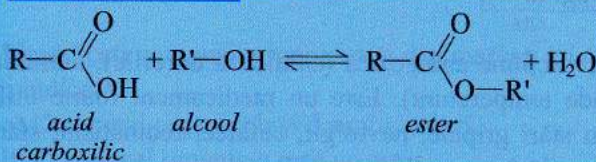
Această reacție se numește reacție de esterificare și este o reacție de substituție. Se substituie grupa $-OH$ din grupa $-C(=O)OH$ cu grupa $R'-O-$ din molecula unui alcool.



Analizați informațiile din schema 2.8.1. și completați ecuațiile reacțiilor prezentate mai jos. Indicați denumirea reactanților și a produșilor de reacție.

Schema 2.8.1.

Schema generală:

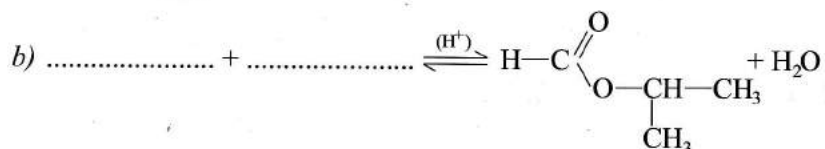
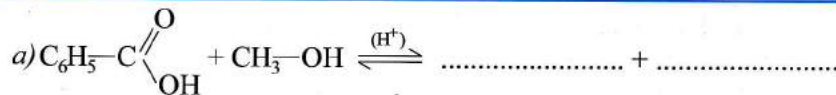
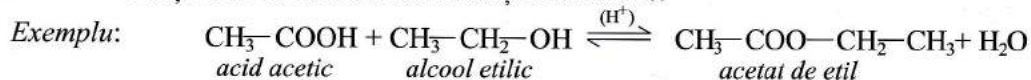


Condiții:

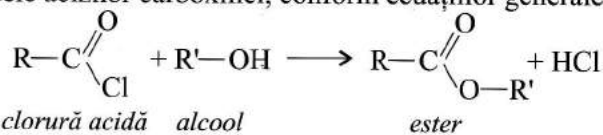
 • catalizatori: acizi tari (H_2SO_4)

Observație:

• reacțiile de esterificare sunt reacții reversibile.

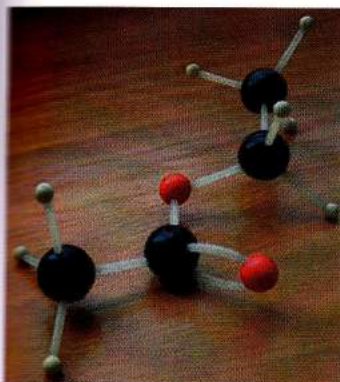
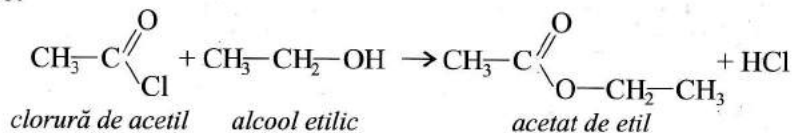


Alcoolii și fenolii pot forma esteri și în reacție cu clorurile sau cu anhidridele acizilor carboxilici, conform ecuațiilor generale:

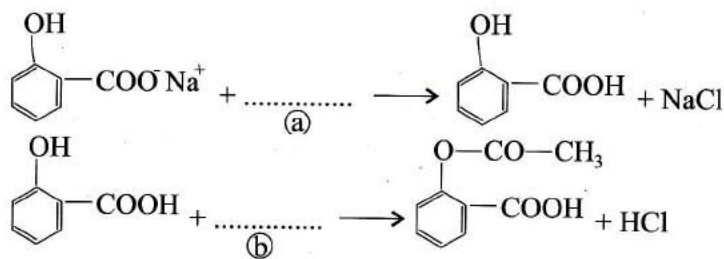

anhidridă acidă

Aceste reacții sunt reacții totale.

Exemple:



Modelul moleculei de acetat de etil

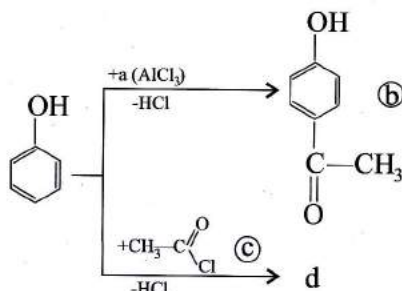


a) Identificați reactanții a și b și completați ecuațiile de mai sus.

b) Calculați masa de acid acetilsalicilic care se poate obține din 470 kg de fenol, dacă randamentul întregului proces este de 80%.

3.

Se consideră schema de reacții:

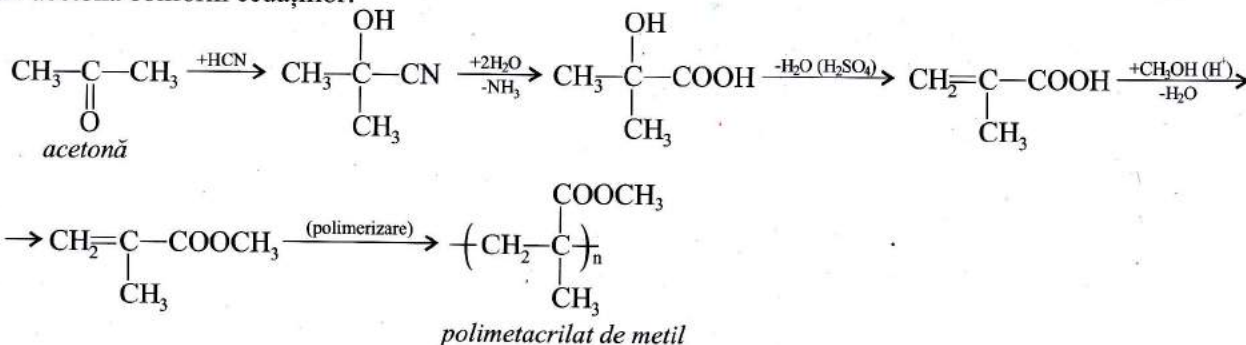


Identificați compușii organici a și d și marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la schema de reacții indicată.

- a) Compușii organici b și d sunt izomeri.
- b) Compusul organic b este un ester.
- c) Compusul organic b este un compus organic cu funcțiuni mixte.
- d) Compusul organic a este clorura de acetyl ($\text{CH}_3\text{—COCl}$).
- f) Ambele reacții indicate în schemă sunt reacții de substituție.
- g) Compusul d are NE=4.

4.

Sticla plexi este un poliester obținut prin polymerizarea metacrilatului de metil obținut, la rândul său, din acetonă conform ecuațiilor:




- a) În sinteza polimetacrilatului de metil, identificați: reacția de adiție, reacția de eliminare și reacția de esterificare.
- b) Calculați masa de polimetacrilat de metil, de puritate 98%, obținută din 367,09 L de acetonă ($\rho_{\text{acetonă}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$), dacă randamentul global al procesului este de 80%.

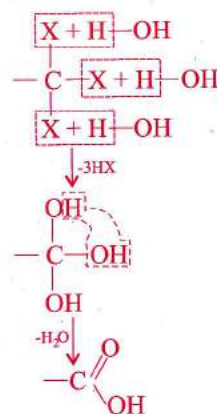
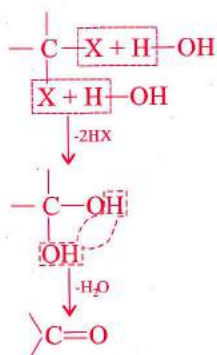
5.

Se consideră reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic, în prezența acidului sulfuric. La temperatura de lucru, reacția se caracterizează prin $K_c=4$.

- a) Indicați ecuația reacției de esterificare și expresia constantei de echilibru K_c .
- b) Determinați numărul de moli de ester din amestecul de reacție la echilibru, dacă se introduc în reacție 150 g de soluție de acid acetic de concentrație 80% și 500 g de soluție de etanol de concentrație 92%.

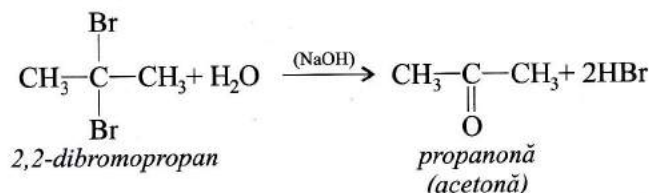
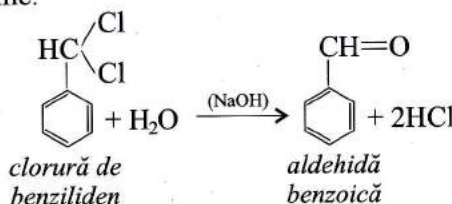
Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate. **Atenție! Anhidrida acetică este puternic iritantă. Evitați contactul direct și inspirarea vaporilor.**

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Identificarea acidului salicilic 	- acid salicilic - soluție de FeCl ₃ - eprubete	<ul style="list-style-type: none"> Într-o eprubetă, introduceți o cantitate mică de acid salicilic și apoi 5 mL de apă. Agitați și adăugați câteva picături de soluție de FeCl₃. Într-o eprubetă uscată, introduceți puțin acid salicilic și încălziți atât fundul eprubetei cât și partea laterală până când apare un miros caracteristic de fenol care se păstrează și după răcire. După răcire adăugați câteva picături de soluție de FeCl ₃ .	$\text{COOH} \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{rC}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{CO}_2$ <p style="text-align: center;">acid salicilic fenol</p>	Apare o colorație Având o grupă —OH fenolică, acidul salicilic dă reacție de culoare cu FeCl ₃ . Acidul salicilic se descompune ușor prin Mirosul caracteristic și colorația sunt datorate format.
B. Sinteza aspirinei	- acid salicilic - anhidridă acetică - acid sulfuric concentrat - balon de 100 mL - refrigerent ascendent - baie de apă - pahar	Într-o eprubetă prevăzută cu refrigerent ascendent, introduceți 3-5g de acid salicilic și apoi 6-8 mL de anhidridă acetică și câteva picături de H ₂ SO ₄ . Încălziți amestecul pe baie de apă (80 - 90°C) timp de 30 de minute, agitând din când în când. La sfârșit răciți amestecul, îndepărtați refrigerentul și turnați amestecul într-un pahar în care se află apă cu gheață (50 mL). După cristalizare, separați cristalele prin filtrare.		Se formează cristale de acid acetilsalicilic.
C. Hidroliza acidului acetilsalicilic	- aspirină - soluție de FeCl ₃ - eprubete	Pisați o pastilă de aspirină și dizolvați-o în apă. În două eprubete introduceți cantități egale de soluție de aspirină. Încălziți conținutul unei eprubete astfel încât să fiarbă câteva minute și apoi răciți. În ambele eprubete, introduceți câteva picături de soluție de FeCl ₃ .		Aspirina dă reacție de culoare cu FeCl ₃ ; deoarece hidroxidul fenolic este esterificat. Hidroliza aspirinei decurge, doar prin fierbere, fără adăugare de acizi sau baze. Acidul salicilic format în urma hidrolizei dă cu FeCl ₃ o colorație



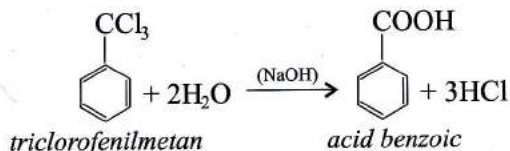
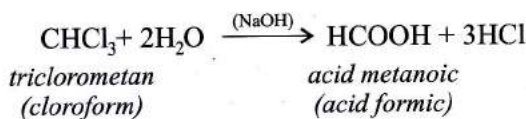
instabil, care nu poate fi izolat pentru că elimină imediat apă, trecând într-un compus carbonilic.

Exemple:



Compușii trihalogenați geminali conduc, în aceleași condiții, la acizi carboxilici.

Exemple:



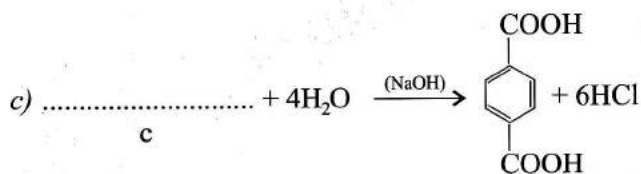
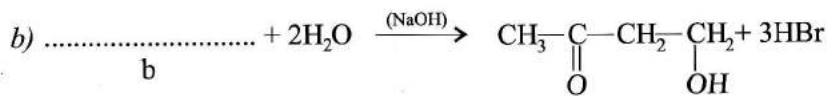
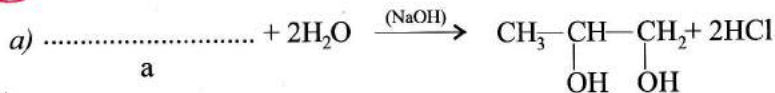
Reactivitatea compușilor halogenați în reacția de hidroliză este diferită și depinde de structura lor. Astfel, unii hidrolizează la tratarea cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu sau prin simpla fierbere cu exces de apă, iar alții hidrolizează numai cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini.

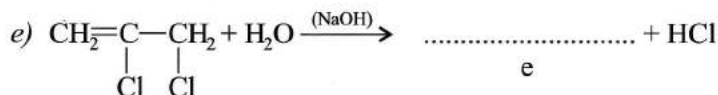
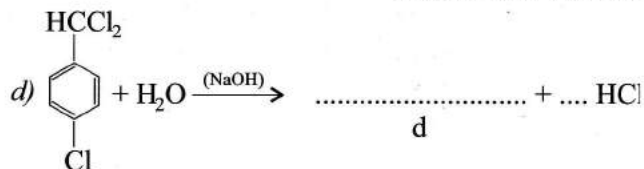
Compușii halogenați în care atomul de halogen este legat de un atom de carbon dintr-o legătură dublă sau de un atom de carbon dintr-un nucleu benzenic nu dau reacția de hidroliză și sunt considerați compuși halogenați cu reactivitate scăzută. În condiții speciale, unii compuși halogenați cu reactivitate scăzută pot hidroliza.

Hidroliza compușilor halogenați este importantă ca metodă preparativă pentru: alcooli, aldehide, cetone, acizi carboxilici, dacă compuși halogenați corespunzători sunt ușor accesibili.



Identificați compușii halogenați a, b, c și produșii de hidroliză d și c și completați următoarele reacții de hidroliză:



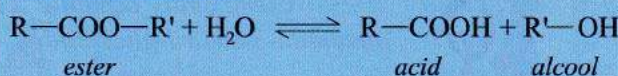


2. Hidroliza esterilor

a) Hidroliză în mediu acid

Ca toți derivații funcționali ai acizilor carboxilici, esterii conduc prin hidroliză la acidul carboxilic din care provin.

Schema generală:

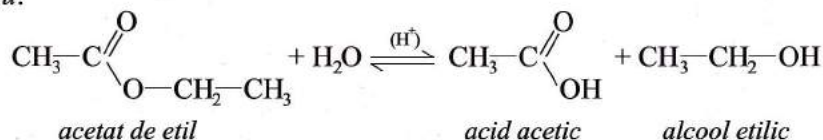


Condiții:

- catalizatori acizi tari (H_2SO_4).

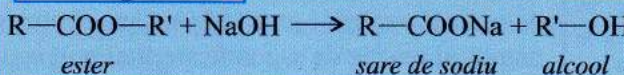
Hidroliza esterilor în mediu acid este o reacție inversă reacției de esterificare și este o reacție reversibilă. Deplasarea echilibrului spre dreapta este favorizată de excesul de apă.

Exemplu:



b) Hidroliza în mediu bazic

Schema generală:

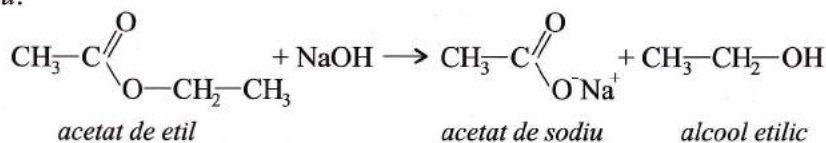


Condiții:

- prezența bazelor tari (NaOH , KOH).

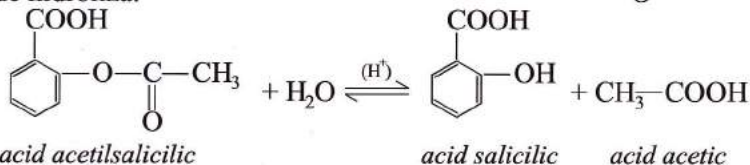
Hidroliza bazică a esterilor este o reacție ireversibilă. Din reacție rezultă sarea acidului carboxilic și alcoolul.

Exemplu:



Hidroliza esterilor este o reacție cu importante aplicații practice.

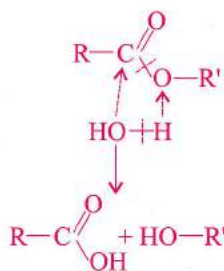
○ Acidul acetilsalicilic are o grupă esterică ($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$) și poate da reacții de hidroliză.



În mediul acid din stomac, aspirina hidrolizează parțial. Hidroliza aspirinei are loc și la nivelul altor organe (mucoasa intestinală, ficat).



Efectuați experimentul C din fișa de laborator 2.8.2. de la pagina 86.



Știați că...

Papirusurile cumpărate de egiptologul german Georg Elbers la începutul anilor 1800 conțineau 877 de rețete medicinale. Unele recomandau infuzie de frunze uscate de mirt pentru calmarea durerilor reumatice și a durerilor de spate. Aceste papirusuri au fost datate 2500 î.Hr. Hipocraț (460 - 375 î.Hr.), celebrul medic grec, folosea pentru calmarea durerilor și scăderea febrei decoctul din coajă de salcie.

Substanțele active din aceste plante sunt acidul salicilic sau derivații săi.

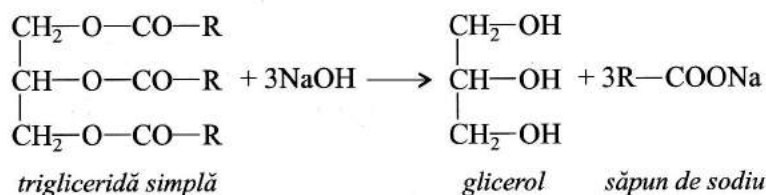
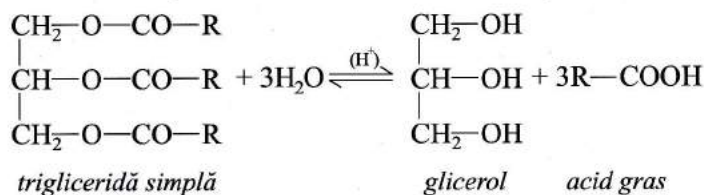


Mirt

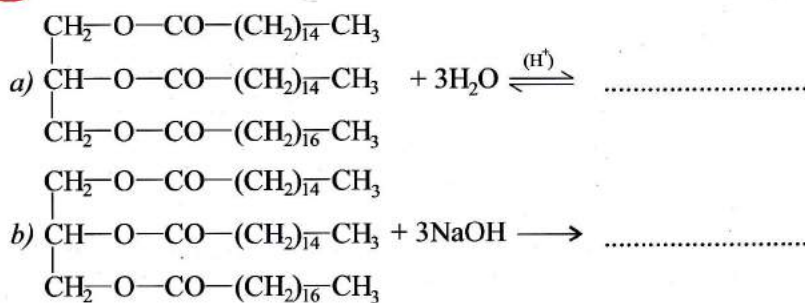


Modelul moleculei de aspirină

○ Triacilglicerolii sau trigliceride, componentele principale ale grăsimilor naturale, conțin în molecula lor trei grupe esterice și hidrolizează atât în mediu acid cât și în mediu bazic, conform ecuațiilor generale:



100 Completați ecuațiile reacțiilor de hidroliză a 1,2-dipalmitil-3-stearil-glicerolului.



Știați că...

Fabricarea săpunului a fost cunoscută în Italia și Spania în secolul al VIII-lea. Săpunul era fabricat din grăsimi animale și un praf obținut din coaja unui anumit copac.



Săpunuri

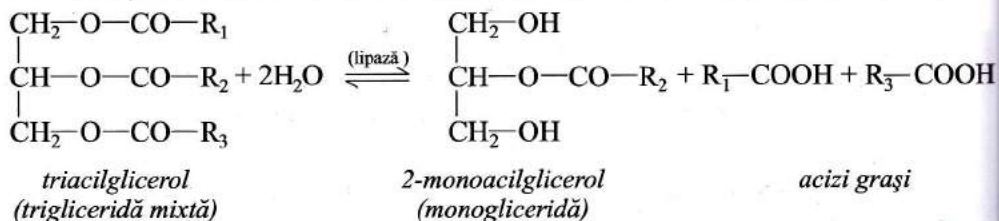
Ambele reacții de hidroliză a grăsimilor sunt utilizate în procesele industriale de obținere a săpunului. Săpunul de sodiu este un amestec de săruri de sodiu ale acizilor grași. Săpunul se obține prin hidroliză bazică a grăsimilor, numită și reacție de saponificare, sau prin neutralizarea cu hidroxid de sodiu a acizilor grași separați după hidroliza acidă a grăsimilor.

Hidroliza trigliceridelor din grăsimi este o etapă importantă în procesul complex de metabolizare a grăsimilor în organismele vii.

Aceste reacții sunt catalizate de enzime specifice. Enzimele sunt biocatalizatori și au rolul de a accelera reacțiile biochimice. Sunt compuși organici cu structură complexă produși de celulele organismelor vii, animale sau vegetale. Mai multe informații despre enzime se găsesc în paragraful (5.2.).

Enzimele care hidrolizează trigliceridele se numesc lipaze. Lipazele din sucul pancreatic, în care acestea se găsesc în cantități apreciabile, asigură digestia intestinală a grăsimilor din alimente.

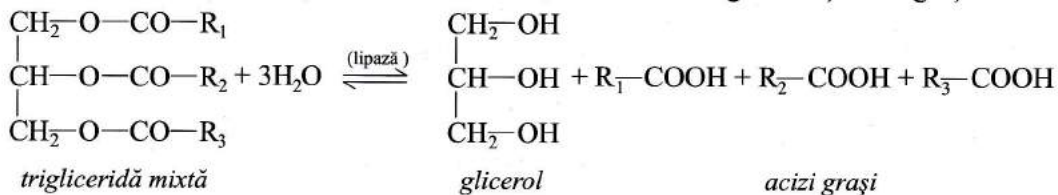
Lipaza pancreatică acționează specific asupra grupelor esterice din pozițiile 1 și 3 din molecula trigliceridelor, conform ecuației generale:



Monogliceridele și acizii grași sunt absorbiți prin mucoasa intestinală. Mucoasa intestinală asigură, printr-un proces complex, resinteza trigliceridelor din 2-monoacilgliceroli și acizi grași. Din celulele mucoasei intestinale,

trigliceridele sunt preluate de limfă și, pe cale sangvină sau limfatică, ajung în țesuturi și celule, unde sunt antrenate în procese catabolice sau anabolice.

Prima etapă a catabolismului trigliceridelor o constituie hidroliza lor, sub acțiunea lipazelor intracelulare, cu formare de glicerol și acizi grași.



○ În organismele vii au loc multe alte hidrolize enzimatiche: hidroliza peptidelor și a proteinelor, hidroliza di- și polizaharidelor etc. Informații despre aceste hidrolize enzimatiche se găsesc în capitolul 5.

aplicații



Scrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

*a) Compușii dihalogenați geminali formează prin hidroliză (compuși carbonilici/compuși carboxilici).

*b) Hidroliza compușilor halogenați se realizează prin tratarea acestora cu o soluție (apoasă de NaOH/alcoolică de NaOH).

*c) Compușii halogenați în molecula cărora atomul de halogen este legat de un atom de carbon din legătura dublă sau de un atom de carbon dintr-un nucleu aromatic (hidrolizează ușor/nu hidrolizează).

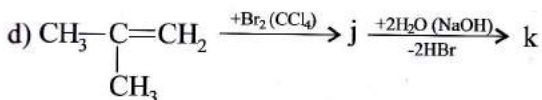
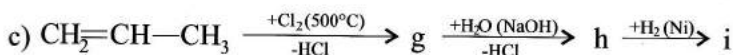
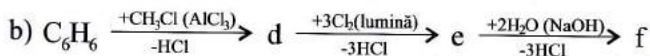
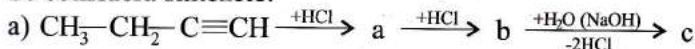
d) În amestecul de reacție obținut prin hidroliză acidă a unui ester se află (două/patru) substanțe compuse.

e) Din hidroliza bazică a unei trigliceride mixte rezultă (un singur acid gras/sărurile alcaline provenite de la doi sau trei acizi grași diferiți).

f) Enzimele care catalizează reacțiile de hidroliză ale trigliceridelor în organismul uman se numesc (peptidaze/lipaze).



Se consideră sintezele:

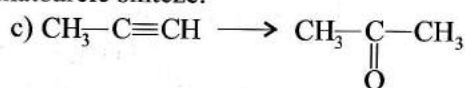
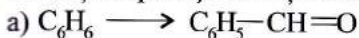


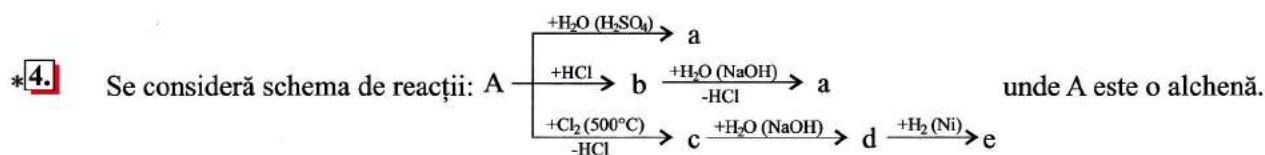
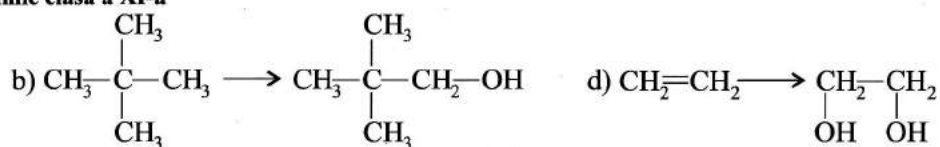
a) Identificați compușii organici implicați în aceste sinteze și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Identificați reacțiile de adiție și reacțiile de substituție.



Indicați etapele și condițiile de reacție pentru următoarele sinteze:



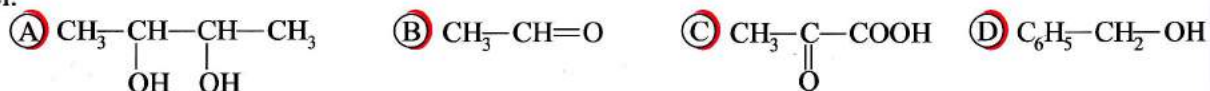


a) Știind că diferența dintre conținutul în carbon al achenei A și conținutul în carbon al compusului a, exprimate în procente de masă, este 25,71, identificați compușii organici din schema de reacții și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici din schema de reacții.

- A) Alchena A este 1-butena.
- B) Compușii organici a și e sunt izomeri de poziție.
- C) Compușii organici a și d au aceeași nesaturare echivalentă.
- D) Compușii organici c și d sunt compuși nesaturați.
- E) Compușii organici b și c sunt izomeri de poziție.
- F) Sunt cinci reacții de adiție și trei reacții de substituție.

*5. Indicați formulele plane ale compușilor clorurați care pot forma prin hidroliză următorii compuși organici:



*6. Se consideră sinteza: $\text{A} \xrightarrow{+2\text{Br}_2 (\text{CCl}_4)} \text{B} \xrightarrow[+4\text{HBr}]{+2\text{H}_2\text{O} (\text{NaOH})} \text{C}$ (1,2 - etandial sau glioxal)

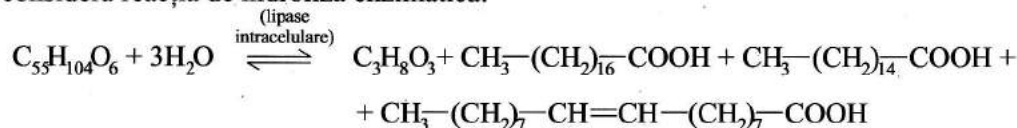
a) Identificați compușii organici A și B și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Calculați volumul (c.n.) de compus A, de puritate 96%, necesar obținerii a 232 kg de compus C, dacă reacțiile decurg cantitativ.

*7. Prin clorurarea fotochimică a unei probe de metan se obține un amestec format din CH_3Cl , CH_2Cl_2 și CHCl_3 în raport molar 5:4:1. Știind că acidul clorhidric separat cantitativ din reacția de clorurare este neutralizat de 6,4 kg de soluție de hidroxid de sodiu, de concentrație 20%, determinați:

- a) masa amestecului de compuși halogenați;
- b) masa amestecului de compuși organici rezultați prin hidroliza compușilor halogenați;
- c) volumul (c.n.) de metan supus clorurării, dacă 10% din metanul introdus nu a reacționat.

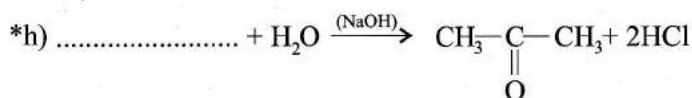
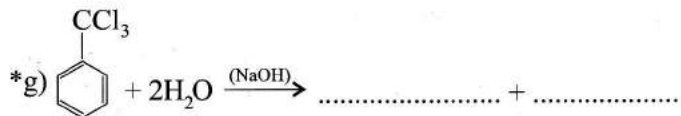
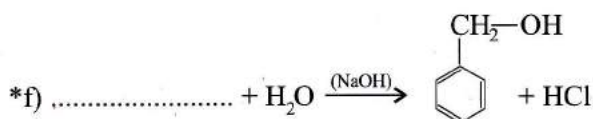
8. Se consideră reacția de hidroliză enzimatică:



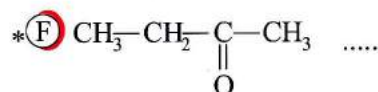
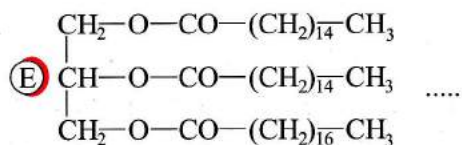
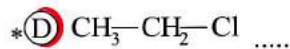
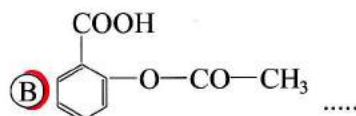
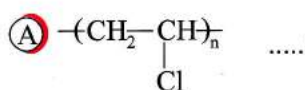
Scrieți formulele plane și denumirile trigliceridelor care îndeplinesc condițiile problemei.

9. Scrieți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale compușilor organici din coloana A litera care corespunde produșilor de hidroliză din coloana B.

În coloana A se află și compuși care nu dau reacția de hidroliză, iar în coloana B, pe lângă produșii de hidroliză, se află și alți compuși organici. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.



1,5p 2.2.* Se consideră compușii organici:



Scrieți în dreptul formulei fiecărui compus organic literele ce corespund caracteristicilor lui, alegând dintre următoarele aspecte:

- cauciuc sintetic folosit la obținerea anvelopelor;
- formează prin hidroliză bazică alcool etilic;
- are acțiune antiinflamatoare și analgezică,
- polimer obținut prin polimerizarea clorurii de vinil;
- hidrolizează ușor formând un acid carboxilic saturat și un hidroxiacid aromatic;
- hidrolizează în prezența lipazelor;
- se obține prin hidroliza în mediu bazic a unui compus dihalogenat geminal;
- are în moleculă trei grupe esterice.

1,5p 3.3.* Calculați masa de acid acetilsalicilic care se obține din 552 g de acid salicilic, dacă randamentul procesului este de 95%.

2p 4.4.* Un monomer vinilic cu masa moleculară $M=86$ și compoziția procentuală de masă: 55,81% C, 6,97% H, 37,2% O formează prin polimerizare un poliester.

a) Identificați monomerul vinilic.

b) Calculați între ce limite variază gradul de polimerizare, dacă masa moleculară a polimerului variază între 10062 și 99760.

Notă: 1 punct din oficiu

Portofoliu

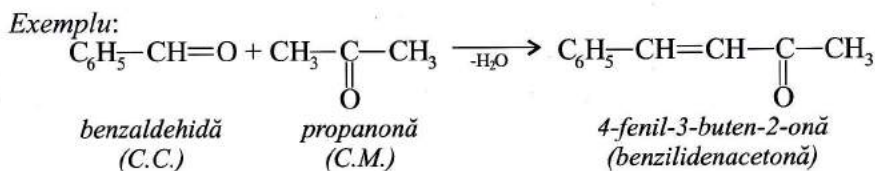
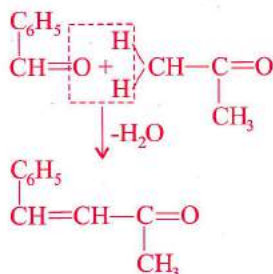


Aspirina este un medicament foarte utilizat la peste un secol de la apariția ei. Anual aspirina se fabrică în cantități de peste 40.000 tone. Acidul acetilsalicilic nu este solubil în apă și aglomerarea sa în stomac produce iritații puternice ale mucoasei. Sarea de sodiu a acidului acetilsalicilic este solubilă și poate fi ușor dispersată. În mediul puternic acid din stomac ($\text{pH}=1,6$), acidul acetilsalicilic este pus în libertate din sarea sa. Documentați-vă și aflați din ce este formată aspirina tamponată și aspirina efervescentă și de ce sunt preferate aceste forme.

În funcție de condițiile de reacție (temperatură, catalizatori), se poate obține aldolul sau cetolul sau compusul carbonilic nesaturat.

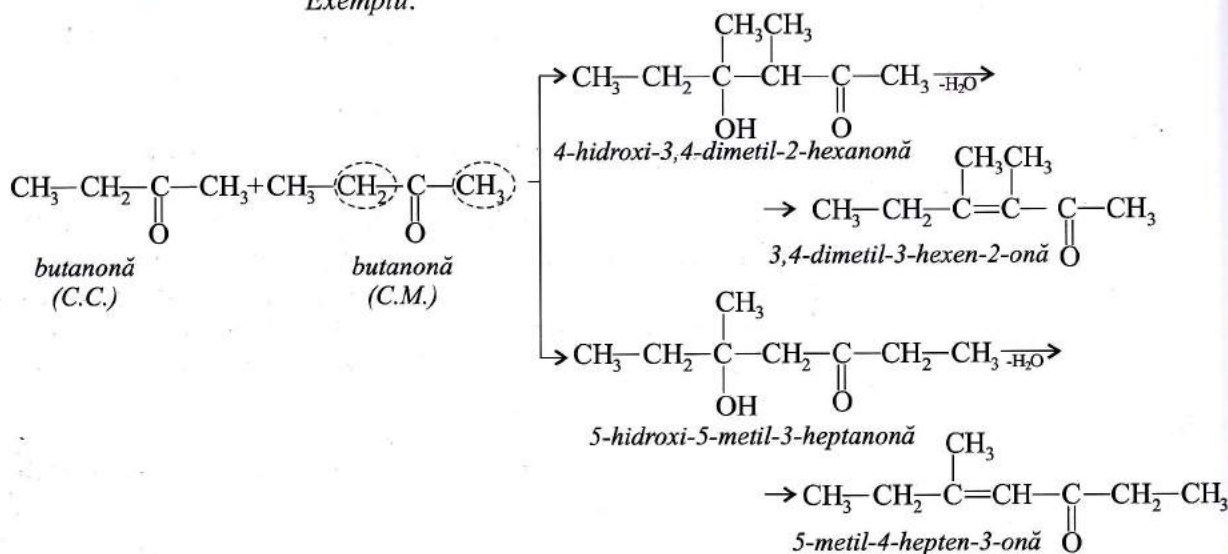
Produșii de condensare aldolică se obțin, de regulă, la temperatura camerei, sunt puțini stabili și elimină ușor apă prin simpla încălzire sau în prezența unor concentrații mai mari de catalizatori.

Aldolii și cetolii obținuți din aldehidele și cetonele aromatice sunt instabili, se deshidratează pe măsură ce se formează și, astfel, se obține direct compusul carbonilic α,β - nesaturat.

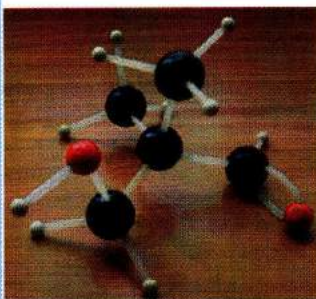
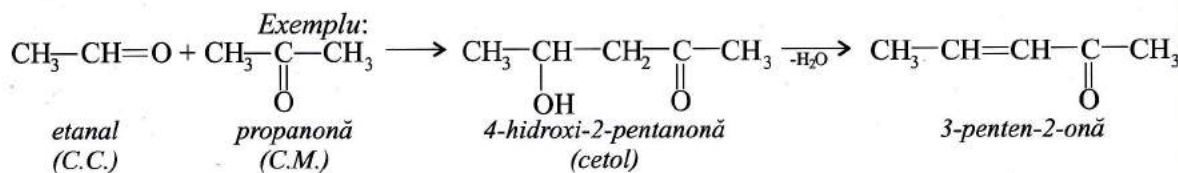


Dacă în molecula compusului carbonilic se află mai multe grupe metilenice distincte, se obțin mai mulți produși de condensare.

Exemplu:



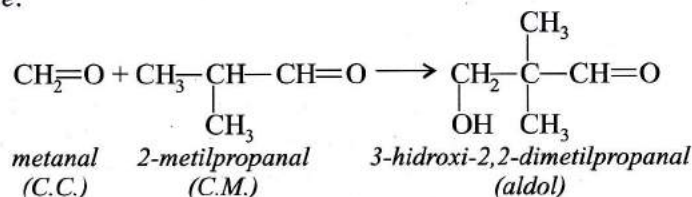
Reacțiile de condensare pot avea loc și între aldehide și cetone. În aceste reacții, aldehida funcționează drept componentă carbonilică, deoarece grupa carbonil din aldehide este mai reactivă decât cea din cetone, iar cetona este componenta metilenică.



Modelul moleculei de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropanal

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

Exemple:

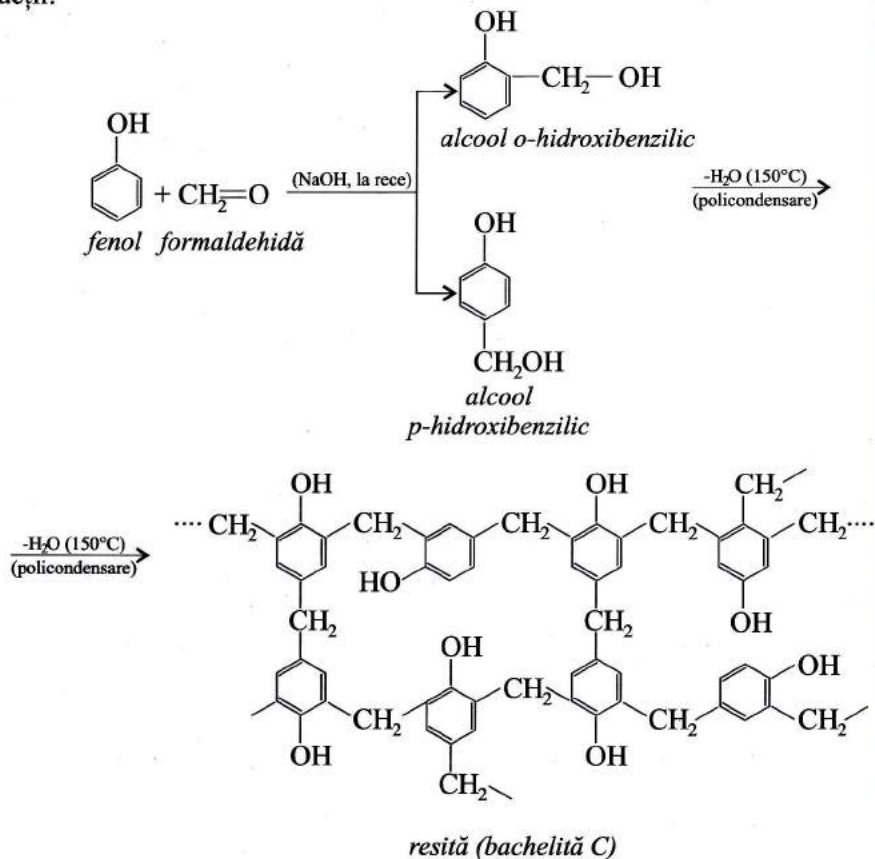


Știați că...

Bachelita a fost descoperită în 1909 de Leo Hendrik Baekeland, un chimist belgian emigrat în Statele Unite.

Novolacul este termoplastic și solubil în alcool. Soluția alcoolică de novolac se folosește ca lac anticoroziv și electroizolant. Novolacul se utilizează la obținerea bachelitei.

○ **Bachelita** se formează în cataliză bazică după următoarea schemă de reacții:



Obiecte ce au componente obținute din bachelită

Resita are macromolecule tridimensionale în care multe nuclee fenolice sunt condensate în toate cele trei poziții active (o, o' și p). Este un produs termorigid și insolubil.

Rășinile de bachelită au rezistență mecanică și chimică mare și proprietăți electroizolante. Se utilizează la obținerea izolatoarelor electrice, în construcții, în construcția de mașini etc.

○ Unele procese biochimice sunt procese de condensare și policondensare: condensarea aminoacizilor și a monozaharidelor. Aceste condensări sunt prezentate în capitolul 5.

Aplicații

***L** Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sunt adevărate și care sunt false completând cu litera A sau F spațiul liber din fața enunțului.

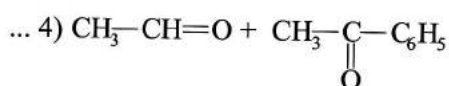
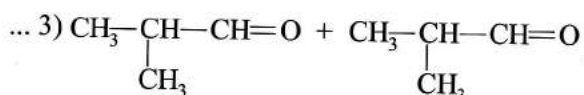
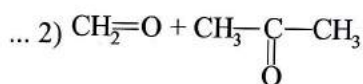
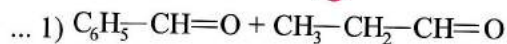
- a) Aldolii și cetolii sunt compuși organici cu funcțiuni mixte.
- b) În reacțiile de condensare, metanalul poate fi componentă metilenică, dar și componentă carbonilică.
- c) Producții de condensare crotonică sunt compuși carbonilici α-β nesaturați.
- d) În reacțiile de condensare dintre o aldehidă și o cetonă, aldehida este componenta carbonilică și cetona este componenta metilenică.

.... e) Bachelita are macromolecule filiforme și este un material termoplast.

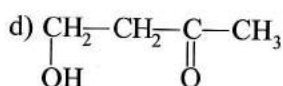
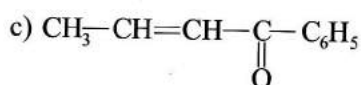
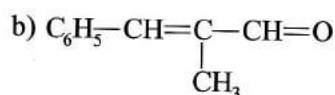
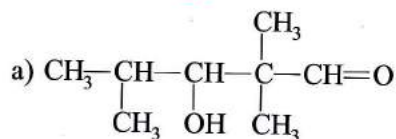
.... f) Novolacul și bachelita sunt rășini obținute din fenol și formaldehidă printr-un proces complex de policondensare.

2. Scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărei perechi de compuși carbonilici din coloana A litera care corespunde produsului de condensare, din coloana B.

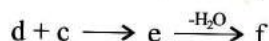
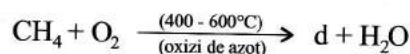
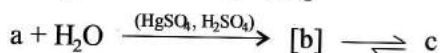
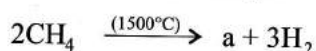
(A)



(B)



3. Se consideră schema de reacții:



a) Identificați compușii organici a, b, c, d, e, f și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Calculați masa de compus f care se poate obține din 201,6 L (c.n.) de metan, considerând reacțiile

totale.

c) Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici considerați.

A) Compușii organici c, d, e, f sunt aldehide.

B) Compușii organici a și f au aceeași nesaturare echivalentă.

C) Compusul e este un aldol și are denumirea 3-hidroxiopropanal.

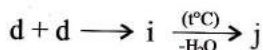
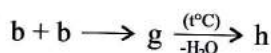
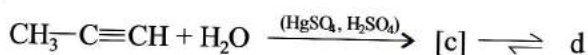
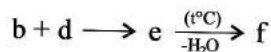
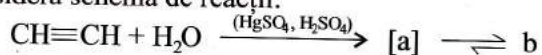
D) Compusul organic c este omologul superior al lui d.

E) Compușii organici e și f au același conținut în oxigen.

F) Compusul organic f se numește uzual acroleină și este responsabil de mirosul specific al

grăsimilor rânțezite.

4. Se consideră schema de reacții:



Identificați compușii organici considerați și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. Alegeți varianta corectă din fiecare item.

a) Sunt aldoli: A) e și i; B) numai g; C) e, i, g; D) nu se obțin aldoli.

b) Prezintă izomerie geometrică: A) f, h; B) f, h, j; C) nici un compus; D) numai h.

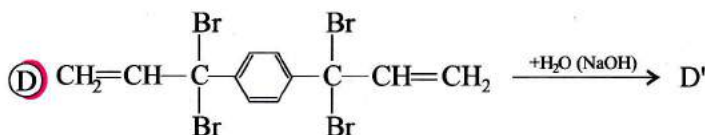
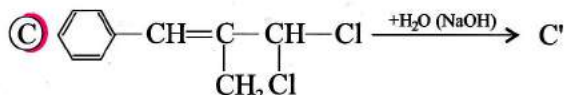
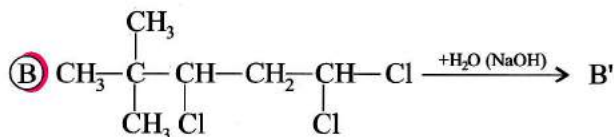
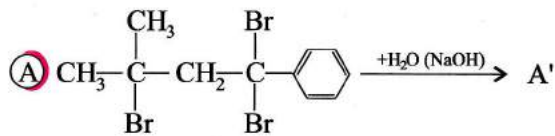
c) Sunt cetone nesaturate: A) f, h, j; B) d, f, j; C) f, j; D) numai j.

d) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte: A) b, d; B) g, h; C) numai g; D) e, g, i.

e) Sunt tautomeri: A) a cu b, c cu d; B) a cu c; C) g cu h; D) f cu j.

e) Sunt tautomeri: A) a cu b, c cu d; B) a cu c; C) g cu h; D) f cu j.

*5. Se consideră compușii halogenați: A, B, C, D și produșii lor de hidroliză: A', B', C', D'.

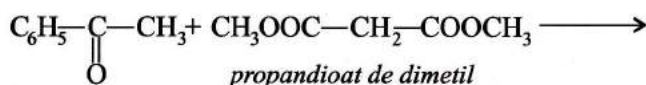
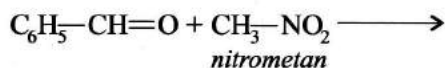


a) Identificați compușii organici A', B', C', D'.

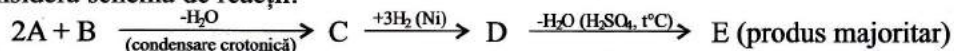
b) Identificați compușii carbonilici care dau prin condensare compușii A', B', C', D'.

*6. Componente metilenice în condensările cu compușii carbonilici pot fi și compușii organici care au în moleculă grupe CH, CH₂, CH₃ vecine unei grupe atrăgătoare de electroni (—NO₂, —COOR etc.).

Indicați structura compușilor rezultați din următoarele condensări crotonice:



*7. Se consideră schema de reacții:



unde A este compusul monocarbonilic saturat care conține 53,33% oxigen, iar B este cetona saturată cu catenă aciclică care conține 66,66% carbon.

a) Identificați compușii organici A, B, C, D, E și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Denumiți compusul organic E.

c) Calculați masa de compus E, de puritate 90%, care se obține, dacă s-au introdus în reacție 120g de compus carbonilic A și dacă randamentul global al reacțiilor este de 80%.

*8. Prin policondensarea formaldehidei cu fenol se obține o rășină termoplastică, solubilă în alcool. Considerând că fiecare nucleu fenolic mai are o poziție activă liberă și nu are grupe —CH₂OH, indicați:

a) numele tehnic al rășinii considerate;

b) raportul molar fenol : formaldehidă din macromolecula rășinii;

c) masa de fenol și masa de formaldehidă necesare obținerii a 1060 kg de rășină, dacă fenolul și formaldehida se introduc în proces în raport molar de 1,2:1.

Portofoliu

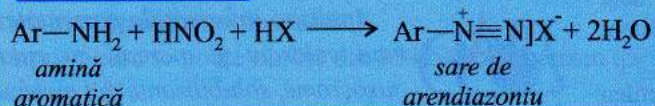
Documentați-vă și aflați mai multe informații despre rășinile fenolfomaldehidice sau despre alte tipuri de rășini sintetice (materii prime, proprietăți importante, domenii de utilizare). Întocmiți referate scurte cu această temă.

2.11. Reacții de diazotare și cuplare

O categorie importantă de coloranți sintetici sunt coloranții azoici. Obținerea acestora presupune două etape: reacția de diazotare a unei amine primare aromatice și reacția de cuplare a produsului reacției de diazotare cu unii compuși aromatici. Reacțiile de diazotare și cuplare sunt reacții de substituție.

1. Reacția de diazotare a aminelor aromatice

Schema generală:



Condiții:

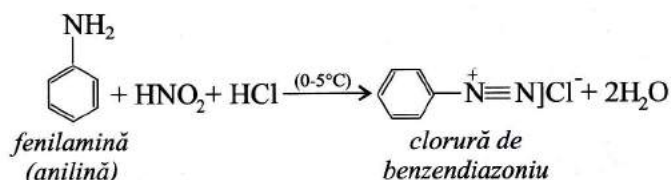
- temperaturi scăzute (0 - 5°C).

Aminele primare aromatice (Ar-NH₂) reacționează ușor cu acidul azotos (HNO₂) în prezența unui acid mineral (HCl), formând săruri de arendiazoniu, cu formula generală: Ar-N⁺≡N]X⁻.

Acidul azotos se obține chiar în mediul de reacție din azotat de sodiu (NaNO₂) și acidul mineral aflat în exces.



Exemplu:

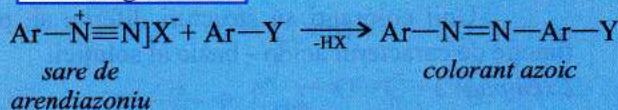


Cu unele excepții, sărurile de arendiazoniu sunt solubile în apă și sunt stabile numai în soluții apoase la temperaturi scăzute (0-5°C). Prin concentrarea soluțiilor se descompun, iar prin încălzirea soluțiilor la circa 50°C hidrolizează conducând la fenoli.

Sărurile de arendiazoniu sunt intermediari în sinteza coloranților azoici și a altor compuși organici (fenoli, nitrili, compuși halogenați etc.).

2. Reacția de cuplare a sărurilor de arendiazoniu

Schema generală:

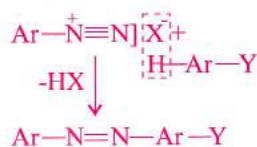
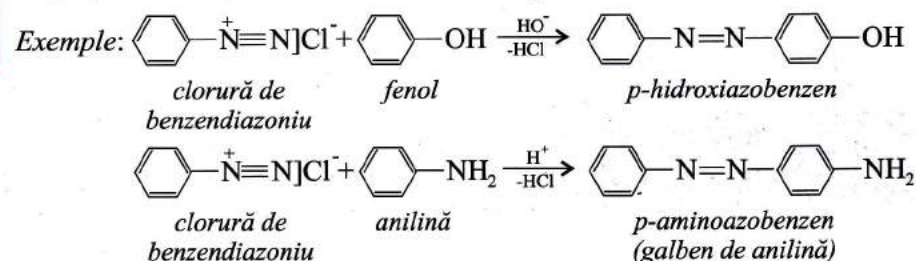


Condiții:

- mediu bazic (NaOH) pentru fenoli;
- mediu acid (CH₃COOH) pentru amine.

Coloranții azoici se obțin prin cuplarea sărurilor de arendiazoniu cu fenoli sau amine aromatice și au ca structură de bază un azoderivat (Ar-N=N-Ar).

Fenolii și aminele aromatice dau reacția de cuplare în poziția para față de grupa hidroxil (-OH) sau amino (-NH₂)



Info plus...

- Galbenul de anilină servește la colorarea grăsimilor, la vopsirea transparentă a maselor plastice.



Obiect colorat cu galben de anilină

Știați că...

• Albastru de anilină ($C_{37}H_{30}N_3Cl$) este un colorant bazic obținut din anilină. Este solubil în alcool și se folosește la colorarea spiritului medicinal. Formele solubile în apă, obținute prin sulfonarea nucleelor aromatice din structura colorantului cu acid sulfuric, vopsesc rezistent lână și mătasea.

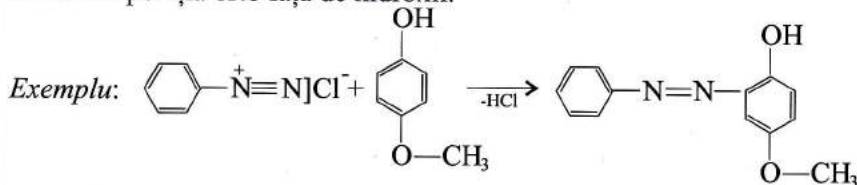
• Albastru de metilen este un colorant bazic. Se folosește în medicină ca antiseptic și ca agent de colorare a germenilor patogeni. În 1882 R. Koch a descoperit cu ajutorul lui bacilul tuberculozei.



Produce utilizate în medicină ce conțin coloranți

Recapitulare

Dacă poziția para față de grupa hidroxil din fenoli este ocupată, cuplarea are loc în poziția orto față de hidroxil.



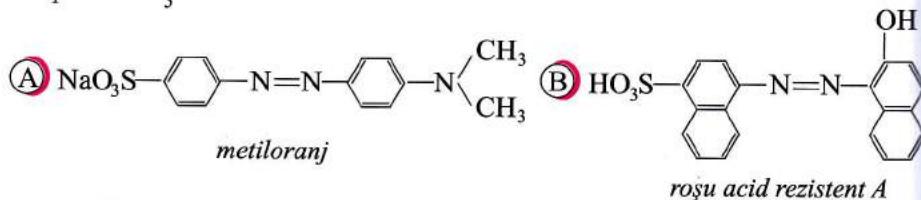
Efectuați experimentele A și B din fișa de laborator 2.11.1. de la pagina 104.



Analizați informațiile prezentate mai jos referitoare la structura unui colorant și marcați cu culori diferite grupele cromofore, auxocrome, solubilizante din molecula coloranților notați cu A și B.

Un colorant are următoarea structură:

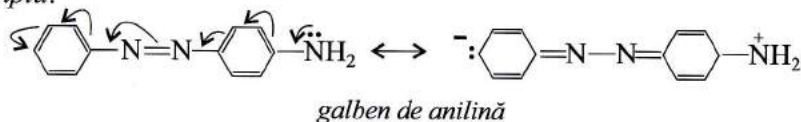
- un schelet format din nucleee aromatice;
- una sau mai multe grupe cromofore (aducătoare de culoare): $-N=N-$, $-NO_2$ etc.;
- una sau mai multe grupe auxocrome (întăresc culoarea și favorizează fixarea colorantului pe diferite materiale): $-NH_2$, $-OH$, $-O-CH_3$, $-N(CH_3)_2$ etc.;
- una sau mai multe grupe solubilizante, în cazul coloranților solubili în apă: $-SO_3H$.



În moleculele coloranților, există un orbital π extins, în care sunt delocalizați electronii π din nucleeele aromatice și din grupele cromofore și electronii neparticipanți la legătură din grupele auxocrome.

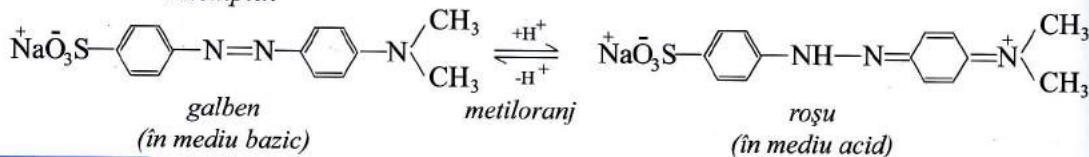
Acest sistem de electroni delocalizați este responsabil de apariția culorilor.

Exemplu:



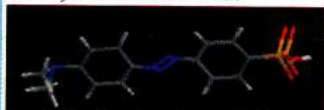
Unii coloranți au structuri diferite și, prin urmare, culori diferite în funcție de caracterul acido-bazic al soluției.

Exemplu:



Știați că...

• Metiloranjul a fost descoperit de P. Griess în anul 1875 prin diazotarea sării de sodiu a acidului sulfanilic și cuplarea azoderivatului obținut cu N,N-dimetilanilina.



Modelul moleculei de metiloranj



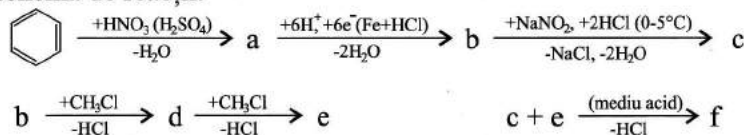
Efectuați experimentul C din fișa de laborator 2.11.1.

Metiloranjul este folosit ca indicator acido-bazic, având domeniul de viraj al culorii la valori ale pH-ului cuprinse între 3,1 (roșu) și 4,4 (galben).

Coloranții sunt utilizați pentru colorarea multor materiale: fibre textile, piele, blănuri, materiale plastice, cauciuc, lacuri și cerneluri, produse cosmetice etc. Unii coloranți sunt utilizați ca indicatori în chimia analitică (metiloranj, fenolftaleină) sau bacteriologie (albastru de metil).


Aplicații

Se consideră schema de reacții:



a) Identificați compușii organici din schema de reacții și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Indicați o caracteristică importantă a compusului f.

c) Calculați masa de compus f care se poate obține din 354,54 L de benzen ($\rho_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,88 \text{ g/cm}^3$), dacă

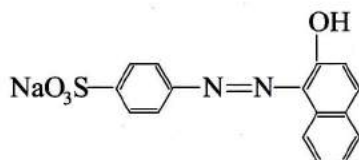
randamentul global al procesului este 75%.

Galbenul de anilină, folosit la colorarea grăsimilor și la vopsirea transparentă a maselor plastice, se obține prin cuplarea sării de diazoniu a anilinei cu anilină, în mediu slab acid.

a) Scrieți formula plană a colorantului și ecuațiilor reacțiilor de obținere din benzen.

b) Calculați masa de benzen necesară obținerii a 98,5 kg de galben de anilină, dacă randamentul global al procesului este de 80%.

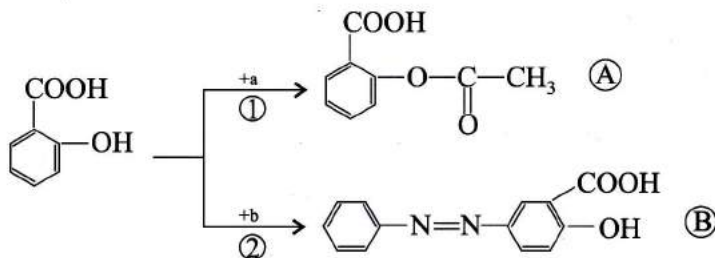
Portocaliul acid este un colorant folosit la vopsirea fibrelor proteice și poliamidice și are următoarea formula plană:



Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice din care se sintetizează acest colorant, știind că una dintre materiile prime este acidul sulfanilic (acid p-amino-benzensulfonic).

O cantitate de anilină cu masa de 46,5 kg se dizolvă într-o soluție de HCl de concentrație 4M, se răcește și apoi se adaugă o soluție de NaNO_2 de concentrație 25%. Sarea de diazoniu rezultată se cuplează cu 72 kg de β -naftol dizolvat într-o soluție de NaOH de concentrație 40%. Se obțin, în final, 90 kg colorant (sare de sodiu). Calculați randamentul de transformare a anilinei în colorant.

Acidul salicilic este materia primă în următoarele sinteze:



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici a, b, A, B.

a) Compusul a este un derivat funcțional al acidului acetic.

b) Compusul b este un compus ionic.

c) Compusul A este foarte toxic pentru organismul uman.



d) Compusul A reprezintă substanța activă dintr-un medicament cu efect analgezic, antitermic și antiinflamator.

e) Compus B este un colorant azoic.

f) Reacția 1 este o reacție de hidroliză.

g) Reacția 2 este o reacție de cuplare.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1 A. Sinteza metiloranjului 	2 - N,N-dimetilanilină - acid sulfanilic - NaOH, soluție 2M - HCl, soluție 2M - NaNO ₂ - gheață - pahar Berzelius de 250 mL	3 Într-un pahar Berzelius de 250 mL introduceți 5 g de acid sulfanilic și 12 mL de soluție de NaOH. După dizolvare, adăugați 2g de NaNO ₂ dizolvate în 25 mL de apă și răciți cu un amestec de apă și gheață. Tot restul experienței, temperatura trebuie să rămână sub 5°C. Adăugați 12 mL de soluție de HCl și apoi o soluție obținută din 3 g de N,N-dimetilanilină și 25 mL de soluție de HCl și amestecați. Adăugați soluție de NaOH până la reacție alcalină. Precipită sarea de sodiu a colorantului. După un repaus de câteva ore filtrați precipitatul.	4	5 Se formează foițe cristaline de culoare de metiloranj.
B. Sinteza β-naftoloranjului	- acid sulfanilic - β-naftol - NaOH, soluție 2M - HCl, soluție 2M - NaNO ₂ - gheață - pahar Berzelius de 250 mL	Obțineți sarea de diazoniu a acidului sulfanilic ca în experimentul A și adăugați sub agitare soluția obținută din 5 g de β-naftol și 50 mL de soluție de NaOH. După puțin timp începe cristalizarea sării de sodiu a colorantului. Separați colorantul prin filtrare.		Se formează foițe de β-naftoloranj.
C. Metiloranjul ca indicator acido-bazic 	- metiloranj obținut în experimentul A - soluție de NaOH - soluție de HCl - eprubete	Într-o eprubetă, introduceți 2-3 mL de soluție de NaOH și în alta 2-3 mL de soluție de HCl. Introduceți apoi în fiecare eprubetă o picătură de soluție obținută prin dizolvarea metiloranjului în apă distilată.		Metiloranjul are culoarea în mediu bazic și în mediu acid.

2.12. Reacții de oxidare

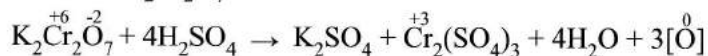
Majoritatea compușilor organici sunt sensibili față de agenții oxidanți și, în funcție de structura lor, formează prin oxidare diferiți compuși (aldehide, cetone, acizi etc.). Agenții oxidanți și condițiile reacțiilor de oxidare sunt foarte diverse și sunt specifice fiecărei clase de compuși organici.

Printre cei mai utilizați agenți oxidanți se află dicromatul de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) și permanganatul de potasiu ($KMnO_4$). Procesele redox în care acești agenți oxidanți eliberează oxigen sunt:

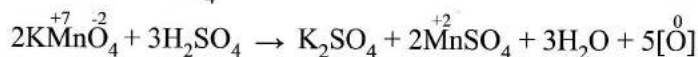
- soluția neutră sau slab bazică de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer)



- soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$



- soluția acidă de $KMnO_4$

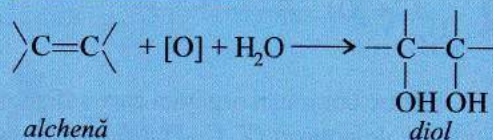


Analizați informațiile din schema 2.12.1. și completați ecuațiile prezentate mai jos. Indicați denumirile reactanților și ale produșilor de reacție.

Schema 2.12.1.

1. Oxidarea blândă a alchenelor

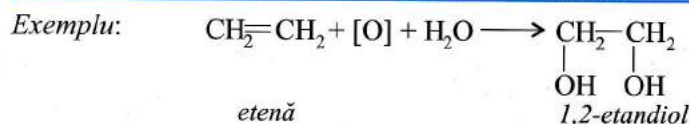
Schema generală:



alchenă

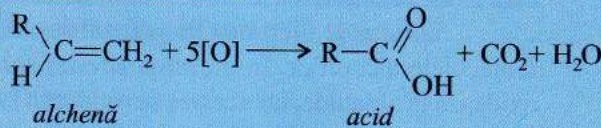
Condiții:

- soluție neutră sau slab bazică de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer)



2. Oxidarea energetică a alchenelor

Schema generală:

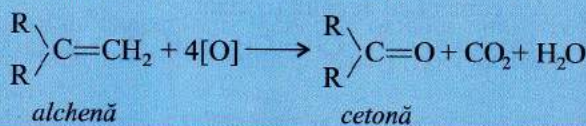


alchenă

acid

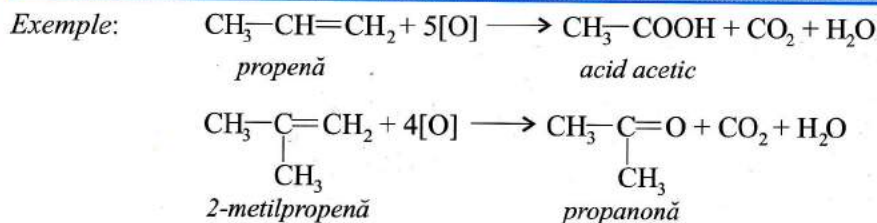
Condiții:

- soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ sau de $KMnO_4$



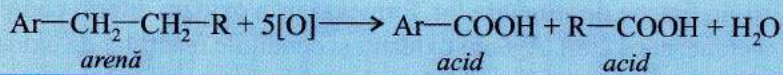
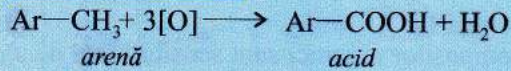
alchenă

cetonă



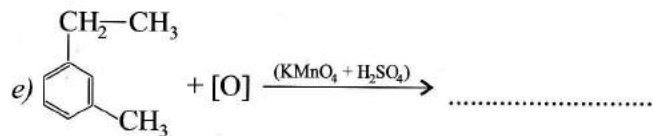
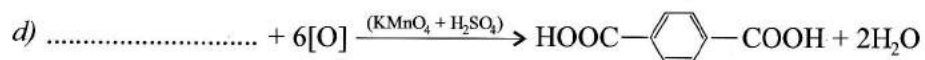
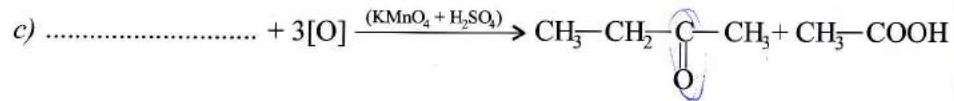
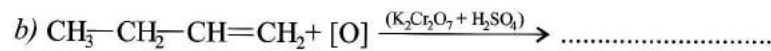
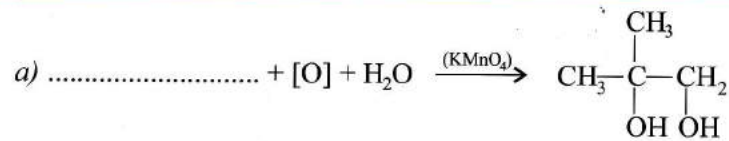
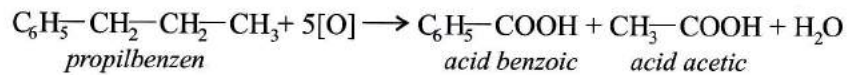
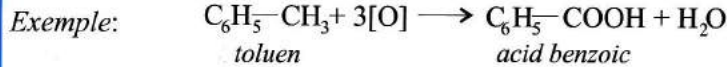
3. Oxidarea alchilbenzenilor la catena laterală

Schema generală:



Condiții:

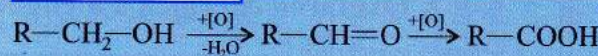
- soluție acidă de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sau de KMnO_4 la cald.



Printre compușii organici care suferă oxidări în prezența soluțiilor acide de dicromat de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) și permanganat de potasiu (KMnO_4), se află și alcoolii.

1. Oxidarea blândă a alcoolilor primari

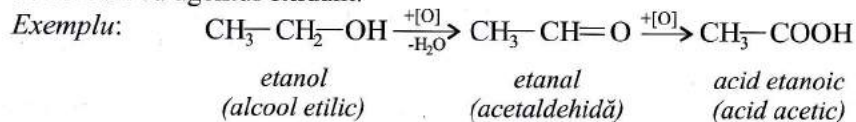
Schema generală:



Condiții:

- soluție diluată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4

Soluția de dicromat de potasiu acidulată cu acid sulfuric nu scindează moleculele alcoolilor. În prezența acestei soluții oxidante, alcoolii primari se oxidează la aldehyde, iar acestea se oxidează la acizi, dacă se prelungește timpul de contact cu agentul oxidant.



Efectuați experimentul A din fișa de laborator 2.12.2. de la pagina 109.

Testul de alcoolemie la conducătorii auto se bazează pe reacția de oxidare blândă a etanolului. Fiola pentru testare conține granule de silicagel impregnate cu soluție acidulată de dicromat de potasiu. Culoarea verde care apare la un test pozitiv este datorată ionilor Cr^{3+} .



Fiole pentru testarea alcoolemiei



Produs ob

1.

C

a

b

c

d

2.

C

soluție ac

3.

C

acidă de K

a

b

c

4.

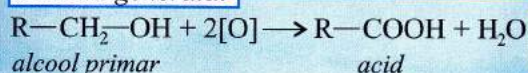
C

cantitativ

oxidează

2. Oxidarea energetică a alcoolilor primari

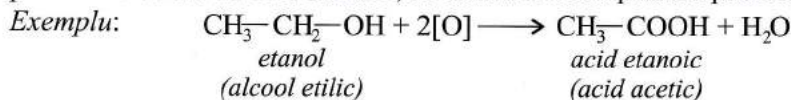
Schema generală:



Condiții:

 • soluție de $KMnO_4$ și H_2SO_4

Agenții oxidanți mai energici, cum este soluția de permanganat de potasiu acidulată cu acid sulfuric, oxidează alcoolii primari până la acizi.

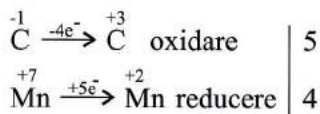
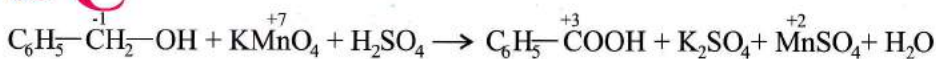


Efectuați experimentul B din fișa de laborator 2.12.2. de la pagina 109.

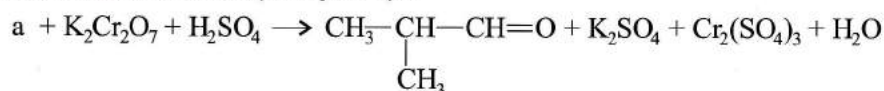
Oxidarea alcoolului etilic la acid acetic poate avea loc și sub influența unor enzime (fermentația acetică). Așa se obține oțetul alimentar din vin (oțetirea vinului).



• Analizați procesul redox și stabiliți coeficienții în ecuația reacției de oxidare de mai jos.



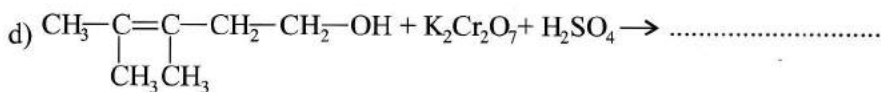
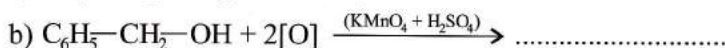
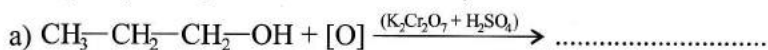
• Identificați compusul organic a din următoarea ecuație, studiați procesul redox și stabiliți coeficienții.



Aplicații

1.

Completați ecuațiile următoarelor reacții de oxidare:



2.

O probă de soluție de etanol de concentrație 92% este oxidată cantitativ la acid acetic de 200 mL de soluție acidă de $KMnO_4$ de concentrație 0,8M. Determinați masa probei analizate.

3.

O probă cu masa de 234 g dintr-un amestec echimolecular de metanol și etanol este oxidată cantitativ cu o soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 1,6M. Considerând că din reacție rezultă numai compuși carbonilici, determinați:

- compoziția exprimată în procente de masă a amestecului de compuși carbonilici;
- volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ necesar oxidării amestecului de alcooli;
- masa soluției de H_2SO_4 de concentrație 98% folosită pentru obținerea soluției oxidante.

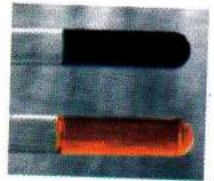
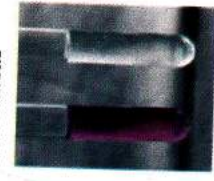
4.

O probă cu masa de 60,6 g dintr-un amestec de metanol și etanol, în raport molar 2:3, este oxidată cantitativ cu o soluție acidă de $KMnO_4$ de concentrație 1 mol/L. Știind că acidul metanoic ($HCOOH$) se oxidează în condițiile date la CO_2 și H_2O , determinați:



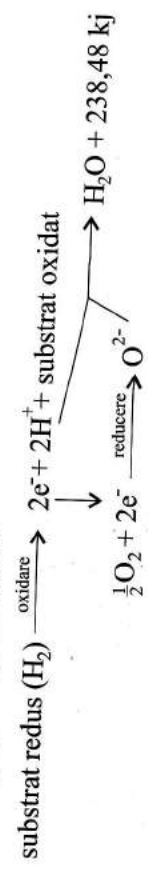
Produs obținut prin fermentație acetică

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
<p>I</p> <p>A. Oxidarea blândă a etanolului</p> 	<p>2</p> <ul style="list-style-type: none"> - $K_2Cr_2O_7$, soluție 2% - H_2SO_4, soluție diluată - etanol - eprubetă 	<p>3</p> <p>Introduceți într-o eprubetă 2 mL de soluție de $K_2Cr_2O_7$ și 1 mL de soluție de H_2SO_4. Adăugați 1 mL de etanol, introduceți eprubeta într-o baie de apă și încălziți până la schimbarea culorii din portocaliu în verde. La sfârșit, adăugați 1-2 mL n-hexan și agitați. Transferați stratul organic într-o altă eprubetă, adăugați 1-2 mL de soluție Tollens și încălziți pe baie de apă.</p>	<p>4</p> $R-CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$ <p style="text-align: center;"><i>aldehidă</i> <i>reactiv Tollens</i></p> $\rightarrow R-COOH + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$ <p style="text-align: center;"><i>acid</i></p>	<p>5</p> <p>Etanolul schimbă în culoarea portocalie a $K_2Cr_2O_7$. Etanolul s-a oxidat la care a redus reactivul Tollens la</p>
<p>B. Oxidarea energetică a etanolului</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - $KMnO_4$, soluție diluată - H_2SO_4, soluție concentrată - etanol - eprubetă 	<p>Într-o eprubetă, introduceți 2 mL de etanol și apoi 2-3 mL de soluție violetă de $KMnO_4$ și câteva picături de H_2SO_4. Încălziți ușor și mirosiți.</p>	<p>Soluția de $KMnO_4$ se Etanolul s-a oxidat la care are un miros specific (de</p>	

Portofoliu

• Un proces cu caracter de universalitate pentru toate organismele acrobe îl constituie oxidarea hidrogenului conținut în moleculele organice ale substratului de către oxigenul atmosferic, cu formare de apă și eliberare de energie, conform schemei:



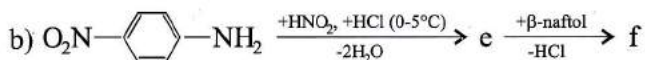
Aceste procese sunt catalizate de enzime numite oxireductaze.

• Vitamina C poate fi oxidată de foarte mulți agenți oxidanți, printre care se află și oxigenul molecular (O_2). Reacționând cu oxigenul, vitamina C împiedică oxidarea unor componente ale alimentelor, protejează grăsimile împotriva rănecizării și limitează oxidarea ionilor nitrit (NO_2^-) la ionii nitrat (NO_3^-). Este motivul pentru care vitamina C este numită antioxygen.

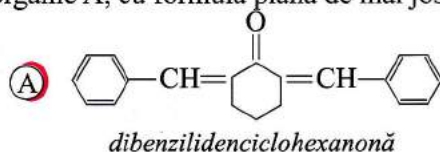
Documentați-vă și aflați mai multe informații despre aceste procese de oxido-reducere și elaborați un referat cu această temă.

Test de evaluare

3p 1.* Identificați intermediarii din sintezele prezentate mai jos, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați tipul fiecărei reacții alegând dintre: condensare aldolică, condensare crotonică, diazotare, oxidare, cuplare, reducere.



3p 2.* Compusul organic A, cu formula plană de mai jos, este un produs de condensare crotonică.

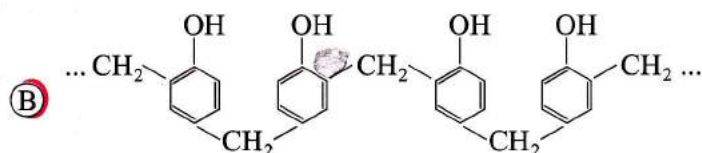
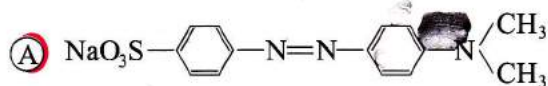


Determinați:

- formula moleculară a compusului A;
- conținutul în oxigen, procente de masă, al compusului A;
- nesaturarea echivalentă a compusului A;
- componenta metilenică și componenta carbonilică din care se obține compusul A;
- masa de componentă carbonilică necesară obținerii a 2 kmoli de compus A.

2p 3.* Calculați masa de soluție de etanol de concentrație 94% care reacționează cu 200 mL de soluție acidă de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1M.

1p 4.* Se consideră compușii organici.



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la cei doi compuși organici.

a) Compusul A se obține din acidul sulfanilic printr-o reacție de diazotare și una de cuplare.
b) Compusul B își schimbă structura și culoarea în funcție de caracterul acido - bazic al soluției în care se află.

c) Soluția alcoolică de compus B se folosește ca lac anticoroziv și electroizolant.

d) Compusul A este un produs de condensare crotonică.

Notă: 1 punct din oficiu

Concluzii

- Reacțiile compușilor organici pot fi grupate în patru tipuri de bază: reacții de substituție, reacții de adiție, reacții de eliminare și reacții de transpoziție.

- Cele mai importante reacții de substituție sunt: halogenarea alcanilor, halogenarea, alchilarea, nitrarea și sulfonarea compușilor aromatici, esterificarea și hidroliza.

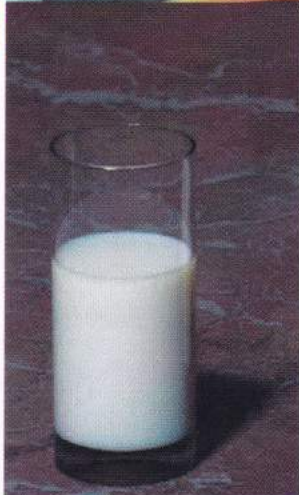
- Cele mai importante reacții de adiție sunt: adiția halogenilor și a hidracizilor la alchene și alchine, hidrogenarea compușilor nesaturați, condensarea aldolică, polimerizarea monomerilor vinilici.

- Cele mai importante reacții de eliminare sunt: dehidrohalogenarea compușilor halogenați și deshidratarea alcoolilor.

- Multe dintre aceste reacții sunt utilizate în sinteza unor compuși organici cu importanță practică.

Caracterul acido-bazic al unor compuși organici

- 3.1. Caracter acid, caracter bazic
- 3.2. Compuși organici cu caracter acid
- 3.3. Compuși organici cu caracter bazic



Competențe specifice:

- să identifice compușii organici cu caracter acid și compușii organici cu caracter bazic după grupele funcționale pe care le conțin în moleculă;
- să verifice experimental principalele proprietăți datorate caracterul acid sau bazic și să interpretezi rezultatele experimentelor;
- să reprezinți prin ecuații chimice comportarea chimică a unor compuși cu caracter acid sau bazic;
- să aplice algoritmi specifici în rezolvarea unor probleme;
- să corelezi utilizările unor compuși cu caracterul lor acid sau bazic.



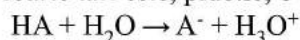
3.1. Caracter acid, caracter bazic

Caracterul acid și caracterul bazic sunt specifice și unor compuși organici și au aceeași semnificație ca și în cazul acizilor și bazelor anorganice.

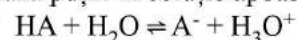
○ Conform teoriei protolitice, **acizii** sunt specii chimice (molecule sau ioni) capabile să cedeze protoni (H^+).

În molecula unui acid, atomul de hidrogen este legat de un atom de nemetal printr-o legătură covalentă polară. În general, tăria unui acid HA este influențată de polaritatea și de labilitatea legăturii hidrogen - nemetal și de stabilitatea anionului A^- .

Ionizarea acizilor foarte tari este, practic, o reacție totală:



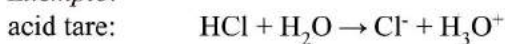
Acizii slabi ionizează puțin în soluție apoasă, reacția fiind reversibilă:



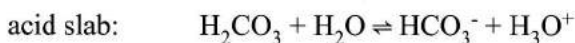
$$k_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \text{ și } pk_a = -\lg k_a$$

Un acid este cu atât mai tare cu cât valoarea constantei de aciditate k_a este mai mare sau cu cât valoarea exponentului de aciditate pk_a este mai mică. Acizii tari au $k_a > 1$ și pk_a negativ.

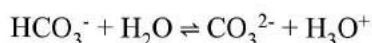
Exemple:



$$k_a = 10^7 \text{ mol/L, } pk_a = -7$$



$$k_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L, } pk_{a1} = 6,36$$

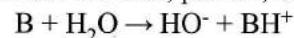


$$k_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L, } pk_{a2} = 10,31$$

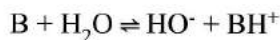
○ Conform teoriei protolitice, **bazele** sunt specii chimice (molecule sau ioni) capabile să accepte protoni (H^+).

O bază posedă la unul din atomii ei o pereche de electroni neparticipanți la legătură de care se poate fixa un proton (H^+) printr-o legătură covalentă coordinativă.

Ionizarea bazelor foarte tari este, practic, o reacție totală:



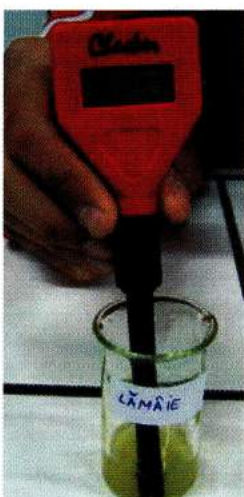
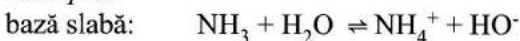
Bazele slabe ionizează puțin în soluție apoasă, reacția fiind reversibilă:



$$k_b = \frac{[HO^-] \cdot [BH^+]}{[B]} \text{ și } pk_b = -\lg k_b$$

O bază este cu atât mai tare cu cât valoarea constantei de bazicitate k_b este mai mare sau cu cât valoarea exponentului de bazicitate pk_b este mai mică.

Exemplu:



Aliment cu caracter acid



Aliment cu caracter neutru

$$k_b = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}, \text{pk}_b = 4,74$$

○ Un acid (HA), prin cedarea unui proton, se transformă în baza conjugată (A^-), iar o bază (A^-), prin acceptarea unui proton, trece în acidul conjugat (HA):



Cu cât un acid este mai tare (cedează mai ușor protoni), cu atât baza lui conjugată este mai slabă (acceptă mai greu protoni) și invers.

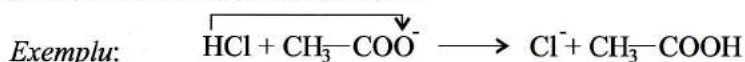
Pentru un cuplu acid - bază conjugată, la 25°C, sunt valabile relațiile:

$$k_a \cdot k_b = 10^{-14} \text{ și } \text{pk}_a + \text{pk}_b = 14$$

Se recomandă caracterizarea unui cuplu acid - bază conjugată numai prin constanta de aciditate (k_a) sau prin exponentul de aciditate (pk_a).

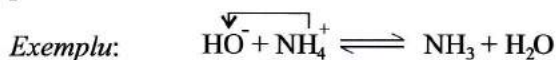


○ Un acid reacționează cu baza conjugată a unui acid mai slab decât el, punând în libertate acidul mai slab.



$$k_a(HCl) = 10^7 \text{ mol/L}; k_a(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

○ O bază reacționează cu acidul conjugat al unei baze mai slabe decât ea, punând în libertate baza mai slabă.



Aplicații

- *1. Completați ecuațiile următoarelor reacții de ionizare:
- + $H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+$
 - $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons \dots + \dots$
 - $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \dots + HO^-$
- *2. Scrieți expresia constantei de aciditate pentru acidul cianhidric (HCN) și expresia constantei de bazicitate pentru metilamină (CH_3NH_2).
- $$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+ \quad CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + HO^-$$
- *3. Identificați reacția posibilă și completați ecuația ei. Se dau: $k_a(HCl) = 10^7 \text{ mol/L}$, $k_a(H_2S) = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.
- $$NaHS + HCl \rightarrow$$
- $$NaCl + H_2S \rightarrow$$
- *4. Cunoscând constanta de aciditate a acidului acetic $k_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, calculați:
- pk_a pentru acidul acetic;
 - k_b pentru ionul acetat.

3.2. Compuși organici cu caracter acid

Printre compușii organici cu caracter acid se află: alcoolii, fenolii și acizii carboxilici. Caracterul acid al acestor compuși organici este datorat grupei —OH și variază în funcție de polaritatea legăturii O—H și de stabilitatea bazelor conjugate.



Legume și fructe ce conțin substanțe cu caracter acid

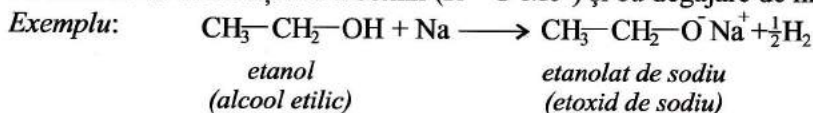


Efectuați experimentele indicate în fișa de laborator 3.2.1. de la pagina 121.

Experimentele arată că aciditatea crește în ordinea:
alcooli < fenoli < acizi carboxilici

○ În molecula alcoolilor (R—OH), radicalul hidrocarbonat saturat exercită un efect respingător de electroni și mărește densitatea de electroni de la atomul de oxigen. Din acest motiv, legătura O—H din alcoolii este mai puțin polară decât legătura O—H din apă, și, în consecință, alcoolii cedează protoni (H⁺) mai greu decât apa. Alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa. Au constante de aciditate de ordinul 10⁻¹⁶ - 10⁻¹⁸ (pK_a = 10 - 18).

Alcoolii nu ionizează practic în soluție apoasă, nu schimbă culoarea indicatorilor acido - bazici, dar au capacitatea de a reacționa cu metalele active (Na, K, Mg, Al). De exemplu, metalele alcaline reacționează cu alcoolii anhidri cu formare de alcoolați sau alcoxizi (R—O⁻Me⁺) și cu degajare de hidrogen.



Pentru că alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa, reacția metalelor alcaline cu alcoolii anhidri este mai puțin violentă decât reacția lor cu apa.

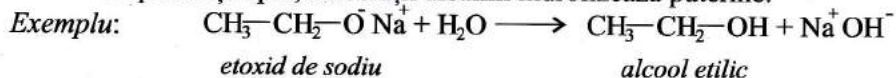
Sistemul etanol - sodiu este utilizat ca agent reducător, de exemplu, pentru reducerea compușilor carbonilici la alcoolii.



În enunțul de mai jos, alegeți variantele corecte. Tăiați cuvintele nepotrivite.

Alcoolații alcalini sunt substanțe ionice și în stare pură sunt solide cristalizate/lichide incolore. Anionii alcoolat (R—O⁻) sunt bazele conjugate ale/acizii conjugați ai alcoolilor corespunzători. Pentru că alcoolii sunt acizi foarte slabi/tari, mai slabi/tari decât apa, alcoolații sunt baze foarte slabe/tari, mai slabe/tari decât ionul hidroxid (HO⁻). Anionii alcoolat pot/nu pot deplasa ionii hidroxid din apă.

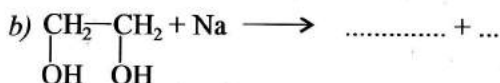
În prezența apei, alcoolații alcalini hidrolizează puternic.



Echilibrul acestei reacții de hidroliză este total deplasat spre dreapta și se regenerează cantitativ alcoolul.



Completați ecuațiile următoarelor reacții:



C

chimie clasa a XI-a

- C_6H_5-OH
 $k_a = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$, $pK_a = 9,9$
- H_2CO_3
 $k_a = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $pK_a = 6,37$
- HCO_3^-
 $k_a = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$, $pK_a = 0,32$
- CH_3COOH
 $k_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $pK_a = 4,75$

Info plus...

O sursă importantă de fenol și crezoli sunt gudroanele obținute prin distilarea uscată a cărbunilor de pământ. Din aceste gudroane, fenolii se izolează prin dizolvare în soluție de sodă caustică. Din soluțiile de fenolați, sunt precipitați de acizi.

Știați că...

Ca și alți fenoli, rezorcina (1,3-benzendiol) are acțiune antibacteriană și antiseptică. Se folosește la obținerea unor loțiuni și creme cu acțiune dezinfectantă.

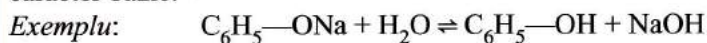


Produce ce conține rezorcină

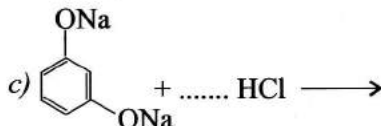
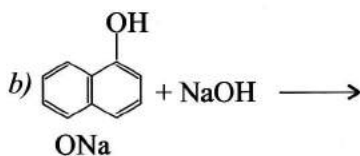
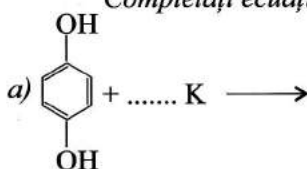
- b) $C_6H_5-OH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5-ONa + CO_2 + H_2O$
 c) $C_6H_5-ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5-OH + NaHCO_3$
 d) $C_6H_5-OH + CH_3-COONa \rightarrow C_6H_5-ONa + CH_3-COOH$
 e) $C_6H_5-ONa + CH_3-COOH \rightarrow C_6H_5-OH + CH_3-COONa$

Fenolii reacționează cu carbonații neutri alcalini, dar nu reacționează cu carbonații acizi alcalini. Fenolii sunt acizi mai slabi decât acidul carbonic și decât acizii carboxilici și sunt deplasați din fenolați de către acești acizi.

Ionul fenolat ($Ar-O^-$) este o bază mai slabă decât ionul hidroxid (HO^-). În soluție apoasă, fenolații alcalini sunt parțial hidrolizați, soluția având caracter bazic.

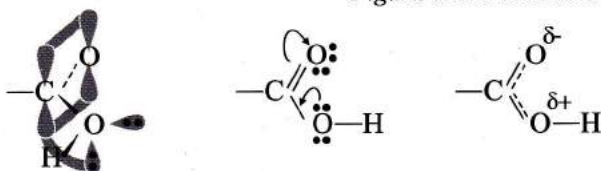


Completați ecuațiile următoarelor reacții:

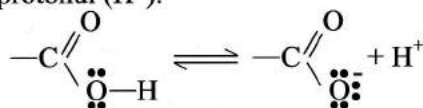


În grupa carboxil ($-COOH$), se formează un orbital π extins prin întrepătrunderea laterală a orbitalului p al atomului de carbon cu un orbital p monoelectronic al atomului de oxigen dublu legat și cu un orbital hibrid dielectronic al atomului de oxigen din grupa $-OH$ (figura 3.2.4).

Figura 3.2.4. Structura grupei carboxil

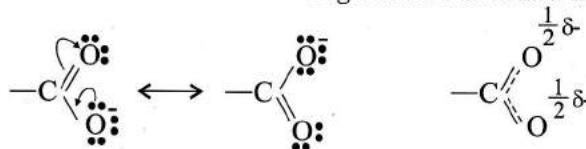


În acest orbital π extins, sunt delocalizați electronii π din legătura $C=O$ și perechea de electroni din orbitalul dielectronic al atomului de oxigen din grupa $-OH$. Ca urmare a acestei delocalizări de electroni, apare o densitate de electroni mai mică la atomul de oxigen din grupa $-OH$. Acest atom de oxigen devine mai atrăgător de electroni și determină o polaritate mai mare a legăturii $-OH$. În consecință, atomul de hidrogen este mai slab legat și grupa carboxil cedează relativ ușor protonul (H^+).



În ionul carboxilat ($-COO^-$), deplasarea de electroni descrisă mai sus este mai accentuată și stabilizează acest anion (figura 3.2.5.)

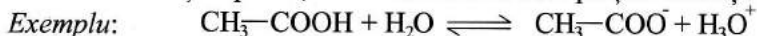
Figura 3.2.5. Structura ionului carboxilat



Aceste aspecte structurale determină la compușii carboxilici un caracter acid mai pronunțat decât cel al fenolilor.

Acizii carboxilici sunt acizi slabi. Au constante de aciditate de ordinul 10^{-5} .

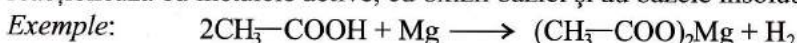
În soluție apoasă, acizii carboxilici sunt parțial ionizați.



acid acetic

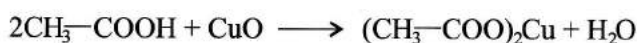
acetat

Acizii carboxilici inferiori lichizi, anhidri sau în soluție apoasă, reacționează cu metalele active, cu oxizii bazici și cu bazele insolubile.



acid acetic

acetat de magneziu



acid acetic

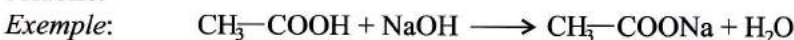
acetat de cupru



acid acetic

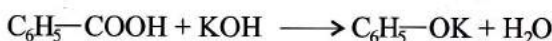
acetat de cupru

Acizii organici, lichizi sau solizi, solubili sau insolubili în apă, reacționează cu soluțiile apoase ale hidroxizilor alcalini cu formare de săruri solubile.



acid acetic

acetat de sodiu



acid benzoic

benzoat de potasiu

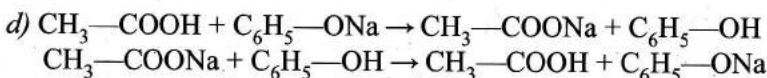
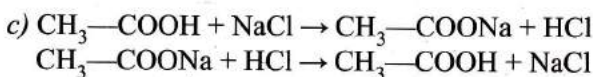
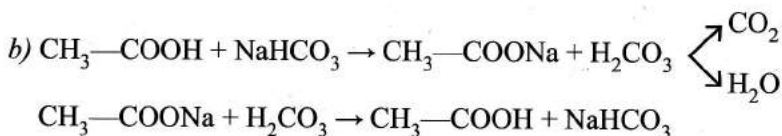
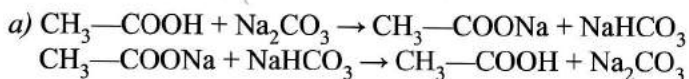


acid oxalic

oxalat de sodiu



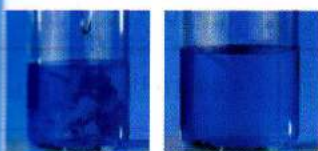
Analizați constantele de aciditate sau exponenții de aciditate și alegeți reacția posibilă din fiecare secvență. Tăiați varianta incorectă. Comparați concluziile teoretice cu rezultatul experimentelor din fișa de laborator 3.2.1.



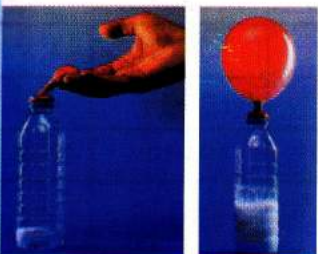
Acizii carboxilici sunt acizi mai slabi decât acizii minerali, dar mai tari decât acidul carbonic și decât fenolii.



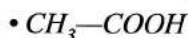
Soluția de acid acetic are caracter acid



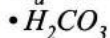
Reacția acidului acetic cu hidroxidul de cupru.



Reacția dintre acidul acetic și carbonatul de sodiu



$k_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}, p k_a = 4,75$



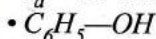
$k_a = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}, p k_a = 6,37$



$k_a = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}, p k_a = 10,32$

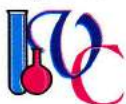


$k_a = 10^7 \text{ mol/L}, p k_a = -7$

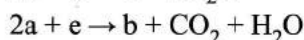
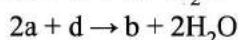
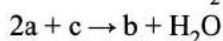
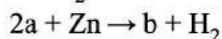


$k_a = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}, p k_a = 9,9$

“Dizolvarea” acizilor carboxilici în soluții apoase de carbonați acizi alcalini, numiți uzual bicarbonați, reprezintă reacția de recunoaștere a acizilor organici.

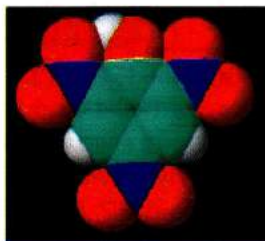


Identificați substanțele din schema de mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.



Stiați că...

În 1886, francezii au început să folosească acidul picric ca exploziv pentru gloanțe. În războiul ruso-japonez din 1904 - 1905 a fost utilizat ca exploziv militar. Din cauza caracterului acid, acidul picric este coroziv. Atacă metalele și formează picrați care sunt mai instabili decât acidul picric. De aceea, utilizarea lui în scopuri militare a fost limitată.



Modelul moleculei de acid picric



Analizați structura fenolilor și a acizilor carboxilici din tabelele 3.2.6. și 3.2.7. și constantele sau exponenții lor de aciditate. Tăiați variantele greșite din enunțurile de mai jos.

Tabelul 3.2.6.

Fenolul	k_a (mol/L)	pK_a
(fenol)	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
(p-crezol)	$5,49 \cdot 10^{-11}$	10,26
(p-nitrofenol)	$7 \cdot 10^{-8}$	7,15
2,4,6-trinitrofenol (acid picric)	0,56	0,25

Tabelul 3.2.7.

Acidul carboxilic	k_a (mol/L)	pK_a
CH_3-COOH (acid acetic)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
CH_3-CH_2-COOH (acid propanoic)	$1,33 \cdot 10^{-5}$	4,87
$Cl-CH_2-COOH$ (acid cloroacetic)	$155 \cdot 10^{-5}$	2,86
(acid benzoic)	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
(acid p-metilbenzoic)	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,38
(acid p-clorobenzoic)	$10,3 \cdot 10^{-5}$	3,97
(acid p-nitrobenzoic)	$36 \cdot 10^{-5}$	3,42

a) Radicalul metil mărește/micșorează aciditatea fenolilor și a acizilor carboxilici.

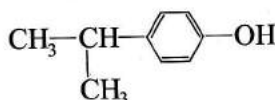
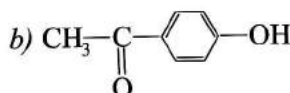
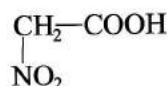
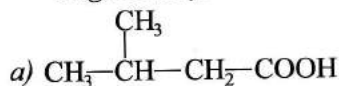
b) Atomul de clor și grupa nitro ($-NO_2$) măresc/micșorează aciditatea fenolilor și a acizilor carboxilici.

Grupele respingătoare de electroni măresc densitatea de electroni de la atomul de oxigen din grupa $-OH$ fenolică sau din grupa carboxil și destabilizează anionii fenolat ($R-O^-$) și carboxilat ($R-COO^-$) și, astfel, micșorează aciditatea fenolilor și a acizilor carboxilici. Radicalii alchil sunt grupe respingătoare de electroni.

Grupele atrăgătoare de electroni micșorează densitatea de electroni de la atomul de oxigen din grupa —OH fenolică sau din grupa carboxil și stabilizează anionii fenolat și carboxilat și, astfel, măresc aciditatea fenolilor și a acizilor carboxilici. Grupele cu efect atrăgător de electroni sunt: atomii de halogen, —NO₂, >C=O, —COOH etc.



Comparați caracterul acid al compușilor organici din fiecare secvență și înscrieți semnul > sau < între formulele lor plane, astfel încât, să fie indicată corect variația acidității. Argumentați.



Aplicații

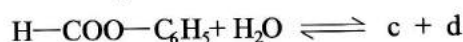
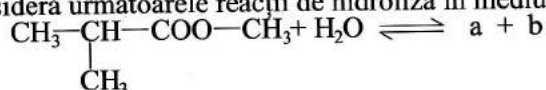
*1.

Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

- Fenolii sunt acizi mai slabi decât (alcoolii/acizii carboxilici).
- Anionii alcoolat (R—O⁻) sunt baze mai tari decât anionul (hidroxid, HO⁻/acetilură, HC≡C⁻).
- Acizii carboxilici scot din sărurile lui (p-crezolul/acidul sulfuric).
- Alcoolii reacționează cu (sodiul/hidroxidul de sodiu).
- Fenolul este scos din fenolatul de sodiu de către (alcoolul etilic/acidul carbonic).

*2.

Se consideră următoarele reacții de hidroliză în mediu acid:

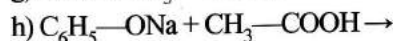
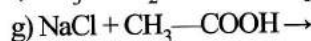
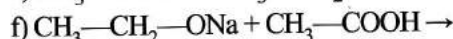
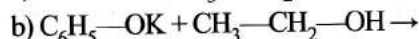
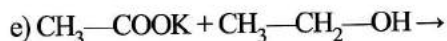
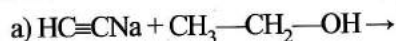


Așezați compușii organici rezultați din reacții în ordinea crescătoare a caracterului acid. Argumentați.

*3.

Se consideră compușii organici cu caracter acid: HC≡CH ($k_a = 10^{-25}$ mol/L); CH₃—CH₂—OH ($k_a = 10^{-17}$ mol/L); C₆H₅—OH ($k_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$ mol/L); CH₃—COOH ($k_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L); HCl ($k_a = 10^7$ mol/L).

Indicați care dintre reacțiile de mai jos sunt teoretic posibile. Completați ecuațiile reacțiilor posibile și tăiați variantele incorecte.



*4.

Despre un compus organic X se cunosc următoarele informații:

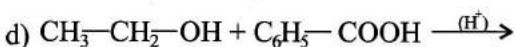
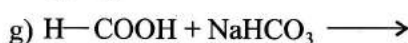
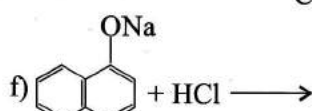
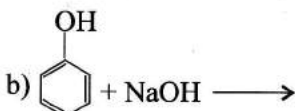
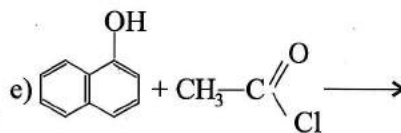
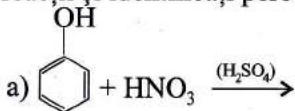
- are compoziția procentuală de masă: 77,77% C, 7,4% H și 14,81% O;
- numărul atomilor de hidrogen din moleculă este cu o unitate mai mare decât numărul atomilor de carbon;

- este un compus aromatic mononuclear.

Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la izomerii cu caracter acid care au formula moleculară a compusului X.

- Au formula moleculară C_7H_8O .
- Sunt patru izomeri cu caracter acid, un alcool și trei fenoli.
- Trei izomeri reacționează cu NaOH.
- Toți izomerii cu această formulă moleculară au caracter acid.
- Fenolii sunt acizi mai tari decât izomerul alcool.
- Constantele de aciditate ale tuturor izomerilor cu caracter acid au valori foarte apropiate.

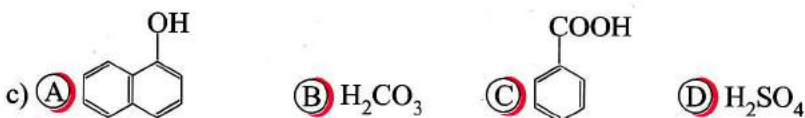
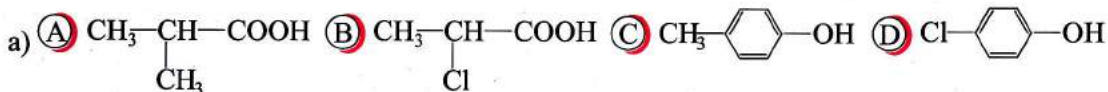
*5. Dintre reacțiile de mai jos, alegeți pe acelea care au loc cu schimb de protoni. Completați ecuațiile acestor reacții și identificați perechile de acid și bază conjugată.



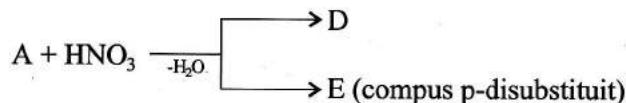
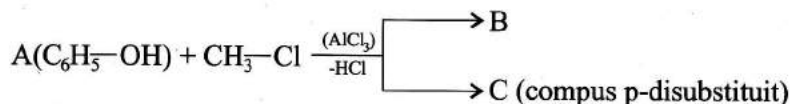
*6. Două probe cu mase egale de soluție de NaOH, de concentrație 20%, reacționează cantitativ una cu fenolul, iar cealaltă cu 3g de acid acetic pur. Calculați:

- masa unei probe de soluție de NaOH;
- masa de fenol consumat.

*7. Așezați compușii organici din fiecare serie în ordinea creșterii caracterului acid. Argumentați.

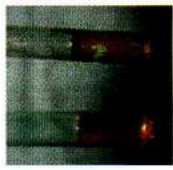


*8. Se consideră următoarele reacții de substituție:



- Identificați compușii organici și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice indicate.
- Așezați compușii organici: A, C, E, F în ordinea descrescătoare a caracterului acid.

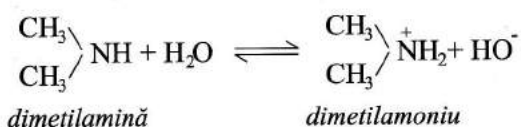
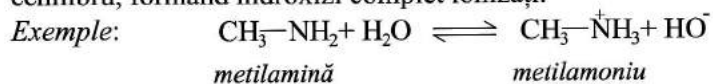
Fișa de laborator 3.2.1.
 Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Caracterul acid al etanolului	<ul style="list-style-type: none"> - etanol anhidru - sodiu - fenolfaleină - hârtie de pH - eprubetă 	<p>a) Cu ajutorul unei baghete, umețeați o hârtie indicatoare de pH cu o soluție apoasă de etanol.</p> <p>b) Introduceți într-o eprubetă uscată 2-3 mL de etanol anhidru, lăsați eprubeta în stativ și priviți de la distanță. Introduceți în eprubetă o bucată mică de sodiu proaspăt tăiată și ștearsă de petrol. La sfârșitul reacției adăugați 2-3 mL de apă și câteva picături de fenolfaleină.</p>	4	<p>a) pH-ul soluției de etanol este b) Din reacție se degajă Din hidroliză etoxidului de sodiu rezultă Mediul este pus în evidență cu fenolfaleină care se</p>
B. Caracterul acid al fenolului	<ul style="list-style-type: none"> - fenol - acid acetic soluție - Na_2CO_3 - HCl soluție - NaOH - toluen - sodiu - hârtie de pH - eprubete - instalație pentru obținerea gazelor 	<p>a) Introduceți într-o eprubetă câteva cristale de fenol și 3 mL de apă. Agitați și determinați pH-ul soluției cu hârtie de pH.</p> <p>b) Introduceți într-o eprubetă câteva cristale de fenol și 1-2 mL de toluen. După dizolvare, adăugați o bucată mică de sodiu ștearsă de petrol.</p> <p>c) Într-o eprubetă, introduceți câteva cristale de fenol și 2-3 mL de apă. Agitați și observați dacă toată cantitatea de fenol s-a dizolvat. Adăugați apoi o granulă de NaOH și agitați.</p> <p>d) Împărțiți soluția de fenoxid de sodiu obținută anterior în trei eprubete. În prima eprubetă barbotezi CO_2 obținut din Na_2CO_3 și HCl, în a doua adăugați 2 mL de soluție de acid acetic și în a treia 2 mL de etanol.</p>		<p>a) pH-ul soluției apoase de fenol este b) Fenoxidul de sodiu este în apă. c) Fenolul este scos din fenoxidul de sodiu de și de și nu este scos de</p>
C. Caracterul acid al acidului acetic	<ul style="list-style-type: none"> - acid acetic - Na_2CO_3 sau CaCO_3 - HCl soluție - acetat de sodiu - eprubete 	<p>a) Într-o eprubetă introduceți 1 mL de acid acetic și 3 mL de apă. Agitați și determinați pH-ul soluției cu hârtie de pH.</p> <p>b) Introduceți într-o eprubetă o spatulă de Na_2CO_3 sau CaCO_3 și apoi 2-3 mL de soluție de acid acetic. Identificați gazul degajat introducând în eprubetă un băț de chibrit aprins.</p> <p>c) Introduceți într-o eprubetă o cantitate mică de acetat de sodiu și adăugați 2-3 mL de soluție de HCl. Mirosiți.</p>		<p>a) pH-ul soluției de acid acetic este..... b) Din reacția se degajă Acidul acetic acidul carbonic din carbonați. c) Acidul acetic este din sărurile sale de HCl.</p>

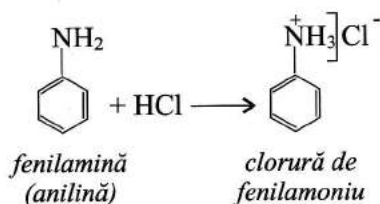
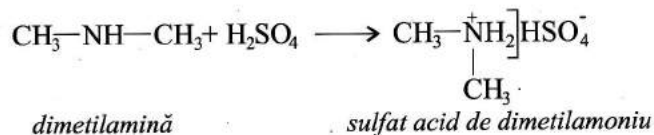
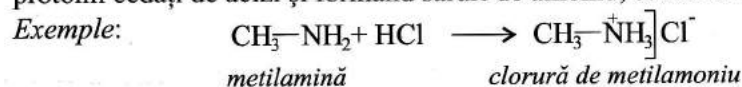
3.3. Compuși organici cu caracter bazic

Cei mai importanți compuși organici cu caracter bazic sunt aminele. Atomul de azot din grupa amino ($-\text{NH}_2$) posedă un orbital hibrid dielectronic. Caracterul bazic al aminelor este determinat de disponibilitatea acestei perechi de electroni neparticipanți la legătură de a lega covalent coordinativ un proton. De aceea, ca și amoniacul, aminele pot reacționa cu substanțele donoare de protoni, de exemplu cu apa și acizii.

○ La dizolvarea în apă, aminele solubile ionizează, într-o reacție de echilibru, formând hidroxizi complet ionizați.

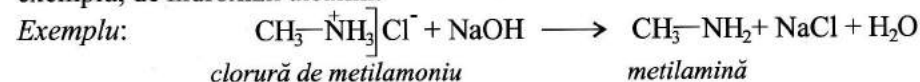


○ Aminele reacționează cu acizii minerali (HCl , H_2SO_4), acceptând protonii cedați de acizi și formând săruri de amoniu, solubile în apă.

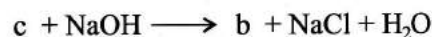
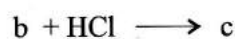
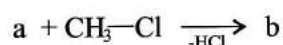
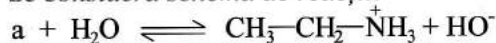


Această reacție servește la solubilizarea aminelor insolubile în apă.

Aminele pot fi deplasate din sărurile lor de amoniu de bazele tari, de exemplu, de hidroxizii alcalini.



Se consideră schema de reacții:

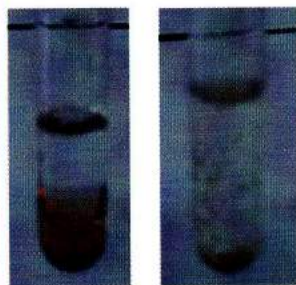


Identificați compușii organici din schemă și scrieți ecuațiile chimice.

○ Aminele sunt baze slabe, iar bazicitatea lor variază în funcție de numărul și natura radicalilor legați de atomul de azot.



Soluția de metilamină are caracter bazic



Dizolvarea anilinei în soluție de acid clorhidric



Analizați datele din tabelul 3.3.1. și rezolvați itemii indicați mai jos.

Tabelul 3.3.1.

Amina	k_b (mol/L)	Amina	k_b (mol/L)
$\text{CH}_3\text{—NH}_2$ (metilamină)	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ (anilină)	$3,8 \cdot 10^{-10}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (dimetilamină)	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ (p-toluidină)	$11,8 \cdot 10^{-10}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (trimetilamină)	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ (p-nitro-anilină)	$1,3 \cdot 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (etilamină)	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$ (N,N-dimetil-fenilamină)	$11,5 \cdot 10^{-10}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (dietilamină)	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ (difenilamină)	$7,6 \cdot 10^{-14}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (trietilamină)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$

a) Alegeți varianta care arată corect creșterea bazicității aminelor.

- A) $\text{CH}_3\text{—NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 < (\text{CH}_3\text{—CH}_2)_2\text{NH}$;
 B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{—NH}_2 < \text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$;
 C) $\text{NH}_3 < \text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 < \text{CH}_3\text{—NH—CH}_3 < \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$;
 D) $(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_2\text{NH} < \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$.

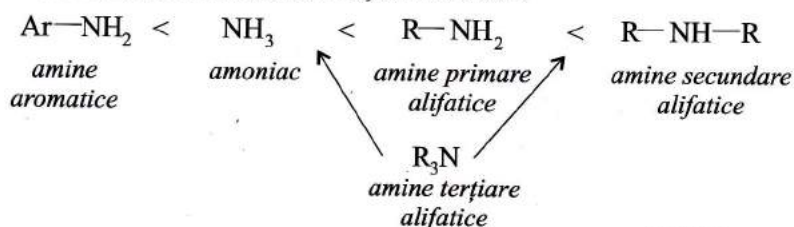
b) Alegeți varianta care arată corect descreșterea bazicității aminelor.

- A) $\text{Ar—NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{R—NH}_2 > \text{R}_2\text{NH}$;
 B) $\text{NH}_3 < \text{Ar—NH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R—NH}_2$;
 C) $\text{R}_2\text{NH} > \text{R—NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{Ar—NH}_2$;
 D) $\text{R—NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{R}_2\text{NH} > \text{Ar—NH}_2$.

c) În fiecare secvență, alegeți semnul (mai mic sau mai mare) care arată corect variația bazicității aminelor considerate. Tăiați semnul incorect.

- A) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$;
 B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$;
 C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$;
 D) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$.

Aminele alifaticе ($k_b = 10^{-3} - 10^{-5}$) sunt baze mai tari decât amoniacul ($k_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$), iar aminele aromatice ($k_b = 10^{-10}$) sunt baze mai slabe decât amoniacul. Bazicitatea aminelor crește în ordinea:



Stiați că...

• Metilamina se găsește în cantități mici în multe plante.

• Trimetilamina se găsește în deșeurile de pește și determină mirosul respingător al acestora.





Analizați datele din tabelul 3.3.1. și rezolvați itemii indicați mai jos.

Tabelul 3.3.1.

Amina	k_b (mol/L)	Amina	k_b (mol/L)
$\text{CH}_3\text{—NH}_2$ (metilamină)	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ (anilină)	$3,8 \cdot 10^{-10}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (dimetilamină)	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ (p-toluidină)	$11,8 \cdot 10^{-10}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (trimetilamină)	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ (p-nitro-anilină)	$1,3 \cdot 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (etilamină)	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$ (N,N-dimetil-fenilamină)	$11,5 \cdot 10^{-10}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (dietilamină)	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ (difenilamină)	$7,6 \cdot 10^{-14}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (trietilamină)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$

a) Alegeți varianta care arată corect creșterea bazicității aminelor.

- A) $\text{CH}_3\text{—NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 < (\text{CH}_3\text{—CH}_2)_2\text{NH}$;
 B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{—NH}_2 < \text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$;
 C) $\text{NH}_3 < \text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 < \text{CH}_3\text{—NH—CH}_3 < \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$;
 D) $(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_2\text{NH} < \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$.

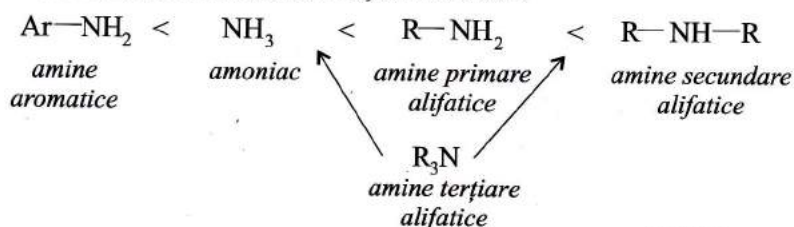
b) Alegeți varianta care arată corect descreșterea bazicității aminelor.

- A) $\text{Ar—NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{R—NH}_2 > \text{R}_2\text{NH}$;
 B) $\text{NH}_3 < \text{Ar—NH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R—NH}_2$;
 C) $\text{R}_2\text{NH} > \text{R—NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{Ar—NH}_2$;
 D) $\text{R—NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{R}_2\text{NH} > \text{Ar—NH}_2$.

c) În fiecare secvență, alegeți semnul (mai mic sau mai mare) care arată corect variația bazicității aminelor considerate. Tăiați semnul incorect.

- A) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$;
 B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$;
 C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$;
 D) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 < , > \text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$.

Aminele alifaticе ($k_b = 10^{-3} - 10^{-5}$) sunt baze mai tari decât amoniacul ($k_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$), iar aminele aromatice ($k_b = 10^{-10}$) sunt baze mai slabe decât amoniacul. Bazicitatea aminelor crește în ordinea:



Stiați că...

• Metilamina se găsește în cantități mici în multe plante.

• Trimetilamina se găsește în deșeuri de pește și determină mirosul respingător al acestora.



Știați că...

Denumirea de anilină vine de la "anil", denumirea indigoului în limba portugheză. Indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) este un colorant natural sau sintetic. Alături de purpura antică, este cel mai vechi colorant natural utilizat în scopuri textile. Era extras din diferite plante aparținând genului Indigofera. Din 1000 kg de plantă verde se extrag circa 2,5 kg de colorant. Este sintetizat prima dată în 1878 de A. von Baeyer.



Foi de indigo

Radicalii alchil care conțin atomi de carbon saturați au un caracter respingător de electroni și măresc densitatea de electroni la atomul de azot și capacitatea aminei de a fixa protonul. De aceea, în seria alifatică, aminele primare ($R-NH_2$) sunt baze mai tari decât amoniacul (NH_3), iar aminele secundare ($R-NH-R$), care conțin doi radicali cu caracter respingător de electroni, sunt baze mai tari decât aminele primare.

Aminele alifactice terțiare (R_3N) sunt baze mai slabe decât aminele secundare. Repulsiile dintre cele trei grupe alchil dintr-o amină terțiară cresc la formarea ionului de trialchilamoniu (R_3N^+H) cu structură tetraedrică, când distanțele dintre grupele alchil se micșorează. Din această cauză, tendințele aminelor terțiare de a fixa protonul și de a-și schimba structura scade și scade bazicitatea lor.

Ca și în cazul fenolilor, în moleculele aminelor aromatice, orbitalul π extins din nucleul aromatic se prelungește spre atomul de azot în urma întrepătrunderii laterale a orbitalului hibrid dielectronic al atomului de azot cu orbitalul p al atomului de carbon vecin (figura 3.3.2).

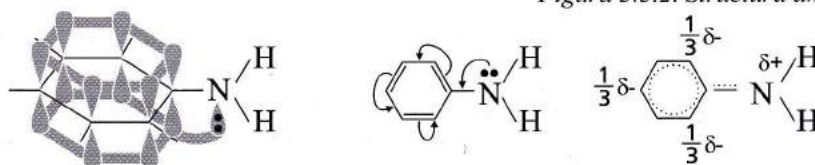


Figura 3.3.2. Structura anilinei

Electronii neparticipanți la legătură ai atomului de azot sunt deplasați în acest orbital π extins, determinând o micșorare a densității electronice de la atomul de azot și o mărire a densității electronice din nucleul aromatic.

În consecință, aminele aromatice sunt baze mult mai slabe decât amoniacul.



Se consideră aminele: 1-naftilamină (A), izopropilamină (B), N-metil-propilamină (C), N-etil-1-naftilamină (D).

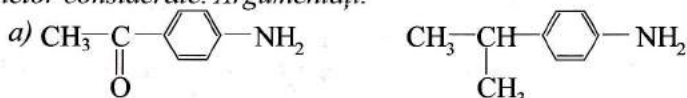
Scrieți formulele plane ale acestor amine și scrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

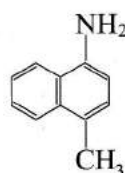
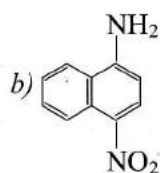
- Amina (A, B) este o amină aromatică.
- Amina (A, C) este o amină alifatică secundară.
- Amina (A, C) are bazicitatea mai mică decât N-etil-1-naftilamina.
- Amina (C, A) are bazicitatea mai mare decât izopropilamina.
- Amina (C, D) are constanta de bazicitate mai mică decât izopropilamina.

Bazicitatea aminelor aromatice este influențată de natura substituenților grefați pe nucleul aromatic. Substituenții respingători de electroni măresc bazicitatea aminelor, iar cei atrăgători de electroni micșorează bazicitatea aminelor.



Înscrieți semnul > sau < între formulele plane ale aminelor din fiecare secvență, astfel încât să indicați corect variația bazicității aminelor considerate. Argumentați.





Aplicații

*1. Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sunt adevărate și care sunt false completând cu litera A sau F spațiul liber din fața enunțului.

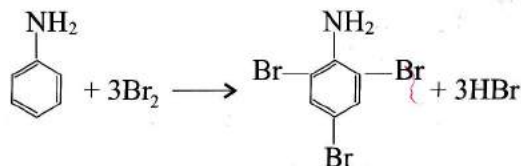
- a) Toate aminele sunt baze la fel de tari ca și amoniacul.
- b) Caracterul bazic al aminelor este determinat de disponibilitatea perechii de electroni neparticipanți la legătură de la atomul de azot de a lega covalent coordinativ un proton.
- c) Aminele alifatiche sunt baze mai slabe decât aminele aromatice.
- d) Dintre aminele saturate cu aceeași formulă moleculară, aminele secundare au constanta de bazicitate cea mai mare.
- e) Aminele aromatice sunt baze mai slabe decât amoniacul.

*2. Despre un compus organic cu caracter bazic A se cunosc următoarele informații:

- are compoziția procentuală de masă: 61,01% C; 15,25% H, 23,73% N;
- are NE = 0.

- a) Determinați formula moleculară a compusului organic A.
- b) Scrieți formulele plane și denumirile izomerilor cu această formulă moleculară.
- c) Identificați izomerul cu bazicitatea cea mai mare.
- d) Indicați o metodă de obținere a compusului organic de la punctul c, având ca materii prime: CH₄, CH₂=CH₂, Cl₂, HCl, NH₃.

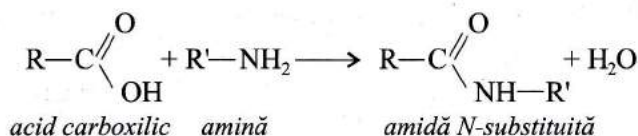
*3. Anilina reacționează direct cu bromul, în absența catalizatorului AlBr₃, conducând la 2,4,6-tribromoanilină, conform ecuației:

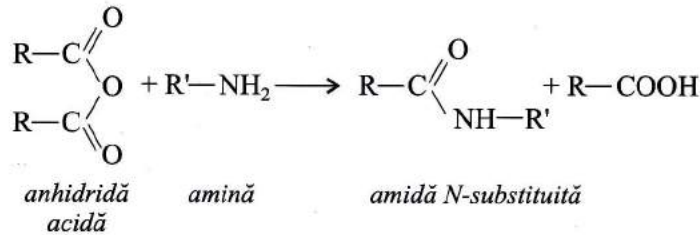
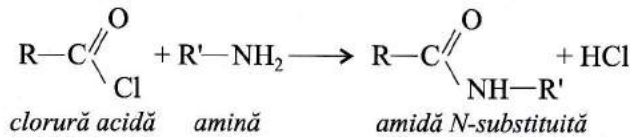


Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la această reacție.

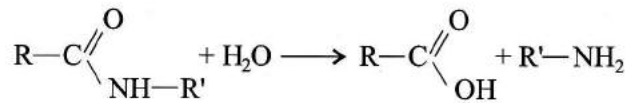
- a) Prin bromurare, dispare caracterul bazic al anilinei.
- b) Deoarece grupa amino (-NH₂) este un substituent de ordinul I, nucleul aromatic din molecula anilinei este mai reactiv în reacțiile de substituție decât benzenul.
- d) Reacția nu este posibilă.
- e) Ambii compuși organici au caracterul bazic mai slab decât al amoniacului.

*4. Grupa amino (-NH₂) este sensibilă față de agenții oxidanți. Protejarea acestei grupe față de reactivii care o pot modifica se realizează prin acilarea ei. Acilarea aminelor primare sau secundare constă în înlocuirea unui atom de hidrogen legat de atomul de azot cu un radical acil (R—CO—) și se realizează prin tratarea acestor amine cu acizi carboxilici (R—COOH), cloruri acide (R—COCl) sau anhidride acide ((RCO)₂O), conform ecuațiilor generale:

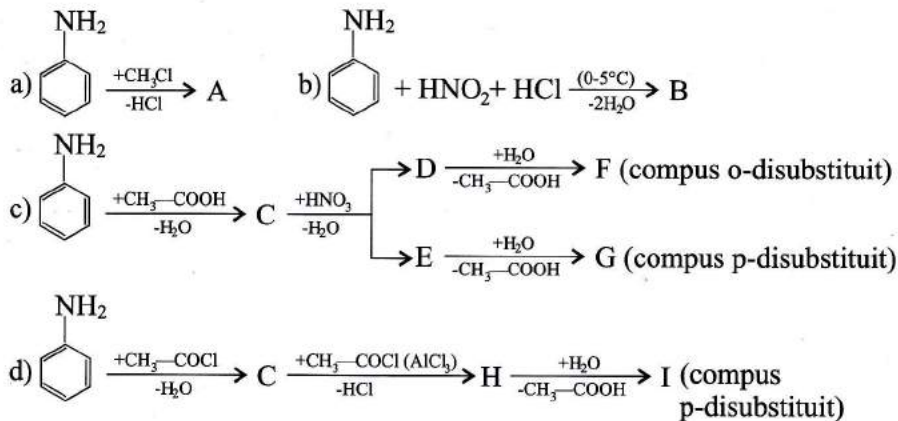




Amidele sunt compuși organici neutri din punct de vedere acido - bazic. Hidrolizează ușor conform ecuației:



a) Analizați informațiile de mai sus, identificați compușii organici din următoarea schemă de reacții și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.



- b) Au caracter bazic compușii organici notați cu literele:
- c) Are caracter bazic mai accentuat decât anilina, compusul notat cu litera:
- d) Au constante de bazicitate mai mici decât anilina, compușii organici notați cu literele:
- e) Compusul C are caracter:

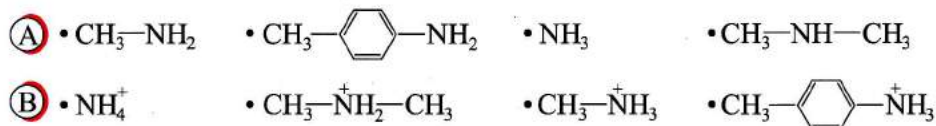
*5. Așezați aminele din fiecare serie în ordinea creșterii caracterului bazic. Argumentați.

- a) (A) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (B) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (C) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$
 (D) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

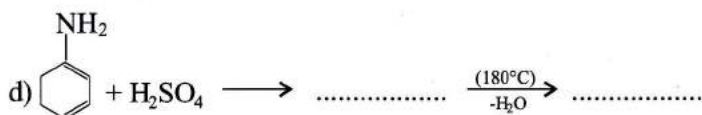
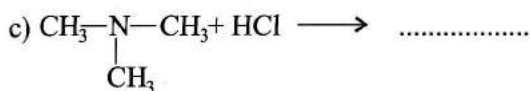
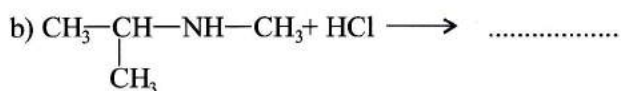
- b) (A) CH_3-NH_2 (B) $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ (C) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ (D) $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$

- c) (A) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (B) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ (C) Nc1ccc2ccccc12 (D) Nc1ccc2ccccc12C(=O)C

*6. Asociați prin săgeți fiecare bază din șirul A cu acidul ei conjugat din șirul B.



*7. Completați ecuațiile:



*8. Se consideră speciile chimice cu caracter bazic:



a) Completați spațiile libere de mai jos cu formulele plane ale acizilor conjugăți.



b) Așezați acizii A', B', C', D', E' în ordinea descreșterii caracterului acid.

c) Așezați bazele A, B, C, D, E în ordinea creșterii caracterului bazic.

*9. Se consideră speciile chimice cu caracter acid:



a) Completați spațiile libere de mai jos cu formulele plane ale bazelor conjugate.

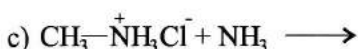
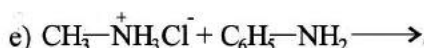
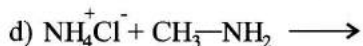
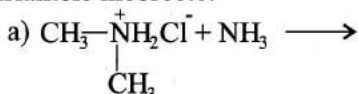


b) Așezați bazele A', B', C', D', E' în ordinea creșterii caracterului bazic.

c) Așezați acizii: A, B, C, D, E în ordinea creșterii caracterului acid.

*10. Se consideră compușii organici cu caracter bazic: CH₃-NH₂ (k_b = 4,4•10⁻⁴ mol/L); CH₃-NH-CH₃ (k_b = 5,2•10⁻⁴ mol/L); C₆H₅-NH₂ (k_b = 3,8•10⁻¹⁰ mol/L); NH₃ (k_b = 1,76•10⁻⁵ mol/L).

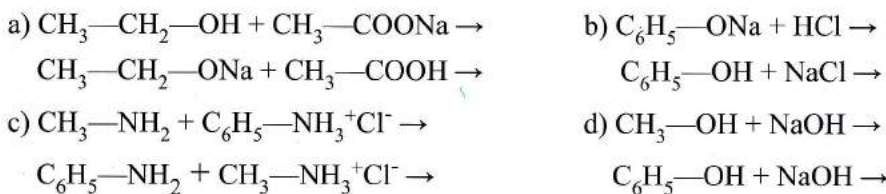
Indicați care dintre reacțiile de mai jos sunt teoretic posibile. Completați ecuațiile reacțiilor posibile și tăiați variantele incorecte.



Test de evaluare

- 2p** 1.* Înscrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.
- Fenolii sunt acizi mai tari decât (alcoolii/acizii carboxilici).
 - Aminele primare saturate sunt baze mai tari decât (aminele aromatice/aminele secundare saturate).
 - Ionul $C_6H_5-O^-$ este o bază mai tare decât ionul ($CH_3-CH_2-O^-$)/ CH_3-COO^-).
 - Acizii carboxilici sunt scoși din sărurile lor de (fenoli/ H_2SO_4).

- 2p** 2.* În fiecare cuplu de reacții, alegeți reacția teoretic posibilă și completați ecuația acestei reacții. Argumentați.



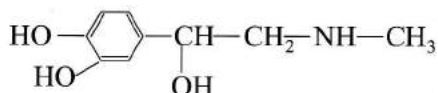
- 2p** 3.* Completați ecuațiile următoarelor reacții:



- 1p** 4.* Completați ecuațiile reacțiilor de mai jos și alegeți reacțiile în care nu dispăre caracterul acido-bazic al compușilor considerați. Arătați cum variază acest caracter în urma reacției.



- 2p** 5.* Adrenalina este un hormon al glandei suprarenale și are formula plană:



- Numiți grupele funcționale din molecula adrenalinei și indicați caracterul lor acido-bazic.
- Calculați masa de soluție de NaOH, de concentrație 40% care reacționează cu 18,3 g de adrenalină.

Notă: 1 punct din oficiu

Portofoliu



• Antocianii sunt coloranți organici ce se găsesc dizolvați în lichidul celular al unor plante și sunt responsabili de culorile roșu și albastru din flori și fructe. Dau colorații diferite în funcție de caracterul acido-bazic al mediului, roșu în mediu acid și albastru în mediu bazic.

De exemplu, trandafirul roșu și albăstrița de grâu conțin același antocian. În trandafir se află în mediu acid, iar în albăstriță în mediu bazic.

• Streptococii și stafilococii nu se dezvoltă în mediu acid. De aceea, gargara cu soluții acide (oțet de mere, zeamă de lămâie) este recomandată în infecțiile ușoare cu acești microbi.

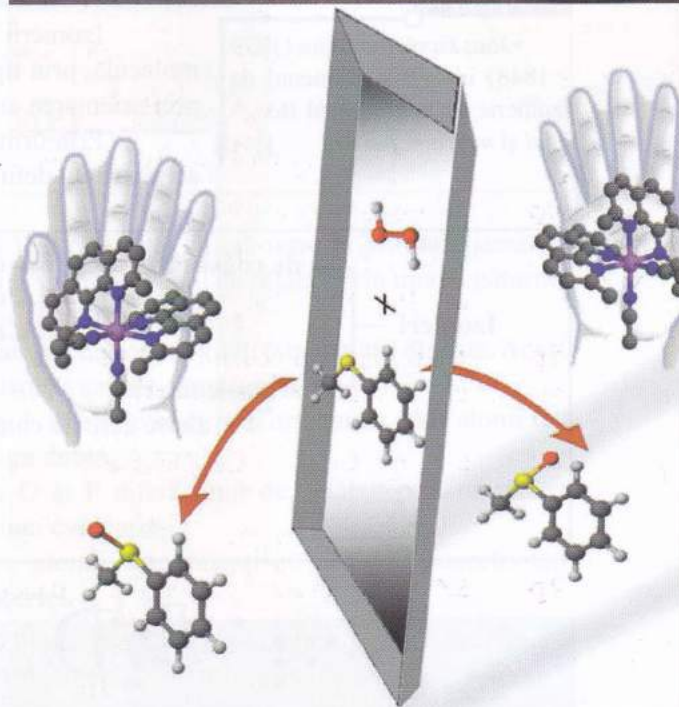
Aflați și alte informații despre importanța caracterului acid sau bazic în lumea vie. Prezentați într-un referat informațiile reținute.

Concluzii

• Alcoolii, fenolii și acizii carboxilici sunt compuși organici cu caracter acid. Pot ceda ca proton (H^+) atomul de hidrogen legat covalent polar de atomul de oxigen.

• Aminele sunt compuși organici cu caracter bazic. Pot fixa un proton (H^+) pe dubletul de electroni neparticipanți la legătura de la atomul de azot.

Izomerie optică



Competențe specifice:

- să clasifice izomerii cu o anumită formulă moleculară după tipurile de izomerie studiate;
- să identifice atomii de carbon asimetrici din molecula unor compuși organici;
- să modeleze structura unor izomeri optici;
- să identifice tipul de stereoizomerie în care se află unii compuși cu aceeași formulă moleculară.



Izomerie optică

○ Generalități

Fenomenul izomeriei este des întâlnit în chimia organică și explică marea diversitate a substanțelor organice.

Definiție

Izomerii sunt substanțe organice cu aceeași formulă moleculară care au structuri chimice diferite și care au, din această cauză, proprietăți fizico - chimice diferite.

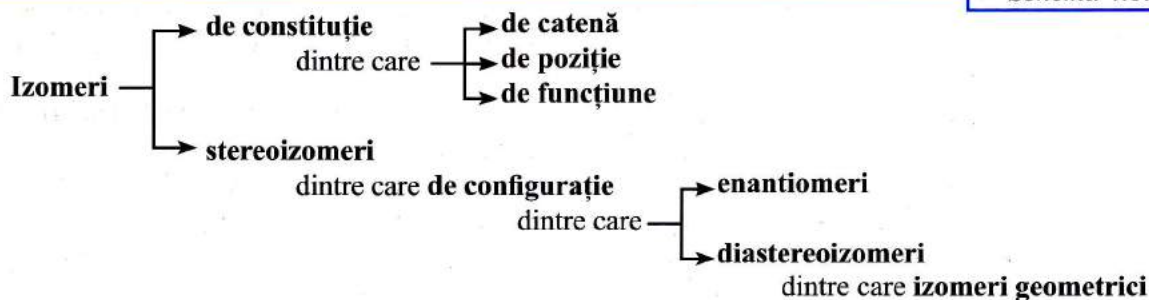
Știați că...

• Jöns Jacob Berzelius (1779 - 1848) introduce termenul de izomerie de la grecescul *isos* = egal și *meros* = parter.

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

Prin urmare, existența izomerilor are mai multe cauze și în funcție de acestea s-au definit mai multe tipuri de izomeri (schema 4.1.)

Schema 4.1.

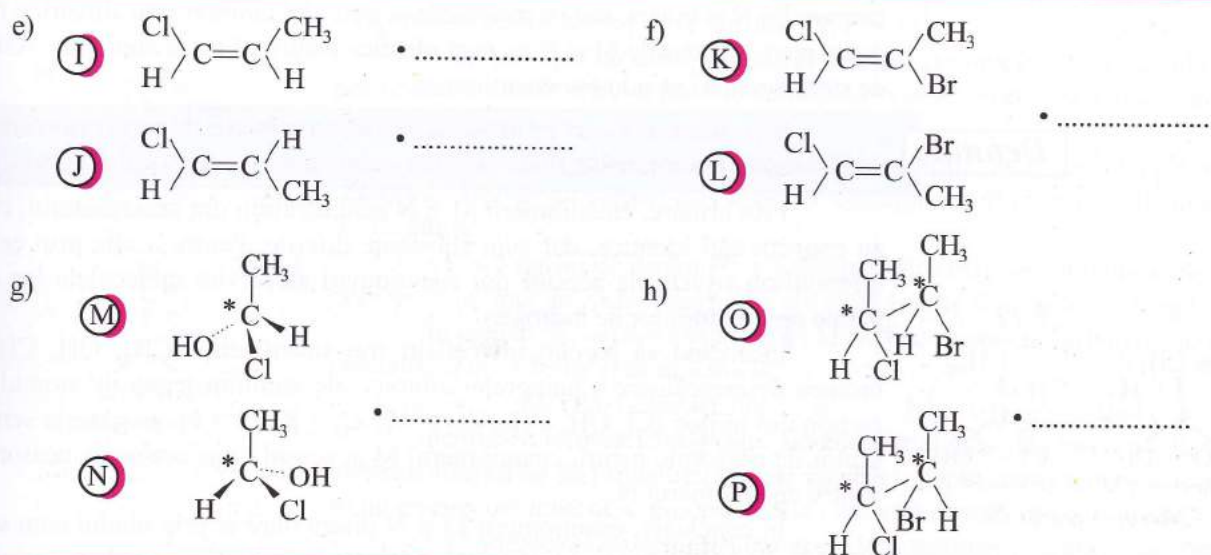


Analizați structura compușilor organici din secvențele cuprinse în schema 4.2. și indicați în dreptul fiecărei perechi de izomeri litera care corespunde aspectului de structură prin care diferă cei doi izomeri. Alegeți dintre următoarele aspecte:

- succesiunea atomilor în moleculă;
 - tipul legăturii covalente (simplă, dublă, triplă) dintre atomi,
 - orientarea atomilor față de planul legăturii π din legătura dublă;
 - orientarea atomilor față de un centru al moleculei.
- În cazurile cunoscute, indicați și tipul de izomerie.

Schema 4.2.

- | | | | | | |
|----|---|------------------------|----|---|--------------------|
| a) | (A) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ | • | b) | (C) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | • |
| | (B) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | • izomeri de | | (D) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | • izomeri de |
| c) | (E) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$ | • | d) | (G) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | • |
| | (F) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=O}$ | • izomeri de funcțiune | | (H) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ | |



Izomerii A și B, C și D sau G și H diferă între ei prin aranjamentul atomilor în moleculă. Izomerii E și F diferă unul de celălalt prin tipul legăturilor covalente carbon - carbon și carbon - oxigen.

În toți acești izomeri, atomii cu conectivități (vecinătăți) diferite. Acești izomeri sunt **izomeri de constituție** sau **de structură**.

Izomerii I și J sau K și L diferă între ei prin orientarea unor atomi față de planul legăturii π din legătura dublă.

Izomerii M și N sau O și P diferă unul de celălalt prin orientarea atomilor față de atomii de carbon evidențiați.

În toți acești izomeri, atomii componenți au aceleași conectivități. Acești izomeri sunt **izomeri sterici**.

Definiție

Izomerii care diferă prin orientarea atomilor față de un plan sau față de un centru al moleculei se numesc izomeri sterici sau stereoizomeri.

Atomii din stereoizomeri au aceleași conectivități.

○ Compuși organici cu un atom de carbon asimetric.

Un caz aparte în constituie izomerii M și N

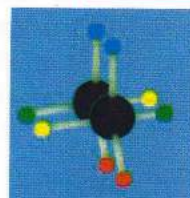
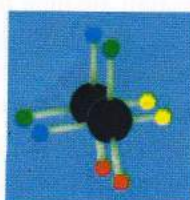
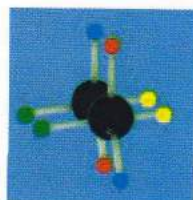
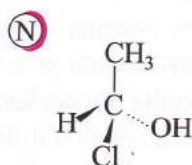
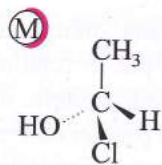


Analizați structurile și modelele cu bile ale izomerilor M și N prezentate în schema 4.3. Confectionați două modele cu tije și cu bile diferit colorate asemănătoare celor din imagine și încercați să le suprapuneți.

Schema 4.3.

Legendă:

- CH₃
- OH
- Cl
- H

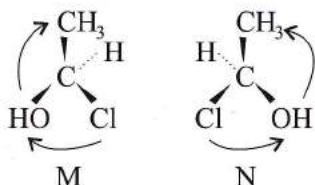


Se observă că structura izomerului M este imaginea în oglindă a izomerului N și invers, sau că structurile acestor doi izomeri sunt simetrice față de un plan. Structurile M și N nu sunt identice pentru că nu se suprapun. Astfel de stereoisomeri se numesc enantiomeri.

Definiție

Stereoizomerii care au un atom de carbon asimetric și care se prezintă ca obiect și imagine în oglindă nesuperpozabile se numesc enantiomeri.

Prin urmare, enantiomerii M și N sunt alcătuiți din aceiași atomi, care au conectivități identice, dar sunt substanțe diferite. Pentru a afla prin ce se diferențiază structurile acestor doi enantiomeri să privim moleculele lor din partea opusă atomilor de hidrogen.

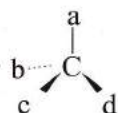


Încercând să parcurgem ceilalți trei substituenți (CH₃, OH, Cl) în ordinea descrescătoare a numerelor atomice ale atomilor legați de atomul de carbon din mijloc (Cl, OH, CH₃, Z_{Cl} = 17, Z_O = 8, Z_C = 6), se găsește sensul acelor de ceasornic pentru enantiomerul M și sensul opus acelor de ceasornic pentru enantiomerul N.

În concluzie, enantiomerii M și N diferă între ei prin modul cum sunt dispuși cei patru substituenți (Cl, OH, CH₃, H) în jurul atomului de carbon din centrul moleculei, care este un atom de carbon asimetric.

Definiție

Un atom de carbon asimetric este un atom de carbon saturat care are toate cele patru valențe satisfăcute cu patru substituenți (atomi sau grupe de atomi) diferiți.



Atomul de carbon asimetric este un centru de chiralitate, iar molecula care conține un atom de carbon asimetric este chirală. Moleculele chirale nu admit un plan sau un centru de simetrie.

Fenomenul chiralității face parte din viața cotidiană.



Priviți-vă mâinile și stabiliți dacă mâna dreaptă și mâna stângă sunt identice. Încercați să le suprapuneți prin mișcări de rotație în același plan. Verificați dacă una este imaginea în oglindă a celeilalte. Încercați să stabiliți prin ce se diferențiază.



Mâna dreaptă este imaginea în oglindă a mâinii stângi și invers.



Mâna stângă și mâna dreaptă nu sunt superpozabile.



Sensul de dispunere al degetelor în jurul palmei stângi.



Sensul de dispunere al degetelor în jurul palmei drepte.

Mâna dreaptă și mâna stângă sunt sisteme asimetrice. Nu sunt superpozabile și se află între ele în relația obiect - imagine în oglindă. Sunt alcătuite din aceleași elemente (degetele: mare, arătător, mijlociu, inelar, mic) dispuse în mod diferit în jurul palmei care este centrul chiral.

Multe alte obiecte sunt asimetrice: o pereche de pantofi, cele două jumătăți ale unei foarfec etc.

Cei doi atomi de carbon asimetrici din enantiomerii M și N au configurații diferite pentru că substituenții sunt dispuși în jurul lor în sensuri diferite. Configurația unui atom de carbon asimetric se stabilește după regula indicată în continuare.

• Se stabilesc prioritățile substituenților în ordinea descrescătoare a numerelor atomice ale atomilor legați de atomul de carbon asimetric.



Obiecte asimetrice

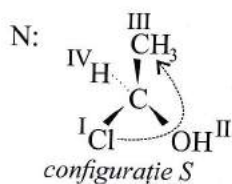
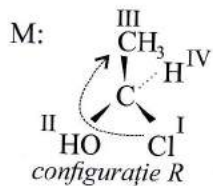
Știați că...

• Izomerii optici au fost descoperiți în anul 1815 și a fost formulată teoria în anul 1874 de bază pe care stă structura tetraedrică a carbonului.

• În anul 1874, J. van't Hoff și J. Le Bel au formulat în același timp teoria celor doi enantiomeri și a teoriei "izomeriei optice".



În exemplul alăturat: Cl (prioritate I, $Z = 17$), OH (prioritate II, $Z = 8$), CH_3 (prioritate III, $Z = 6$), H (prioritate IV, $Z = 1$).



- Se privește modelul structural din poziție opusă substituentului cu prioritatea cea mai mică și se parcurg ceilalți substituenți în ordinea descrescătoare a priorității lor.

- Dacă sensul de dispunere a substituenților este sensul acelor de ceasornic, atomul de carbon asimetric are configurație R (rectus = dreapta, în limba latină).

- Dacă sensul de dispunere a substituenților este sensul opus acelor de ceasornic, atomul de carbon asimetric are configurație S (sinister = stânga).

În concluzie, cei doi enantiomeri M și N au atomii de carbon asimetrici cu configurații diferite și se denumesc:

M: (R)-1-cloroetanol și N: (S)-1-cloroetanol

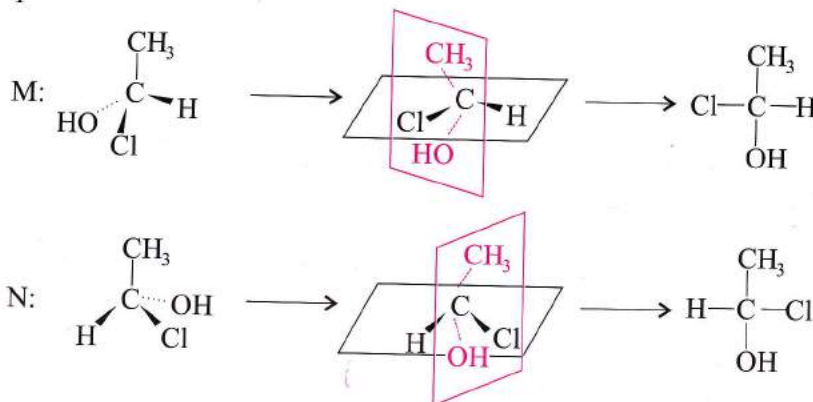
Pentru că formulele de perspectivă sunt mai greu de reprezentant, s-au introdus formulele de proiecție (formule Fischer). Pentru reprezentarea acestor formule se recomandă să se procedeze așa cum este descris în continuare.

- Se orientează modelul structural cu doi substituenți în planul orizontal, îndreptați spre privitor. Ceilalți doi substituenți se vor afla în planul vertical și vor fi orientați în spatele hârtiei.

- Se recomandă să se privească molecula din partea substituentului cu prioritatea cea mai mică.

- Toate legăturile sunt rabatate în planul hârtiei. Astfel, legăturile îndreptate spre privitor se vor trasa lateral, iar legăturile îndreptate în planul opus privitorului se vor trasa vertical.

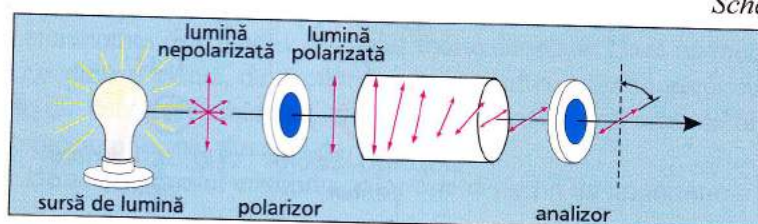
Exemplu:



Doi enantiomeri pereche nu sunt structuri chimice identice și de aceea ei se diferențiază prin unele proprietăți. Au proprietăți fizice și chimice identice, dar rotesc planul luminii polarizate în sensuri diferite cu același unghi și au activități biologice diferite.

Proprietatea unor substanțe de a roti planul luminii polarizate atunci când sunt străbătute de aceasta se numește **activitate optică**. Enantiomerii sunt deci **substanțe optice active**. Se mai numesc și **izomeri optici** sau **antipozii optici**. Experimental, activitatea optică se pune în evidență cu ajutorul unui instrument numit polarimetru, al cărui principiu de funcționare este prezentat în schema 4.4.

Schema 4.4.



Știați că...

- Izomeria optică a fost descoperită de J.B. Biot în 1815 și a fost explicată abia în 1874 de baza concepției despre structura tetraedrică a atomului de carbon.

- În 1874, olandezul Van't Hoff și francezul Le Bel, în același timp și fără să știe unul de celălalt, au pus bazele unei noi teorii "izomeria optică".



Van't Hoff

Definiție

Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta este denumit dextrogir și este notat cu semnul (+).

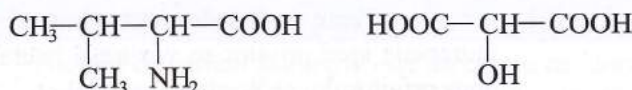
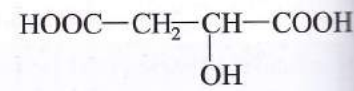
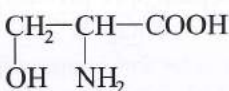
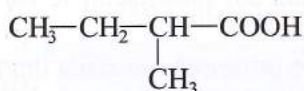
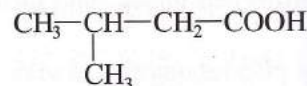
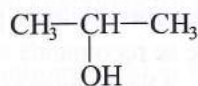
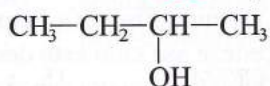
Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre stânga este denumit levogir și este notat cu semnul (-).

Amestecul echimolecular al unei perechi de enantiomeri este lipsit de activitate optică din cauza compensării intermoleculare. Se numește amestec racemic și se notează cu semnul (±).

Nu se poate stabili o relație între configurația atomului de carbon asimetric al unei substanțe optic active și sensul în care aceasta rotește planul luminii polarizate.



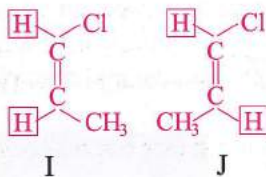
Analizați structura compușilor organici de mai jos și indicați care dintre ei prezintă atomi de carbon asimetrici. Indicați formulele de proiecție ale enantiomerilor.



Compuși organici cu doi atomi de carbon asimetrici

Analizând structurile stereozomerilor I și J sau O și P din schema 4.2., se observă ușor că distanțele dintre atomii nelegați direct între ei diferă de la un izomer la altul. Acești izomeri nu se găsesc unul față de celălalt în relația obiect - imagine în oglindă.

Astfel de izomeri se numesc diastereoizomeri.



Definiție

Stereoizomerii care nu se prezintă ca obiect și imagine în oglindă se numesc diastereoizomeri.

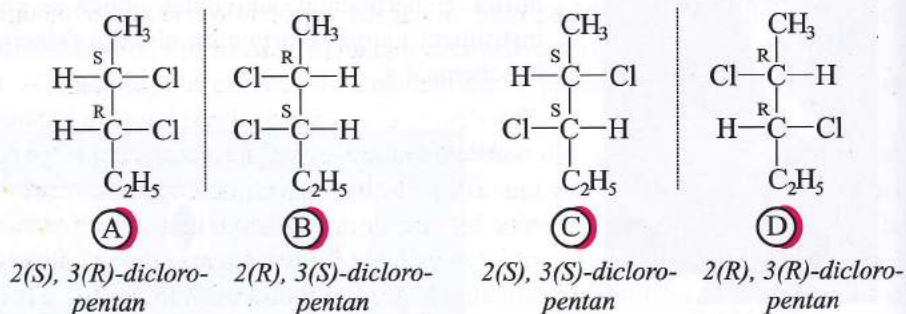
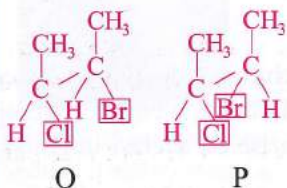
Izomerii geometrici I și J sunt diastereoizomeri. Izomeria geometrică este o componentă a diastereoizomeriei.

Diastereoizomerii O și P au în molecula lor doi atomi de carbon asimetrici și sunt compuși optic activi.

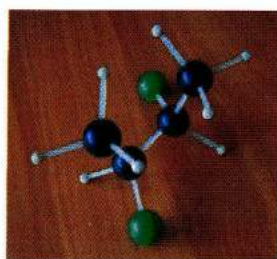
În general, pentru un compus cu n atomi de carbon asimetrici există 2ⁿ enantiomeri sau 2ⁿ/2 perechi de enantiomeri.

Un compus cu 2 atomi de carbon asimetrici va exista sub forma a patru stereozomeri, adică a două perechi de enantiomeri.

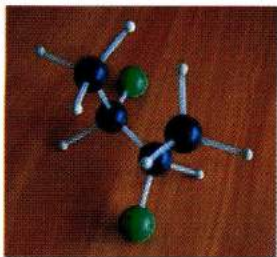
De exemplu, 2,3-dicloropentanul prezintă două perechi de enantiomeri reprezentați prin următoarele formule de proiecție:



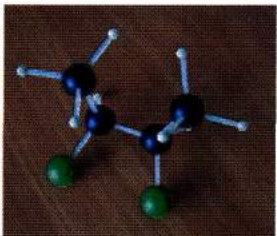
A



B



C



Modelele moleculelor
stereoizomerilor A, B, C

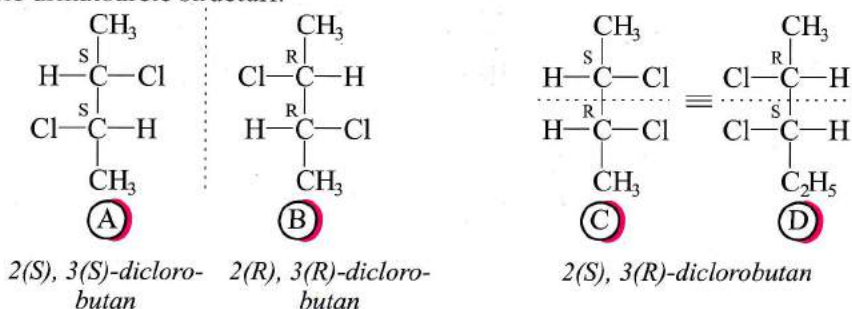
Stereoizomerii A și B sau C și D se află unul față de celălalt în relația obiect - imagine în oglindă și sunt enantiomeri.

Stereoizomerii A și C sau A și D sau B și C sau B și D nu se află în relația obiect - imagine în oglindă și sunt diastereoizomeri.

Compușii cu doi atomi de carbon asimetrici prezintă patru stereoizomeri pentru că fiecare din atomii asimetrici poate avea atât configurație R cât și configurație S. În felul acesta rezultă cei patru stereoizomeri cu configurațiile: SR, RS, SS și RR.

Un caz aparte îl constituie compușii în care atomii de carbon asimetrici au substituenți identici. În acest caz numărul enantiomerilor se reduce.

De exemplu, cei doi atomi de carbon asimetrici din molecula 2,3-diclorobutanului au substituenți identici (CH_3 , H, Cl, $\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$). Se pot scrie următoarele structuri:

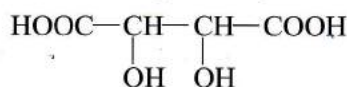


Structurile A și B nu sunt superpozabile și alcătuiesc o pereche de enantiomeri. Structurile C și D sunt superpozabile și reprezintă aceeași substanță. Acest stereoizomer este lipsit de activitate optică și se numește **mezoformă**. Având aceiași substituenți, dar configurații opuse, cei doi atomi de carbon asimetrici vor determina o rotație a planului luminii polarizate în sensuri opuse cu același unghi. Rotațiile se compensează intramolecular și mezoforma este optic inactivă.

De altfel, mezoforma admite un plan de simetrie și este o specie achirală și prin urmare și optic inactivă.



Indicați formulele de proiecție ale enantiomerilor și mezoformei acidului tartric, cu formula plană:



Enantiomerii și diastereoizomerii sunt considerați stereoizomeri de configurație. Transformarea unui conformer în altul presupune desfacerea unor legături și refacerea altora.

În lumea vie, existența enantiomeriei este deosebit de importantă pentru că, în general, proprietățile biologice ale enantiomerilor sunt mult diferite.

În compușii naturali, apare numai unul dintre enantiomeri și numai acesta poate îndeplini funcțiile biologice normale. Celălalt enantiomer nu are această proprietate. De exemplu, o cultură de microbi se dezvoltă pe un substrat format din aminoacizi naturali și moare pe un substrat format din enantiomerii opuși ai aminoacizilor naturali.

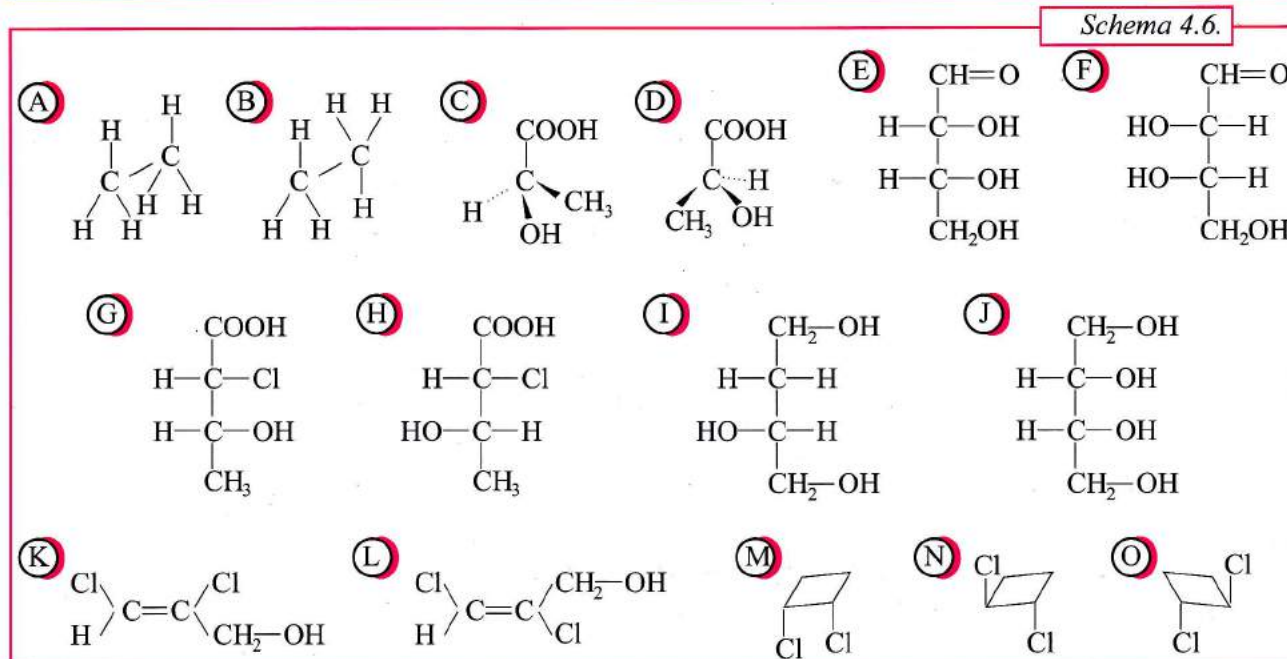
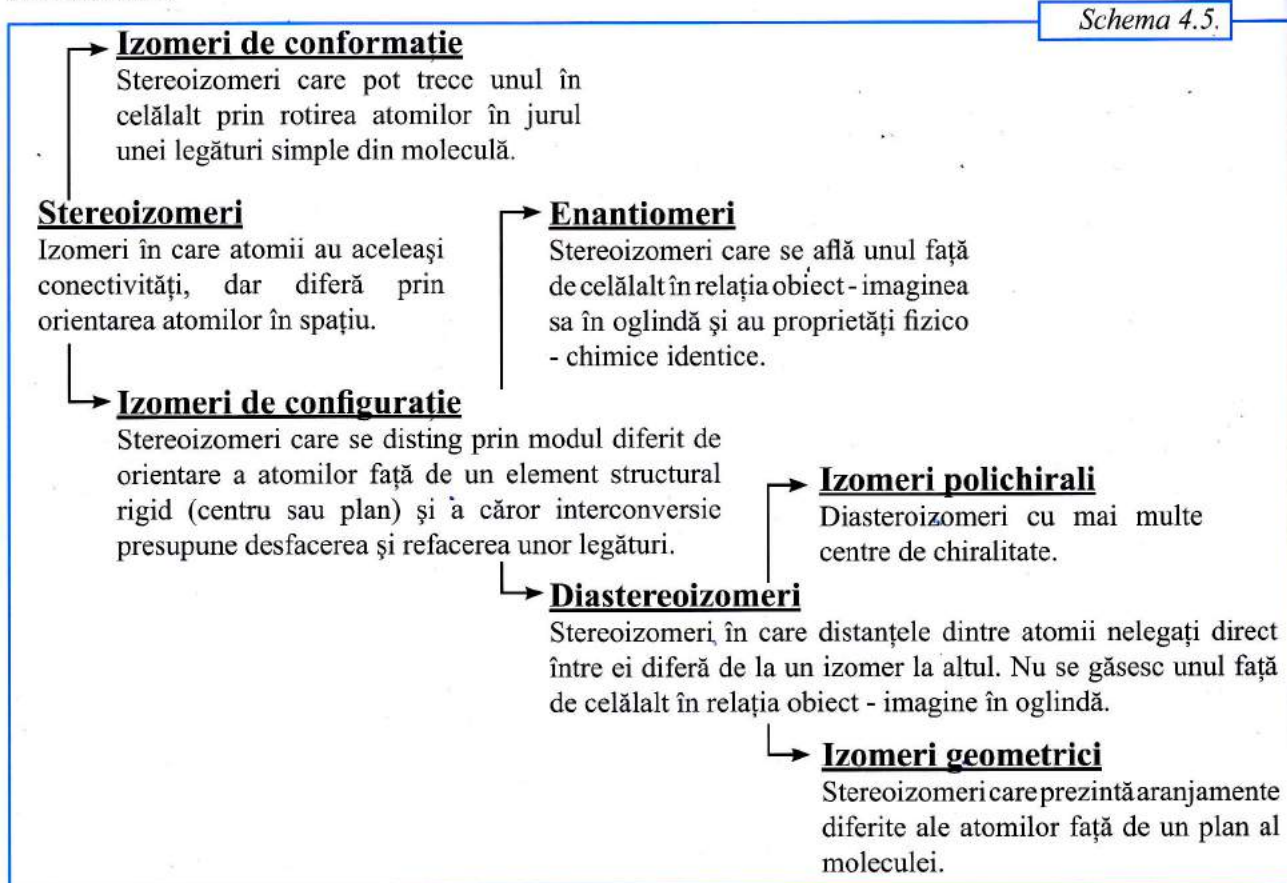
Important este cazul medicamentelor cu structură chirală. Numai unul dintre enantiomeri are acțiunea benefică, dorită asupra organismului, în timp ce celălalt enantiomer este inactiv sau chiar foarte dăunător. Dacă un medicament este extras dintr-o plantă, de exemplu, conține numai enantiomerul cu acțiune benefică, iar dacă este sintetizat în industria farmaceutică este, de obicei, un amestec racemic format din acei doi enantiomeri.

De aceea, studiul enantiomerilor este deosebit de important.

Importanță

Aplicații

1. Analizați clasificarea stereoisomeriei din schema 4.5. și identificați în schema 4.6. diferitele tipuri de stereoisomeri.



2. Analizați structura stereoisomerilor de mai jos și indicați formula structurală a enantiomerului care lipsește.

a)

3. Ide

(A)

4. Sc
un atom de

a)
b)
c)

5. Ur
6,66% H,
structurale

6. Inc
cu un atom

*7. Ma
C₄H₈Cl₂.

a)
b)
c)
d)
e)
f)

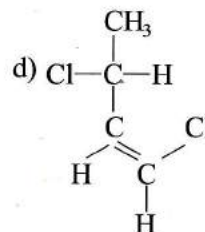
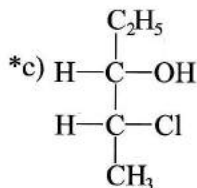
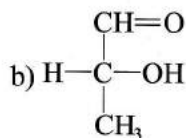
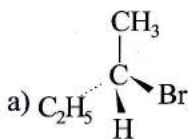
*8. Sc

9. 4,4
acid mono
alcoolului.

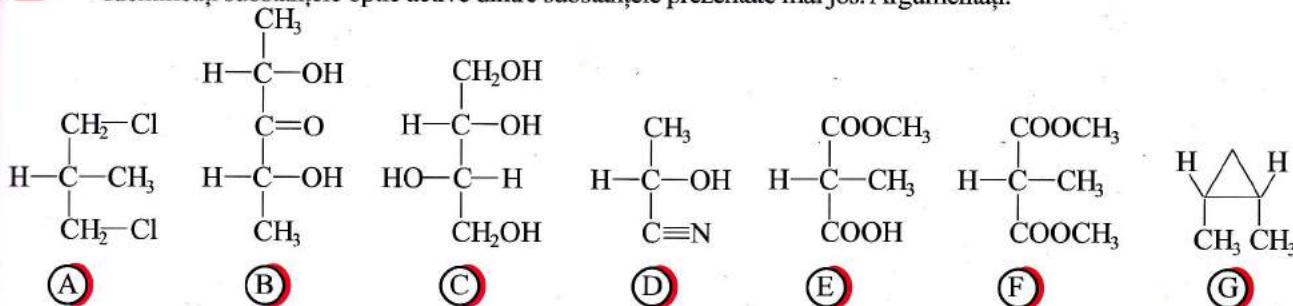
a)
b)

3p 1.1

a)
cuaternar.
b)
izomeri ge



3. Identificați substanțele optic active dintre substanțele prezentate mai jos. Argumentați.



4. Scrieți formulele de proiecție ale enantiomerilor următorilor compuși organici care au în molecula lor un atom de carbon asimetric și cel mai mic număr de atomi de carbon:

- | | |
|---------------------------------|--------------------|
| a) acid monocarboxilic saturat; | d) acetat saturat; |
| b) aldehydă saturată; | e) alcool saturat; |
| c) cetonă saturată; | f) izoalcan. |

5. Un compus organic cu masa moleculară $M = 90$ și compoziția procentuală de masă: 40% C, 6,66% H, 53,33% O reacționează cu NaOH și are activitate optică. Determinați formula moleculară și formulele structurale ale izomerilor care îndeplinesc aceste condiții.

6. Indicați formulele de proiecție ale esterilor proveniți de la cel mai simplu acid monocarboxilic saturat cu un atom de carbon asimetric și de la cel mai simplu alcool saturat cu un atom de carbon asimetric.

*7. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici cu formula moleculară $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$.

- Sunt trei perechi de enantiomeri.
- Patru izomeri au în moleculă câte un atom de carbon asimetric.
- Există o pereche de enantiomeri cu un atom de carbon asimetric în moleculă.
- Există o pereche de enantiomeri cu doi atomi de carbon asimetrici în moleculă.
- Există o singură mezoformă.
- Nici un izomer care are în moleculă atomi de carbon asimetrici nu este optic inactiv.

*8. Scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor 1,3-dicloro-1-butenei.

9. 4,4g alcool monohidroxilic, saturat, primar, optic activ, prin tratarea cu anhidrida provenită de la un acid monocarboxilic saturat, conduce la un ester a cărui masă moleculară este cu 47,72% mai mare decât a alcoolului. Acidul rezultat formează în reacție cu NaHCO_3 1,12 L (c.n.) de CO_2 .

- Stabiliți formulele moleculare și structurale ale alcoolului, anhidridei și esterului.
- Scrieți formulele structurale ale esterilor optic activi izomeri cu esterul de la punctul a).

Test de evaluare

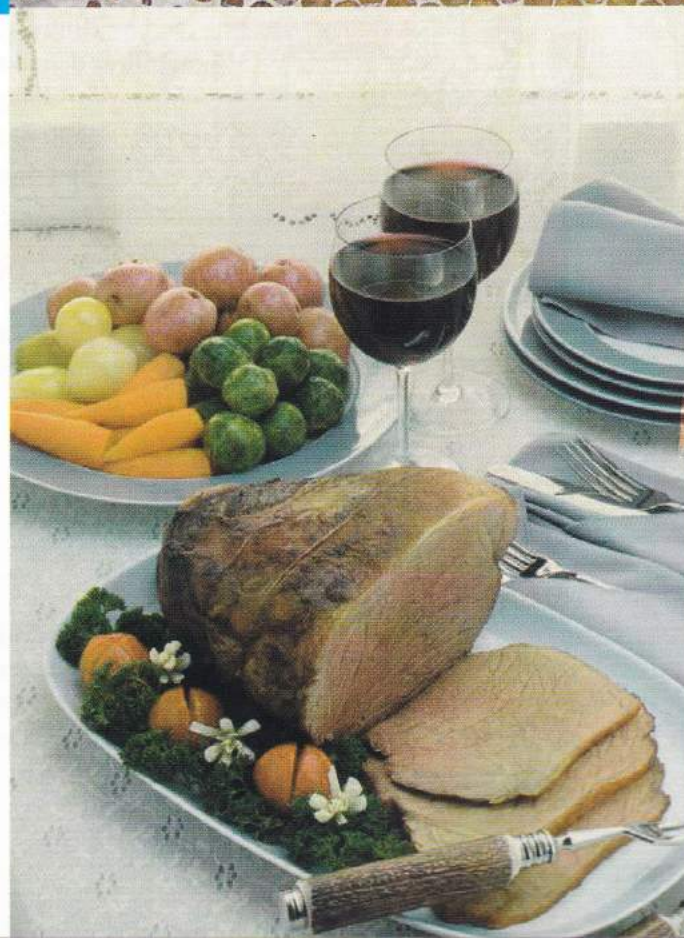
- 3p 1.1.* Alegeți variantele pentru care afirmațiile de mai jos sunt adevărate. Tăiați cuvintele nepotrivite.
- Un atom de carbon legat prin patru legături simple de patru substituenți diferiți este asimetric/cuaternar.
 - Stereoizomerii care se află unul față de celălalt în relația obiect - imagine în oglindă se numesc izomeri geometrici/enantiomeri.

Compuși organici cu importanță biologică

- 5.1. Aminoacizi
- 5.2. Proteine
- 5.3. Monozaharide
- 5.4. Produși de condensare ai monozaharidelor
- 5.5. Acizi nucleici

Competențe specifice:

- să descrii aspectele structurale importante ale compușilor organici cu acțiune biologică;
- să corelezi proprietățile fizice și comportarea chimică a unor compuși cu importanță biologică cu structura lor;
- să verifici experimental unele proprietăți fizice și chimice ale unor compuși organici cu acțiune biologică și să interpretezi rezultatele experimentelor;
- să reprezinți prin ecuații chimice comportarea chimică a unor compuși cu importanță biologică;
- să aplici algoritmi specifici în rezolvarea unor probleme cantitative;
- să corelezi acțiunea biologică și utilizările unor compuși cu importanță biologică cu structura lor.



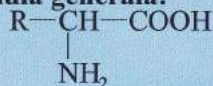
5.1. Aminoacizi

Proteinele, zaharidele și grăsimile sunt componente fundamentale ale celulelor vii, animale și vegetale. Componentii principali ai protoplasmei acestor celule sunt proteinele, compuși naturali macromoleculari obținuți din aminoacizi.

Definiție

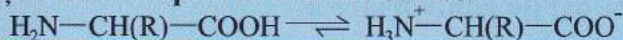
Aminoacizii sunt compuși organici cu funcțiuni mixte care conțin în molecula lor grupa carboxil (—COOH) cu caracter acid și grupa amino (—NH₂) cu caracter bazic, legate de un radical hidrocarbonat.

Aminoacizii au formula generală:



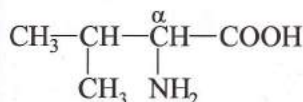
unde: R este un radical organic care poate să fie un rest hidrocarbonat sau poate să conțină și alte grupe funcționale inclusiv grupe carboxil sau amino.

Deoarece grupele —COOH și —NH₂ se neutralizează reciproc, intramolecular, aminoacizii apar ca amfion (H₃N⁺—CH(R)—COO⁻), ion ce conține ambele tipuri de sarcini electrice.

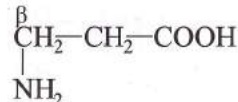


După poziția pe care o ocupă grupa amino față de grupa carboxil, se deosebesc: α, β, γ, δ, ε aminoacizi. Poziția α este poziția vecină grupei carboxil.

Exemple:



α - aminoacid



β - aminoacid

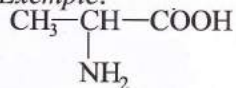
Aminoacizii naturali sunt, cu puține excepții, α - aminoacizi. În compoziția proteinelor intră, în mod constant, circa 20 de α - aminoacizi.

Denumire

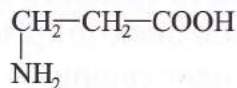
Dintre cele două grupe funcționale, amino și carboxil, prioritară în stabilirea denumirii este grupa carboxil. De aceea, denumirea unui aminoacid se obține prin adăugarea prefixului amino la numele acidului. Se indică și poziția grupei amino în catena acidului.

Sunt însă mult mai utilizate denumirile aminoacizilor preluate din biochimie.

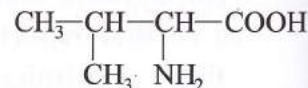
Exemple:



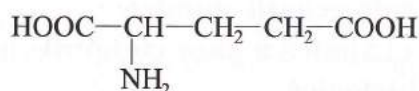
acid 2-aminopropanoic
(alanină)



acid 3-aminopropanoic
(β - alanină)



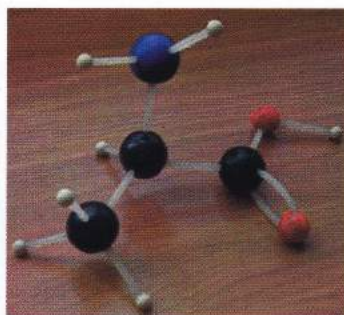
acid 2-amino-3-metilbutanoic
(valină)



acid 2-aminopentandioic
(acid glutamic)

Numărul grupelor amino sau carboxil din molecula unui aminoacid sau prezența altor grupe funcționale sunt criteriile de clasificare a aminoacizilor.

În tabelul 5.1.1 sunt indicate tipul, formula plană, denumirea și denumirea prescurtată pentru unii dintre cei mai răspândiți aminoacizi naturali.



Modelul moleculei de
α-alanină

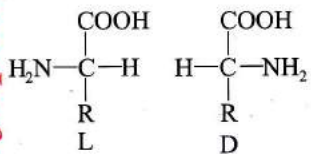


Modelul moleculei de
β-alanină

Tipul a
acizi m mono
acizi m dica
acizi mono
hidroxi
tioan

(A)
(B)

Info plus...



Proprietăți fizice

carbon asimetric din poziția α are configurație S. În formulele de proiecție, grupa amino se află în stânga, iar atomul de hidrogen în dreapta.

S-a convenit ca acești α-aminoacizi să facă parte din seria sterică L, iar enantiomerii lor din seria D. Notațiile L și D nu au nici o legătură cu cuvintele dextrogir și levogir, deoarece nu există nici o legătură între configurația atomului de carbon asimetric și sensul în care este rotit planul luminii polarizate. De exemplu, cisteina naturală este levogiră, iar alanina naturală este dextrogiră, dar ambele fac parte din seria L.

Aminoacizii sunt substanțe cristalizate care se topesc la temperaturi ridicate (peste 250°C) cu descompunere. Aminoacizii sunt solubili în apă și insolubili în solvenți organici. Mulți aminoacizi au gust dulce.



Știind că, aminoacizii în stare solidă și în soluție au structură amfionică ($\text{H}_3\text{N}^+-\text{R}-\text{COO}^-$) ca urmare a schimbului de protoni între grupa carboxil cu caracter acid și grupa amino cu caracter bazic, alegeți variantele care oferă explicații corecte pentru principalele proprietăți fizice ale aminoacizilor.

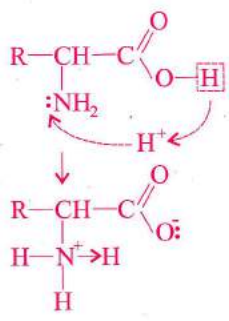
- a) Punctele de topire ale aminoacizilor sunt mult mai ridicate decât cele ale acizilor corespunzători (de exemplu, p.t. acid acetic = +16,6°C și p.t. glicocol = +232°C), deoarece aminoacizii au mase moleculare mai mari.
- b) Punctele de topire ale aminoacizilor sunt foarte ridicate pentru că între sarcinile de semn contrar ale amfionilor se stabilesc atracții electrostatice puternice.
- c) Aminoacizii sunt solubili în apă pentru că între moleculele lor și moleculele apei se stabilesc numai interacțiuni van der Waals de dispersie.
- d) Aminoacizii se dizolvă în apă pentru că între amfionii lor și moleculele polare ale apei se stabilesc atracții electrostatice.

Proprietăți chimice

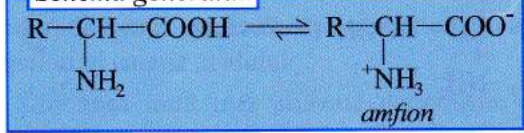
Comportarea chimică a aminoacizilor este determinată de existența în aceeași moleculă a grupelor funcționale carboxil ($-\text{COOH}$) și amino ($-\text{NH}_2$).

Principalele reacții chimice specifice aminoacizilor sunt comentate și exemplificate în continuare.

1. Reacția de ionizare și caracterul amfoter



Schema generală:

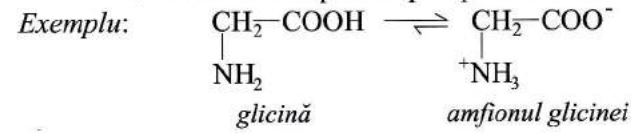


Grupa carboxil ($-\text{COOH}$), cu caracter acid, cedează un proton (H^+) grupei amino ($-\text{NH}_2$), cu caracter bazic. Grupa amino fixează protonul pe dubletul de electroni neparticipanți de la atomul de azot printr-o legătură covalentă coordinativă.

În urma acestui schimb de protoni, grupa carboxil este transformată în ionul carboxilat ($-\text{COO}^-$), iar grupa amino în ionul amoniu substituit ($-\text{N}^+\text{H}_3$).

Ionul format prin ionizarea intramoleculară a unui aminoacid conține ambele tipuri de sarcini și este numit amfion sau formă dipolară.

Echilibrul este deplasat aproape în totalitate spre dreapta.



Efectuați experimentele A și B indicate în fișa de laborator 5.1.3. de la pagina 148.

Info plus

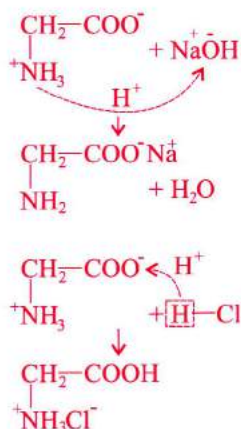
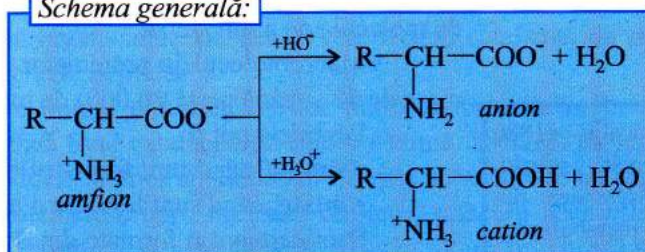
Valoare care anio unui amin concentrație punct izoelectr izoelectr amfionică. aminoacid r în soluție a în soluție l izoelectr. n

pI_{glicocol}
pI_{lisinã}
pI_{acid asp}



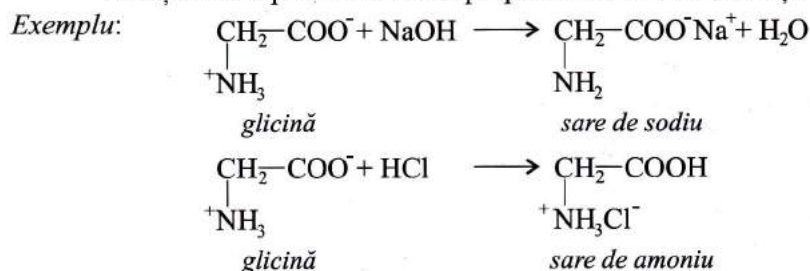
În structura unui amfion se află o grupă cu caracter bazic ($-\text{COO}^-$) și o grupă cu caracter acid ($-\text{N}^+\text{H}_3$). De aceea, aminoacizii pot reacționa atât ca acizi cât și ca baze și au, deci, **caracter amfoter**.

Schema generală:



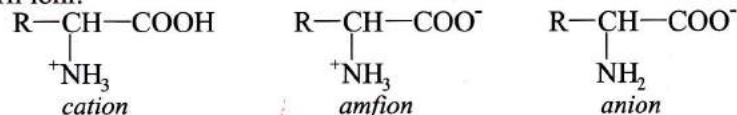
La tratarea soluției apoase a unui aminoacid cu o cantitate mică dintr-un acid tare sau dintr-o bază tare, soluția aminoacidului nu-și modifică semnificativ pH-ul.

Soluțiile care prezintă această proprietate se numesc **soluții tampon**.



În soluții bazice, aminoacizii se află sub formă de anioni, iar în soluții acide sub formă de cationi.

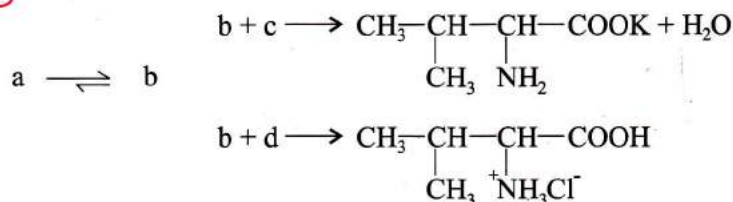
În soluția apoasă a unui aminoacid monoaminomonocarboxilic există următorii ioni:



Forma amfionică se găsește în mare exces, iar moleculele neionizate în concentrație foarte mică.

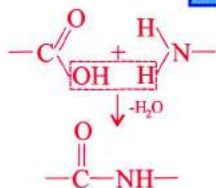
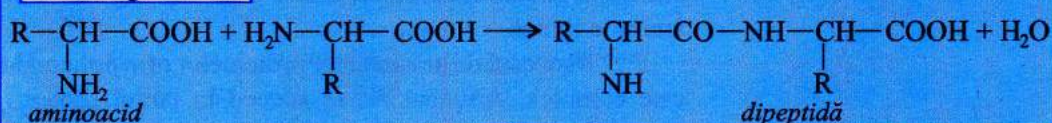


Identificați formele a și b ale aminoacidului și reacții c și d care participă la următoarele reacții:



2. Reacția de condensare și policondensare

Schema generală:



O proprietate importantă a aminoacizilor este aceea de a reacționa intermolecular prin intermediul celor două grupe funcționale din moleculă.

În condensările biochimice, se elimină apă între grupele carboxil ($-\text{COOH}$) dintr-o moleculă și grupa amino ($-\text{NH}_2$) din altă moleculă, rezultând peptide, polipeptide și proteine.

Info plus...

Valoarea pH-ului la care anionul și cationul unui aminoacid au aceeași concentrație se numește punct izoelectric. La punctul izoelectric predomină forma amfionică. La electroliză, un aminoacid migrează spre catod în soluție acidă și spre anod în soluție bazică. La punctul izoelectric migrarea încetează.

pI_{glicocol}	= 6,1
$pI_{\text{lisină}}$	= 9,7
$pI_{\text{acid asparagic}}$	= 3,0

Știați că...

Haralamb Vasiliu (1880 - 1954), chimist român, profesor la Universitatea din Iași, a studiat metabolismul substanțelor proteice, structura proteinelor și a polizaharidelor.



Modelul moleculei de glicil - glicină



Modelul moleculei de glicil - alanină

Acești compuși sunt formați din resturi de aminoacizi naturali uniți între ei prin legături —CO—NH—, numite legături amidice sau peptidice.

Peptidele sunt formate dintr-un număr mic (mai mic de 10) de molecule de aminoacizi, iar polipeptidele sunt formate dintr-un număr mai mare (10 - 50) de molecule de aminoacizi.

Macromoleculele proteinelor sunt formate dintr-un număr mare (mai mare de 50 și până peste 10.000) de molecule de aminoacizi.

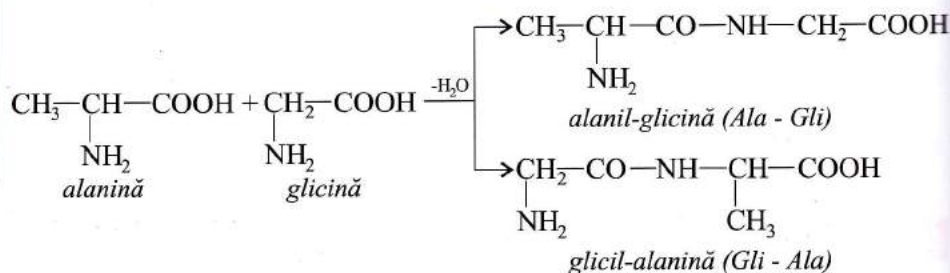
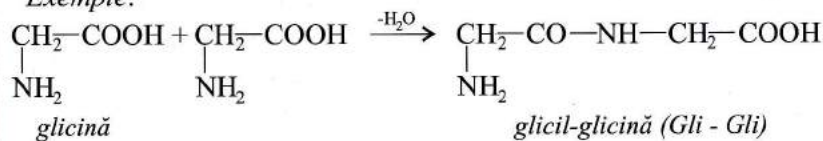
Peptidele pot fi:

- **simple**, când sunt formate dintr-un singur aminoacid;
- **mixte**, când sunt formate din aminoacizi diferiți.

Peptidele pot fi formate din două molecule de aminoacizi (dipeptide), din trei molecule de aminoacizi (tripeptide) etc.

Dacă la reacție participă doi aminoacizi diferiți se obțin, alături de cele două dipeptide simple, și dipeptidele mixte.

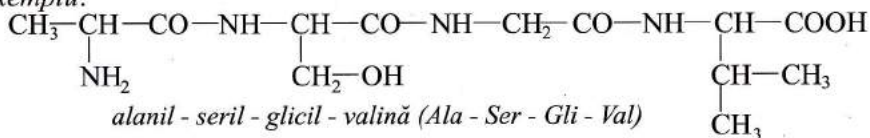
Exemple:



La reprezentarea unei catene polipeptidice, se scrie la stânga catenei aminoacidul cu grupa —NH₂ liberă, numit aminoacid N-terminal, iar la capătul din dreapta al catenei se scrie aminoacidul cu grupa —COOH liberă, numit aminoacid C-terminal.

Denumirea peptidelor se formează din numele acidului C-terminal la care se adaugă, ca prefix, numele radicalilor celorlalți aminoacizi.

Exemplu:



Scrieți formulele dipeptidelor rezultate prin condensarea alaninei cu acidul glutamic.

Peptidele sunt produși de hidroliză parțială a proteinelor și servesc la stabilirea structurii acestora. Ele se găsesc în organismele vii unde îndeplinesc anumite funcții.

Procesul de biosinteză a proteinelor prin policondensarea aminoacizilor este complex. Aminoacizii se succed în lanțul proteic conform informației genetice conținute în ADN.

Sinteza în laborator a unei peptide este complicată, are loc în etape și presupune blocarea grupelor între care nu trebuie să se facă condensarea.

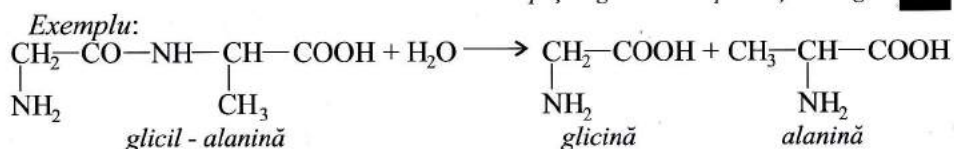
○ Procesul invers condensării aminoacizilor este hidroliza proteinelor și a peptidelor.

Info plus

Aminoacizi: valina, leucina, fenilalanina, metionina, lizina...

1. În a) b) c) d) mixtă).
2. În a) b) c) d) considerate

3. Co a) b)



În organismele vii, aceste reacții sunt catalizate de enzime specifice, numite generic peptidaze.

Importanță

În timpul digestiei, are loc hidroliza proteinelor în etape succesive, fiecare etapă fiind catalizată de câte o enzimă. Producții de hidroliză sunt mai întâi peptidele și apoi aminoacizii. Aceștia sunt folosiți de organism pentru a forma proteinele proprii necesare creșterii, refacerii țesuturilor și sintezei de enzime și hormoni. Aminoacizii în exces introduși prin hrană sau proveniți din metabolismul proteinelor sunt dezaminați. Amoniacul rezultat este eliminat sub formă de uree sau acid uric, iar restul organic este transformat în zaharide sau grăsimi, folosite la producerea energiei.

Info plus...

Aminoacizii esențiali sunt: valina, leucina, izoleucina, fenilalanina, treonina, metionina, lisina și triptofanul.

Organismul uman își poate sintetiza printr-un proces biochimic complex numai o parte din aminoacizii necesari. Acești aminoacizi se numesc neesențiali.

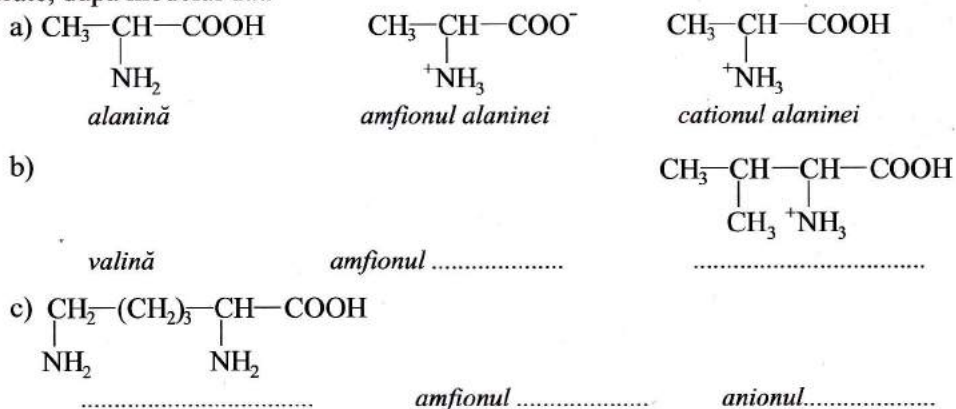
Aminoacizii care nu sunt sintetizați de organismul uman și trebuie procurați din hrană (din proteine vegetale sau animale) se numesc aminoacizi esențiali.



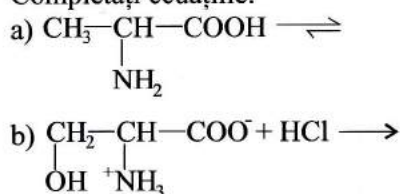
Aplicații

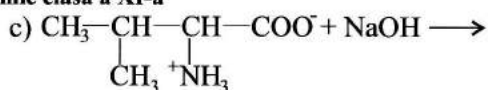
1. Înscriteți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.
- Grupa cu caracter bazic din molecula unui aminoacid este ($-\text{NH}_2/-\text{COOH}$).
 - Aminoacidul natural lipsit de activitate optică este (serina/glicina).
 - Prin condensarea a două molecule ale aceluiași aminoacid se obține o dipeptidă (simplă/mixtă).
 - Macromoleculele proteinelor sunt formate din cel puțin (50/10) unități de aminoacid.

2. În fiecare secvență, completați spațiile libere, după caz, cu formula plană sau denumirea speciei chimice considerate, după modelul dat.



3. Completați ecuațiile:

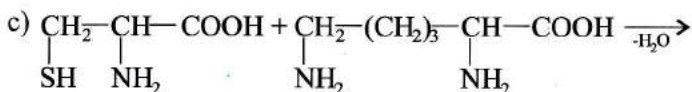
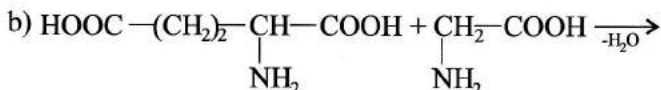
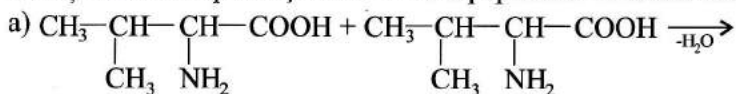




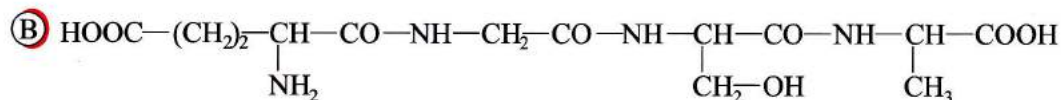
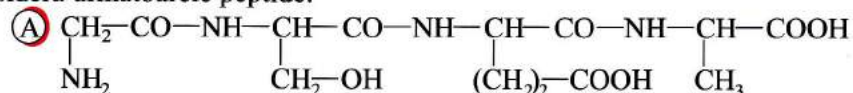
4. Scrieți formulele plane ale peptidelor indicate mai jos și apreciați tipul lor.

- peptida obținută prin condensarea a două molecule de serină;
- peptida cu denumirea: glicil - lizină;
- peptida cu denumirea prescurtată: Ala - Val - Glu.

5. Scrieți formulele plane și denumirile dipeptidelor rezultate din următoarele reacții de condensare:



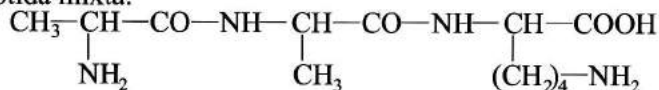
6. Se consideră următoarele peptide:



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la peptidele A și B.

- Ambele sunt tetrapeptide.
- Nu sunt izomere.
- Au același aminoacid C-terminal.
- Nu conțin același număr de grupe peptidice.
- Sunt formate din aminoacizii: glicină, alanină, serină, acid glutamic.
- Un mol din fiecare peptidă poate reacționa cu doi moli de NaOH.
- Conțin același număr de atomi de carbon asimetrici.

7. Se consideră tripeptida mixtă:



- Identificați aminoacizii componenți și scrieți ecuația reacției de hidroliză totală.
- Identificați dipeptidele rezultate prin hidroliză parțială.

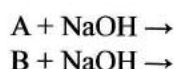
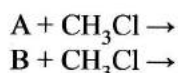
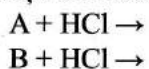
8. Prin hidroliza parțială a unei tetrapeptide A se obțin dipeptidele: Ala - Gli, Ser - Cis și Gli - Ser.

- Scrieți denumirea și formula plană a tetrapeptidei A.
- Identificați aminoacidul N-terminal și aminoacidul C-terminal.

9. Un α -aminoacid monoaminomonocarboxilic A conține 42,66% O.

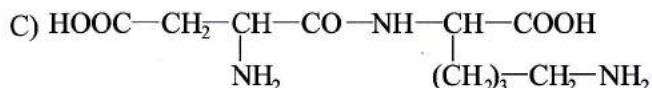
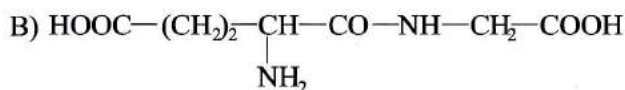
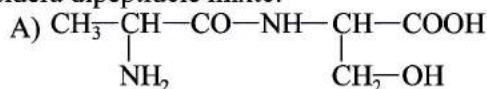
- Identificați aminoacidul A.
- Scrieți formula plană a dipeptidei simple B pe care o formează aminoacidul A.

c) Știind că grupele funcționale din aminoacizi și peptide dau reacțiile specifice lor, scrieți ecuațiile următoarelor reacții chimice.



d) Apreciați dacă dipeptida B este o specie chimică optic activă.

*10. Se consideră dipeptidele mixte:



- Identificați aminoacizii din care provin aceste dipeptide.
- Scrieți formula plană și denumirea dipeptidelor A', B', C' izomere.
- Precizați numărul de stereozomeri posibili pentru fiecare dintre dipeptidele A, B, C.
- Scrieți formulele plane ale compușilor organici a, b, c rezultați din următoarele transformări:

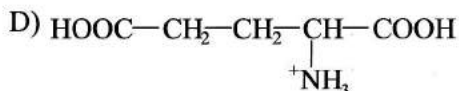
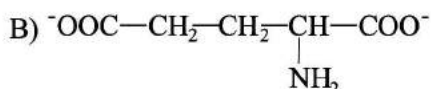
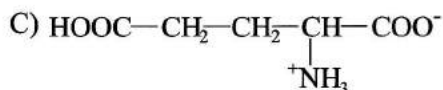
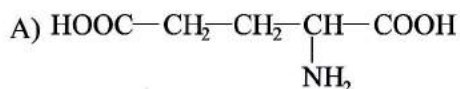


*11. O tripeptidă rezultată prin condensarea a trei aminoacizi diferiți are următoarea compoziție procentuală de masă: 48,98% C; 7,755% H; 26,12% O, 17,14% N și are masa moleculară $M = 245$. Știind că unul dintre aminoacizi formează o dipeptidă cu masa moleculară $M = 160$ și cu raportul de masă al elementelor C : H : O : N = 18:3:12:7, determinați:

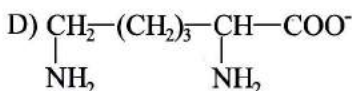
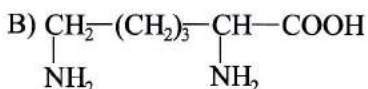
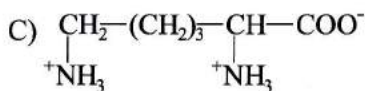
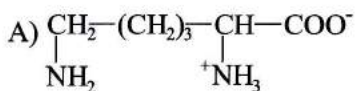
- formula moleculară a tripeptidei;
- formulele plane și denumirile tripeptidelor posibile.

12. Alegeți varianta corectă.

a) În soluție apoasă acidă ($\text{pH} = 1$), acidul glutamic există sub forma:



b) În mediu puternic bazic ($\text{pH} = 13$), lisina există sub forma:



13. Care dintre următoarele tripeptide mixte au același conținut în azot ca și tripeptida simplă alanil - alanil - alanină.

- glicil - alanil - alanină;
- glicil - glicil - valină;
- valil - glicil - valină;
- glicil - glicil - lizină.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Caracterul amfoter al aminoacizilor	<ul style="list-style-type: none"> - soluție apoasă de aminoacid (glicină, alanină etc.) - soluție de HCl 10% - soluție de NaOH 10% - turnesol - hârtie indicatoare de pH - baghete de sticlă - 4 pahare Berzelius 	<p>Turnați câte 10-20 mL de soluție de aminoacid în cele patru pahare Berzelius. În două dintre ele, notate cu 1 și 2, adăugați câteva picături de turnesol și observați culoarea indicatorului. În celelalte două pahare, notate cu 3 și 4, determinați valoarea pH-ului cu ajutorul hârtiei indicatoare de pH. În paharele 1 și 3 adăugați în picătură 2-3 mL de soluție de HCl și amestecați.</p> <p>Observați culoarea turnesolului în paharul 1 și determinați valoarea pH-ului în paharul 3.</p> <p>În paharele 2 și 4 adăugați în picătură 2-3 mL de soluție de NaOH și amestecați.</p> <p>Observați culoarea turnesolului în paharul 2 și determinați valoarea pH-ului în paharul 4.</p>		<p>Culoarea turnesolului:</p> <p>pH-ul soluțiilor:</p> <p>La adăugarea de cantități limitate de acizi sau baze, pH-ul soluțiilor de aminoacizi rămâne practic</p>
B. Identificarea aminoacizilor	<ul style="list-style-type: none"> - soluție apoasă a unui aminoacid sau soluția de albumină hidrolizată - soluție de CuSO_4 - soluție de FeCl_3 - soluție de HCl - eprubete 	<p>Peste 6 mL de soluție de albumină, obținută prin filtrarea amestecului de albuș de ou și apă, adăugați 4 mL de soluție de NaOH de concentrație 40% și încălziți la fierbere 10 minute. Tulburarea care apare la început dispare pe măsură ce albumina hidrolizează.</p> <p>Într-o eprubetă adăugați 2 mL de soluție de aminoacizi și 1 mL de soluție de CuSO_4 și observați colorația apărută. În altă eprubetă adăugați 2 mL de soluție de aminoacizi, 1 mL de soluție de HCl, 1 mL de soluție de FeCl_3 și observați colorația.</p>		<p>Cu soluții ce conțin ionul</p> <p>aminoacizii dau o colorație albastru - violet.</p> <p>Cu soluție acidă de FeCl_3 aminoacizii dau o colorație</p>



Info plus...

- Globina, proteina din hemoglobină, are în proporție de 75% structura secundară α . Structura elicoidală este întreruptă în regiunile unde există resturi de prolină care nu pot adopta un astfel de aranjament.
- Fibroina din mătasea naturală, β -keratina din pene și păr adoptă structura secundară β .

Astfel, unele proteine adoptă un aranjament elicoidal (de spirală) stabilizat de legăturile de hidrogen intramoleculare (figura 5.2.1.). Pentru că α -aminoacizii naturali au configurația L, elicele adoptate de macromoleculele proteice au pasul pe dreapta și sunt numite elice α . Structura de elice α a proteinelor reprezintă structura secundară α .

Cele două grupe peptidice între care se stabilește fiecare legătură de hidrogen se află pe spire diferite ale elicei. Fiecare grupă peptidică este legată prin legături de hidrogen de alte două grupe peptidice.

Structura secundară α se întâlnește frecvent la proteinele globulare.

Alte proteine adoptă o structură pliată (panglică ondulată) ce permite asocierea mai multor macromolecule proteice prin legături de hidrogen intermoleculare (figura 5.2.2.).

Acest aranjament se numește structură secundară β și este adoptat de proteinele fibroase.

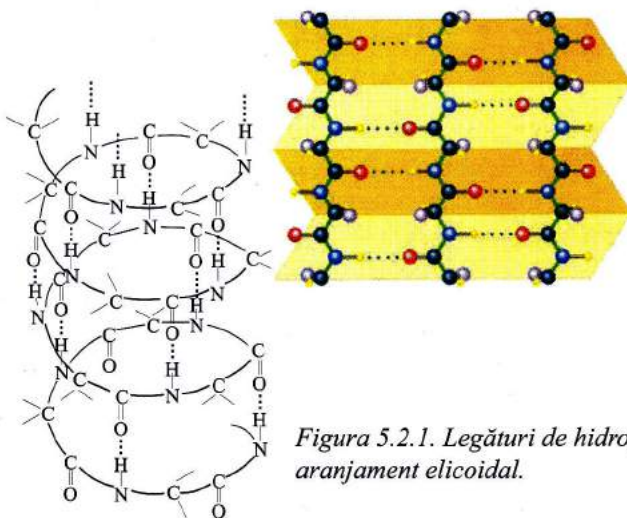
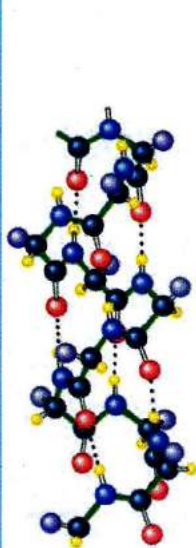
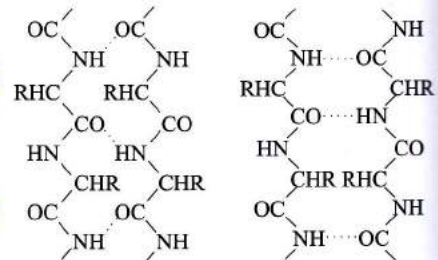


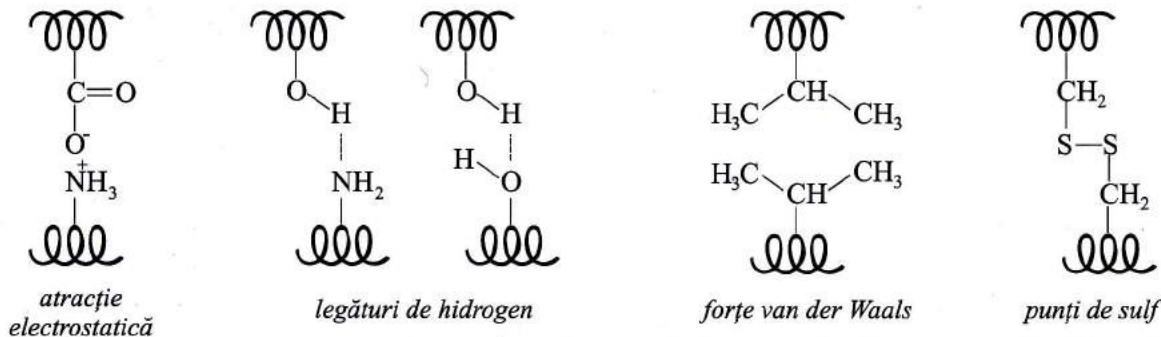
Figura 5.2.1. Legături de hidrogen într-un aranjament elicoidal.

Figura 5.2.2. Asocierea moleculelor proteice prin legături de hidrogen într-un aranjament pliat.



Structura terțiară se referă la plierea, la dispunerea în spațiu a unei macromolecule proteice cu o anumită structură secundară. Acest aranjament spațial este stabilizat de interacțiunile ce se pot realiza între radicalii R legați de atomul de carbon C_{α} (figura 5.2.3.).

Figura 5.2.3. Interacțiuni care stabilizează structura terțiară a proteinelor.



Aceste interacțiuni pot fi: forțe van der Waals între radicalii alchil (din valină etc.), legături ionice între grupele $-\text{NH}_3^+$ și $-\text{COO}^-$ (din acid glutamic, lizină etc.), legături de hidrogen între grupele $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, legături covalente (punți $-\text{S}-\text{S}-$ rezultate din cisteină).

Aceste interacțiuni fixează macromoleculele proteice în anumite forme complicate care sunt esențiale pentru rolul biologic specific fiecărei proteine.

Știați

Proteinele sunt vârfurile pâinii, încă din timpuri antice, în anul 1828, se pune în sucului de digestie de descriere maț (1828) (1831), p...

Info plus

enzima amilază, acidul clorhidric secretat de stomac, catenă polipeptidică de 124 de aminoacizi primară a proteinelor, stabilită în 1929 de S. Stein și S. Stein. O cantitate mică de transformare în o cantitate mare poate să fie mai mare greutate.

De exemplu, structura terțiară a enzimelor are un rol decisiv în activitatea lor catalitică.

Legăturile care stabilizează structura terțiară pot apărea între regiuni ale aceleași macromoleculă sau între macromoleculă diferite.

Structura cuaternară se referă la asocierea mai multor macromoleculă proteice, care au o structură primară, secundară și terțială bine determinată, într-o entitate cu un anumit rol biologic.

Denaturarea proteinelor, provocată de agenții fizici (temperatură ridicată etc.) sau agenții chimici (acizi etc.), constă în modificarea structurii terțiare și cuaternare.

Proprietățile biochimice ale proteinelor sunt determinate de toate aspectele structurale specifice acestor macromoleculă: de tipul și numărul aminoacizilor componenți, de modul în care aceștia se succed în molecula proteinei, de aranjamentele spațiale ale moleculei etc.

Proteinele îndeplinesc anumite funcții în organismele vii. De exemplu, unele proteine sunt enzime, iar altele sunt hormoni.

Știați că...

Procese enzimatică, cum sunt vinificația, dospirea pâinii, au fost cunoscute încă din antichitate. Dar abia în anul 1883 Spallanzani pune în evidență acțiunea sucului gastric în procesele de digestie. Primele enzime descrise au fost: amilaza din malț (1814), amilaza salivară (1831), pepsina (1836).

Info plus...

- Ribonucleaza este enzima care hidrolizează acidul ribonucleic. Este secretată de pancreas. Are o catenă proteică formată din 124 de aminoacizi. Structura primară a ribonucleazei a fost stabilită în anul 1960 de W.H. Stein și S. Moore.

- O enzimă poate să transforme într-un minut o cantitate de substrat care poate să fie de o mie de ori mai mare decât propria sa greutate.

○ Enzime

Enzimele sunt catalizatori ai reacțiilor chimice care au loc în organismele vii. Ele măresc viteza acestor reacții până la nivelul adecvat unei bune desfășurări a funcțiilor vitale.

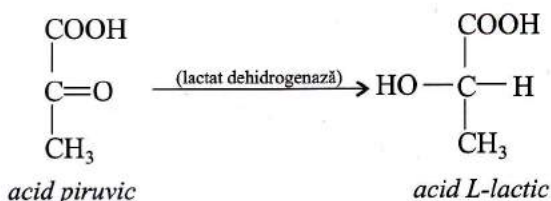
Însușirile generale ale catalizatorilor se regăsesc și la enzime. Astfel, ele sunt necesare în cantități mici, grăbesc atingerea stării de echilibru a reacțiilor biochimice, fără să modifice constantele de echilibru.

Toate enzimele sunt de natură proteică. Unele enzime au structura unitară. Sunt constituite dintr-o singură catenă polipeptidică mai mult sau mai puțin structurată superior. Majoritatea enzimelor au structură binară. Sunt constituite dintr-o parte proteică, numită apoenzimă, și o parte neproteică, numită coenzimă.

Pentru ca o reacție enzimatică să aibă loc, substratul organic de transformat trebuie să se fixeze pe suprafața enzimei într-o regiune bine determinată, care poartă numele de centru activ. Un centru activ este constituit dintr-un număr redus de aminoacizi. Pentru enzimele cu structură binară, există frecvent doi centrii activi. Unul dintre ei este situat pe fragmentul proteic, iar celălalt pe fragmentul coenzimatic.

Enzimele se caracterizează printr-o specificitate deosebită, în sensul că sunt capabile să fixeze pe suprafața lor numai compușii organici cu anumite structuri, chiar numai anumiți izomeri, să determine scindarea numai a anumitor legături și să conducă la formarea numai a anumitor izomeri.

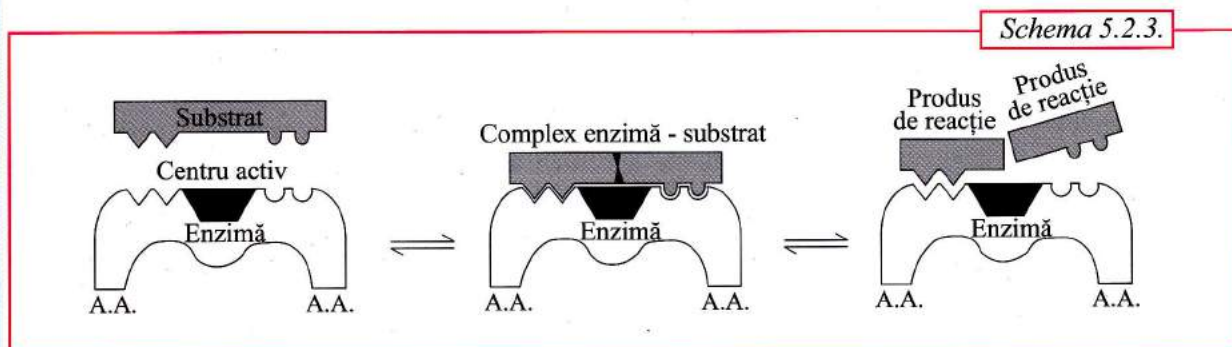
De exemplu, enzima lactat dehidrogenază din organismul mamiferelor controlează reacția de transformare a acidului piruvic în acid lactic cu stereospecificitate absolută, astfel că din reacție rezultă exclusiv acidul L-lactic.



De regulă, coenzima poate cataliza reacțiile unui număr mai mare de substraturi, dar proteina cu care este asociată în enzimă și care este diferită de la o enzimă la alta catalizează reacțiile unui anumit substrat și asigură specificitatea enzimei.

Activitatea catalitică a enzimelor se bazează pe formarea unui complex activat enzimă - substrat, formă în care capacitatea substratului organic de a se transforma pe o cale bine determinată este mult mărită.

În complexul enzimă - substrat, substratul este reținut prin atracții între ioni, legături de hidrogen sau legături covalente slabe. După scindarea moleculei substratului, produșii de reacție sunt îndepărtați imediat de pe suprafața enzimei, iar centrii activi eliberați pot fi angajați într-o nouă reacție (schema 5.2.3.). Acest proces ciclic se desfășoară cu viteză mare.



Reprezentarea schematică a unei reacții enzimaticice

Știați că...

Hidratarea CO_2 la H_2CO_3 este catalizată de anhidraza carbonică (AC). Fiecare moleculă de AC poate cataliza transformarea în H_2CO_3 a 10^5 molecule de CO_2 într-o secundă. Reacția este de 10^7 ori mai rapidă decât reacția necatalizată.

Reacțiile enzimaticice se desfășoară în condiții blânde: temperaturi mici ($30-40^\circ\text{C}$), pH neutru, slab acid sau slab alcalin, presiune obișnuită, diluții mari ale reactanților etc. Datorită structurii lor proteice, enzimele sunt foarte sensibile la variații de temperatură, de pH, de concentrații ale reactanților etc.

Tot datorită structurii proteice, enzimele îmbătrânesc. Într-un organism viu au loc în mod continuu degradarea și biosinteza enzimeilor.

Denumirea enzimelor se termină în sufixul **-ază** și provine din denumirea substratului care reacționează sau a reacției catalizate. De exemplu, maltaza catalizează reacția de hidroliză a maltozei, lipazele catalizează hidroliza triacilglicerolilor, componente de bază ale lipidelor.

Ținând seama de tipul reacțiilor enzimaticice, enzimele cunoscute se împart în șase clase și apoi în subclase (tabelul 5.2.4.).

Tabelul 5.2.4.

Nr. crt.	Clasa	Tipul de reacție catalizată
1.	oxidoreductaze	oxido-reducere
2.	transferaze	reacții în care se transferă anumite grupe
3.	hidrolaze	hidroliză
4.	liaze	reacții în care se scindează legături
5.	izomeraze	izomerizare
6.	ligaze	reacții în care se formează noi legături

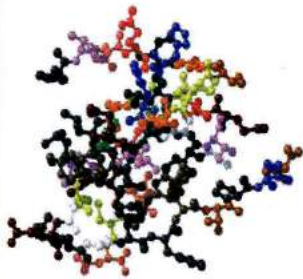
Studiul enzimelor este important pentru explicarea proceselor care au loc în organismele vii, pentru stabilirea structurii produșilor naturali, pentru separarea unor enantiomeri etc. Rezultatele cercetărilor proceselor enzimaticice și-au găsit aplicații în medicină (efectuarea unor analize, diagnosticarea unor boli, corectarea dereglării metabolismului unor compuși etc.), în industria farmaceutică (obținerea aminoacizilor, a vitaminelor, a hormonilor, a antibioticelor etc.), în industria alimentară (fermentarea laptelui, obținerea etanolului din amidon etc.) și în alte domenii.

○ Hormoni

Hormonii sunt compuși organici care exercită o acțiune stimulatorie, reglatoare și integratoare asupra proceselor fiziologice și metabolice din organismele vii.

Știați că...

Insulina a fost descoperită și introdusă în terapie în fiziologul român N. Paulescu în 1926, deși această mare realizare în terapie este atribuită canadienilor Banting, MacLeod și Best.



Modelul insulinei

Hormonul este un mesager care duce informația de la celulele senzori, care percep modificările din mediu, la celulele țintă, care răspund la modificări.

Hormonii sunt secretați direct în sânge de celule specializate și sunt transportați pe cale sangvină sau prin intermediul altor lichide biologice la organele efectoare țintă.

Ei pot fi clasificați după origine și mecanismul lor de acțiune în:

- hormoni neurosecretori sau neurohormoni - sunt produși de celulele nervoase care au și funcții secretoare;
- hormoni glandulari - sunt produși de glandele endocrine;
- hormoni tisulari - sunt secretați de celule specializate neconstituite în glande endocrine.

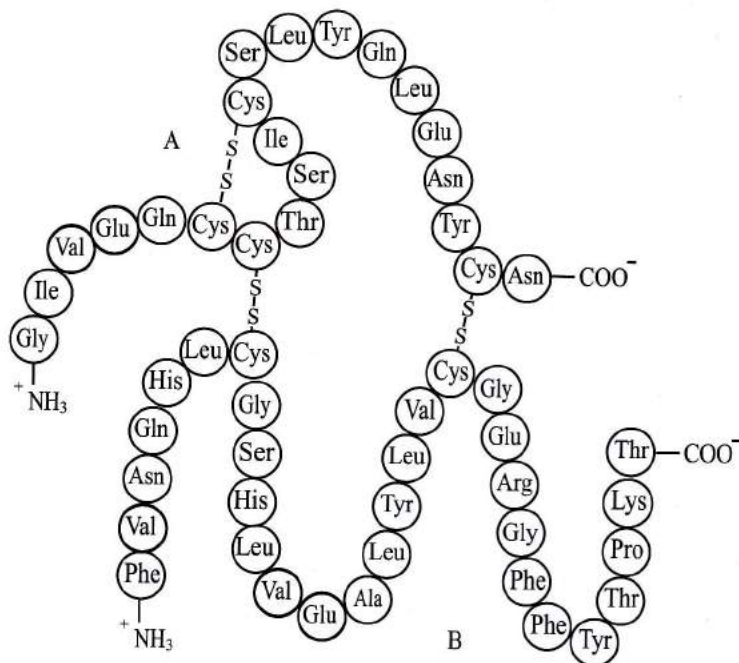
În funcție de structura lor chimică, se clasifică în:

- hormoni cu structură polipeptidică (ex.: insulina);
- hormoni derivați din acizi grași (ex.: prostaglandinele);
- hormoni steroizi (ex.: cortizolul);
- hormoni derivați din aminoacizi (ex.: adrenalina).



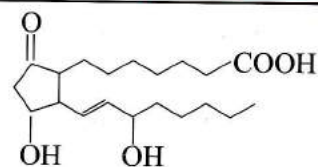
În schema 5.2.5. sunt prezentate, pentru câțiva hormoni, formulele structurale și scurte informații. Analizați aceste date. Indicați aspecte structurale importante din moleculele acestor compuși.

Schema 5.2.5.



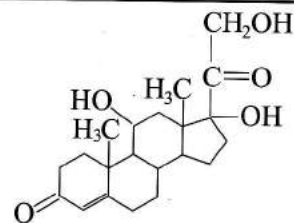
insulină

- Insulina este principalul hormon pancreatic. Ea reglează metabolismul glucidic și indirect influențează și asupra metabolismului altor compuși organici.



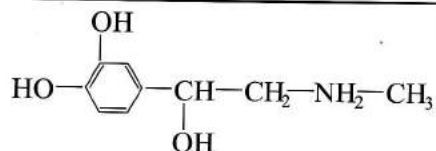
o prostaglandină

- Prostaglandinele derivă din acizii grași cu 20 de atomi de carbon care pot avea în moleculă 3, 4 sau 5 duble legături.



cortizol

- Cortizolul este un hormon secretat de glandele suprarenale.



adrenalină

- Adrenalina este un hormon derivat din tirozină, un aminoacid. Este primul hormon izolat și identificat. Este descoperită în 1901.

Stiați că...

Un rol important în menținerea greutateii corporale normale îl au mai mulți hormoni. De exemplu, hormonul uman de creștere (HGH) lucrează în timpul somnului având un efect de ardere a grăsimilor. Hormonii de stres cum sunt adrenalina și noradrenalina ajută, de asemenea, la arderea grăsimilor.



Obezitatea este datorată dereglărilor hormonale

Pentru ca diferitele funcții ale organismului să se desfășoare normal este necesar ca secreția de hormoni să fie adecvată atât calitativ cât și cantitativ. Reglarea hormonală are loc în cadrul unui sistem organizat ierarhizat, în care, la nivelul cel mai înalt, se află sistemul nervos.

Prin hormonii hipotalamici, sistemul nervos controlează activitatea glandei hipofize, care la rândul ei reglează activitatea glandelor endocrine periferice. Acestea influențează prin secrețiile lor, direct sau indirect, pozitiv sau negativ, reacțiile enzimatică care au loc în interiorul celulelor constitutive ale țesuturilor și organelor.

Pe de altă parte, printr-un feed-back, concentrația produșilor rezultați într-o etapă metabolică poate influența pozitiv sau negativ desfășurarea proceselor la nivelele reglatoare superioare.

Secreția hormonală poate fi perturbată fie în sensul producerii unei cantități prea mici de hormoni în raport cu necesitățile organismului (tulburări de hiposecreție), fie în sensul producerii unor cantități prea mari de hormoni (tulburări de hipersecreție). Tulburările funcționale ale glandelor endocrine reprezintă o problemă complexă de sănătate.

Aplicații

*1. Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sunt adevărate și care sunt false completând cu litera A sau F spațiul liber din fața enunțului.

- a) Într-o macromoleculă proteică unitățile de aminoacid sunt unite între ele prin legături peptidice ($-\text{CO}-\text{NH}-$).
- b) Macromolecula unei proteine este formată din maximum 50 de unități de aminoacizi.
- c) Structura primară a unei proteine se referă numai la numărul de aminoacizi din macromolecula proteinei.
- d) Structura secundară a proteinelor este stabilizată de legăturile de hidrogen realizate între grupele peptidice.
- e) Proteinele globulare au, în special, structuri secundare α .
- f) Aranjamentul de elice α este adoptat, în special, de proteinele fibroase insolubile în apă.
- g) Structura terțiară a proteinelor constă în aranjamentul spațial complicat al macromoleculelor, stabilizat prin interacțiunile ce se pot stabili între radicalii organici legați de atomii de carbon din poziția α din unitățile de aminoacizi.

*2. Asociați fiecărei structuri din coloana A aspectele structurale specifice din coloana B. Indicați prin săgeți aceste corespondențe.

(A)

- structura primară
- structura secundară α
- structura secundară β
- structura terțiară

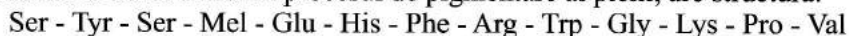
(B)

- succesiunea α -aminoacizilor în macromolecula proteică
- spirală cu pasul spre dreapta
- identitatea și numărul α -aminoacizilor
- asocierea mai multor molecule care au o orientare gen panglică ondulată
- legături de hidrogen între grupe amidice
- multiple interacțiuni de tipul: forțe van der Waals între radicali alchil, legături ionice între grupele $-\text{N}^+\text{H}_3$ și $-\text{COO}^-$, legături de hidrogen între grupele $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, punți de sulf

*3. Analizați structura insulinei din schema 5.2.5. și completați spațiile libere din următoarele afirmații referitoare la insulină.

- Insulina este alcătuită din catene polipeptidice.
- Catena A este constituită din de aminoacizi, iar catena B din de aminoacizi.
- Legătura dintre cele două lanțuri polipeptidice se face prin punți
- Puntea de din catena A închide un inel format din aminoacizi.

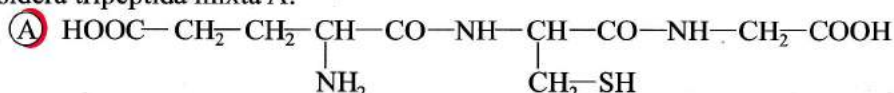
*4. Hormonul numit α -MSH cu rol în procesul de pigmentare al pielii, are structura:



- Scrieți formula plană a amfionului aminoacidului N-terminal.
- Calculați conținutul în carbon, procente de masă, al aminoacidului C-terminal.
- Precizați numărul de grupe peptidice din molecula hormonului.
- Precizați numărul de unități de aminoacid din structura hormonului.
- Precizați numărul de aminoacizi rezultați din hidroliza totală a hormonului.
- Scrieți formula plană a dipeptidului Gly - Lys care se poate forma la hidroliza parțială a hormonului.
- Precizați ce tip de structură reprezintă formula de mai sus.

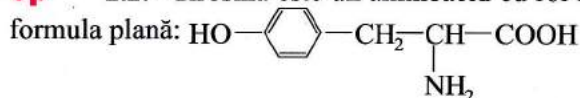
Test de evaluare

4p 1.1.* Se consideră tripeptida mixtă A:



- Scrieți ecuația reacției de hidroliză și identificați aminoacizii componenți.
- Scrieți formula plană a amfionului aminoacidului C-terminal.
- Calculați masa de soluție de NaOH de concentrație 20% care reacționează cu 2 moli de aminoacid N-terminal.
- Scrieți formula plană a unei alte tripeptide izomere cu tripeptida A.
- Scrieți formulele plane și denumirile dipeptidelor care se pot forma prin hidroliza parțială a tripeptidei A.

3p 2.2.* Tirosina este un aminoacid cu rol important în transportul și stocarea iodului în organism și are



- Identificați grupele funcționale din molecula tirosinei.
- Determinați formula moleculară a tirosinei și calculați conținutul în oxigen, exprimat în procente de masă.
- Scrieți ecuațiile următoarelor reacții:



2p 3.3.* Scrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

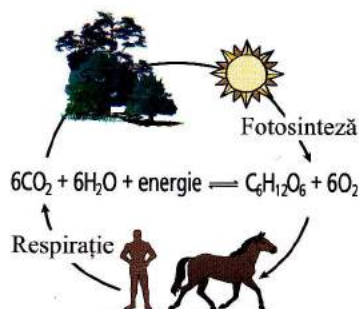
- În macromolecula unei proteine, unitățile de aminoacid sunt unite prin legături (de hidrogen/peptidice).
- În stare solidă, aminoacizii se află în formă (amfionică/neionică) și au punctele de topire (ridicate/joase).
- Între amfionii aminoacizilor și moleculele polare ale apei se stabilesc (atracții electrostatice/legături peptidice).
- Identitatea aminoacizilor și succesiunea lor în macromolecula unei proteine reprezintă structura (primară/secundară).
- Structura secundară a unei proteine este stabilizată de (legăturile de hidrogen stabilite între grupele peptidice/punțile de sulf).
- Aranjamentul de elice α este adoptat, în special, de proteinele (fibroase/globulare).

Notă: 1 punct din oficiu

5.3. Monozaharide

Info plus...

Din procesul de fotosinteză se eliberează oxigenul necesar arderilor din organismele vii (respirației), iar în urma acestor arderi se eliberează dioxidul de carbon necesar în procesul de fotosinteză și se restabilește echilibrul natural.

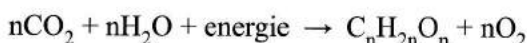


○ Generalități

O clasă importantă de substanțe care intră în compoziția oricărei celule vii sunt zaharidele numite și glucide sau hidrați de carbon.

Zaharidele sunt componente esențiale ale hranei alături de grăsimi, proteine, vitamine și unele săruri minerale. Organismele vii utilizează zaharidele în special pentru obținerea energiei necesare proceselor vitale. Ele își fac rezerve de substanță energetică sub formă de polizaharide (glicogenul în regnul animal și amidonul în regnul vegetal), la care apelează la nevoie.

Procesele de sinteză a zaharidelor și de oxidare a lor cu eliberare de energie, care au loc în organismele vii, sunt deosebit de complexe. Simplificând, se poate spune că zaharidele sunt sintetizate de plante din dioxid de carbon și apă, în procesul de fotosinteză, folosind energia furnizată de lumina solară prin intermediul clorofilei:



și sunt degradate oxidativ la dioxid de carbon și apă, cu eliberare de energie, în organismele animalelor:



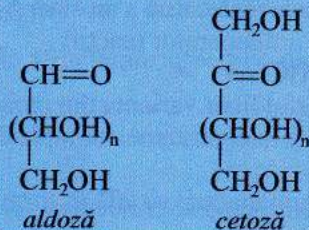
O parte din energia eliberată este transformată în căldură, iar altă parte este înmagazinată în legăturile din moleculele de ATD (acid adenosintrifosforic) și servește la sintezele din organism.

În funcție de capacitatea lor de a hidroliza, zaharidele se clasifică în:

- **monozaharide**, care sunt zaharide simple ce nu hidrolizează;
- **oligozaharide**, constituite din 2-10 resturi de monozaharide unite prin punți eterice (C—O—C) și care eliberează prin hidroliză monozaharidele constituente;
- **polizaharide**, constituite dintr-un număr mare de resturi de monozaharide unite prin punți eterice în lanțuri lungi liniare sau ramificate și care eliberează prin hidroliză monozaharidele constituente.

○ Monozaharidele

Din punct de vedere chimic, monozaharidele sunt polihidroxialdehide, numite aldoze, sau polihidroxicetone, numite cetoze, cu formulele generale:



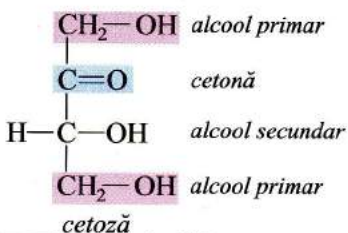
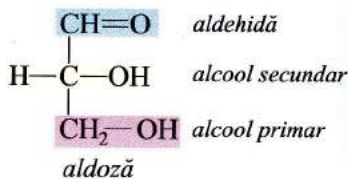
Molecula unei monozaharide este formată dintr-o grupă carbonil de tip aldehydă sau cetonă, una sau două grupe alcool primar și una sau mai multe grupe alcool secundar.

În denumirea monozaharidelor apare sufixul caracteristic **-oză**.

În funcție de numărul atomilor de carbon din moleculă, monozaharidele se numesc **tetroze**, **pentoze**, **hexoze** etc.

De exemplu, D-glucoza este o aldohexoză pentru că are în moleculă șase atomi de carbon și grupa carbonil de tip aldehydă, iar D-fructoza este o

Definiție



Info plus...

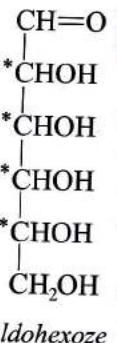
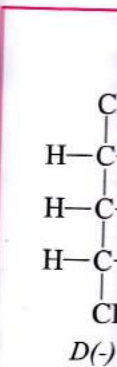
• În trioze libere cu acidul important, transformă zaharidelor

• Tetroză naturală.

• Pentoză importantă sunt: D-riboza, D-xiloza, D-galactoză

• Imunitate de vedere sedoheptul

• Imunitate de vedere sedoheptul



Info plus...

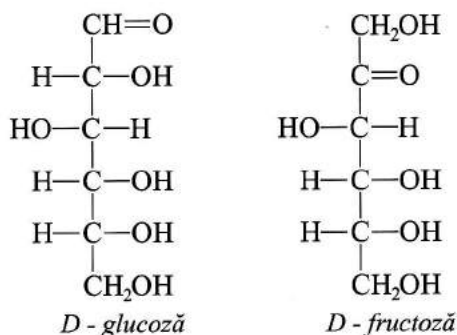
• În natură nu se găsesc trioze libere, dar esterii lor cu acidul fosforic au un rol important, ca intermediar, în transformările biochimice ale zaharidelor.

• Tetrozele nu se găsesc în natură.

• Pentozele și hexozele cu importanță biologică deosebită sunt: D-riboza, D-ribuloza, D-xiloza, D-glucoza, D-fructoza, D-galactoza, D-manoza.

• Importantă din punct de vedere biologic este și D-sedoheptuloza, o cetoheptoză.

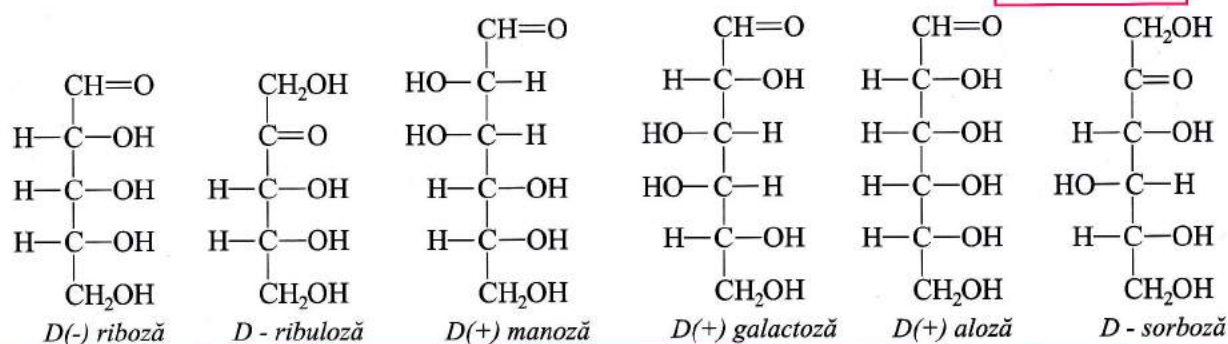
cetohexoză pentru că are în molecula sa șase atomi de carbon și grupa carbonil de tip cetonă.



Unele pentoze și hexoze apar în natură, libere sau în combinații, în cantități mari și de aceea sunt și cele mai importante.

În schema 5.3.1. sunt indicate formulele de proiecție (formule Fischer) și denumirile unor monozaharide.

Schema 5.3.1.



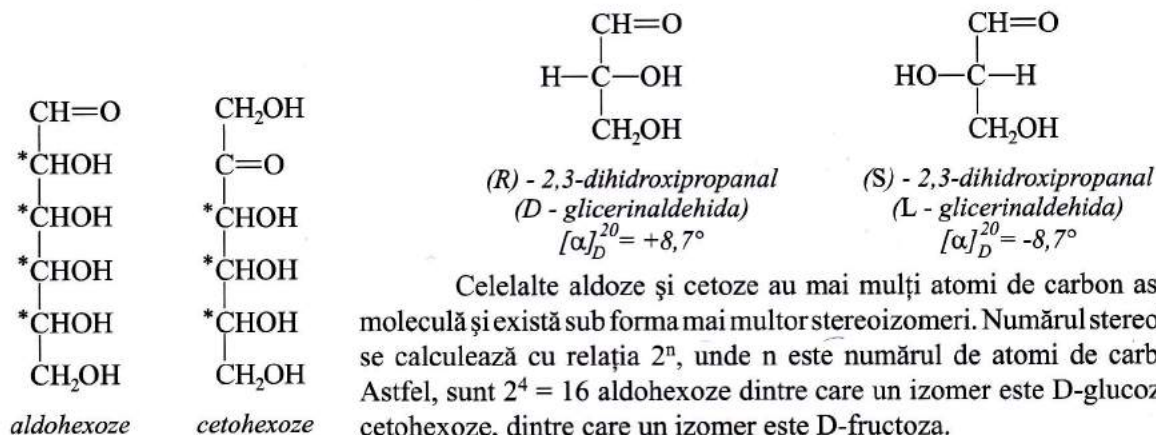
Notă: Denumirile și formulele acestor monozaharide nu trebuie să fie memorate. Pentru rezolvarea aplicațiilor se consultă această schemă.

Pentru zaharide, se folosesc în mod frecvent denumirile din biochimie care sunt inspirate, în general, din numele produșilor din natură din care au fost izolate inițial.

Aldozele și cetozele cu același număr de atomi de carbon în moleculă au aceeași formulă moleculară și sunt izomere. Prin urmare, D-glucoza și D-fructoza sunt monozaharide izomere.

Monozaharidele au în molecula lor unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici și sunt optic active.

Cea mai simplă monozaharidă, glicerinaldehida, are un atom de carbon asimetric și există sub forma a doi enantiomeri cu configurațiile:

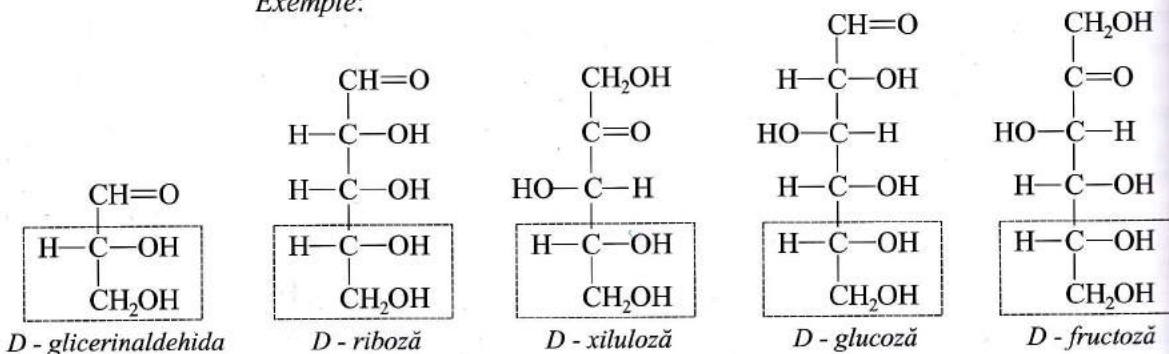


Celelalte aldoze și cetoze au mai mulți atomi de carbon asimetrici în moleculă și există sub forma mai multor stereoisomeri. Numărul stereoisomerilor se calculează cu relația 2^n , unde n este numărul de atomi de carbon chirali. Astfel, sunt $2^4 = 16$ aldohexoze dintre care un izomer este D-glucoza și $2^3 = 8$ cetohexoze, dintre care un izomer este D-fructoza.

În funcție de configurația atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de grupa carbonil (atomul de carbon vecin cu grupa $-\text{CH}_2\text{OH}$ cu indicele de poziție cel mai mare) monozaharidele au fost încadrate în două serii notate cu D și L.

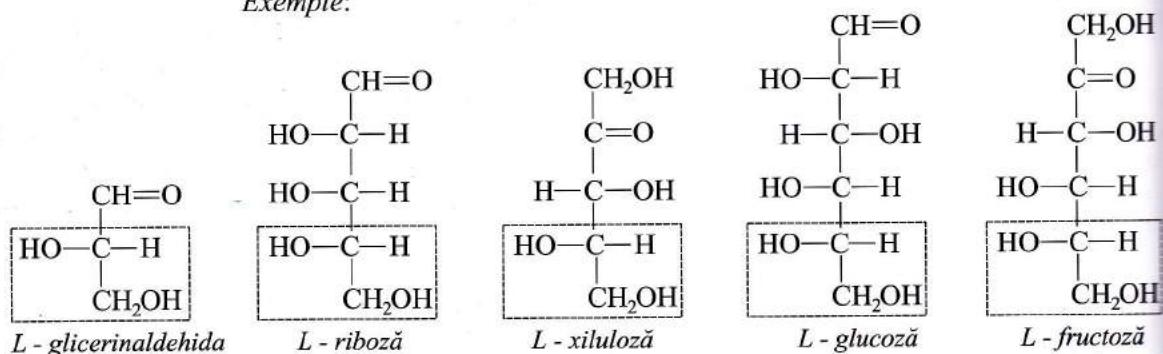
În seria D au fost cuprinse monozaharidele care au la acest atom de carbon chiral o configurație identică cu a D-glicerinaldehidei.

Exemple:



În seria L au fost cuprinse monozaharidele care au la atomul de carbon mai sus menționat o configurație identică cu a L-glicerinaldehidei.

Exemple:



Fiecare termen din seria L este enantiomerul corespunzător al unui termen din seria D.

De exemplu, L-fructoza și L-glucoza, monozaharide care nu se găsesc în natură, sunt enantiomerii D-fructozei și, respectiv, D-glucozei care sunt mult răspândite.

Notațiile D sau L nu au nici o legătură cu cuvintele dextrogir și levogir, care indică sensul de rotație al planului luminii polarizate. De exemplu, D-fructoza este levogiră ($[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$), iar D-glucoza este dextrogiră ($[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$).

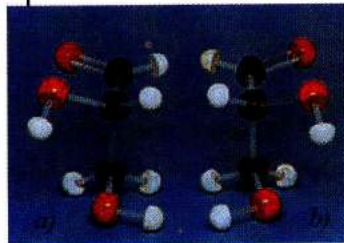
Stereoizomerii cu aceeași formulă moleculară și același număr de atomi de carbon asimetrici, care nu sunt enantiomeri, sunt între ei diastereoizomeri. De exemplu, D-glucoza și D-galactoza sunt diastereoizomeri. Marea majoritate a monozaharidelor naturale fac parte din seria D.

Triozele și tetrozele au structură aciclică. Toate monozaharidele cu 5, 6 și mai mulți atomi de carbon adoptă o formă ciclică prin adăugarea unei grupe hidroxil la grupa carbonil. Se formează heterocatenice ciclice cu 5 sau 6 atomi. Formele ciclice sunt mai stabile decât formele aciclice.

Aceste structuri ciclice sunt în concordanță cu unele proprietăți ale monozaharidelor constatate experimental, cum ar fi reactivitatea mărită a unei grupe hidroxil comparativ cu a celorlalte grupe hidroxil din moleculă și lipsa reactivității monozaharidelor față de unii reactivi specifici alchidelor și cetonelor.

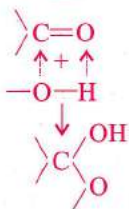
Studiul proprietăților glucozei arată că glucoza adoptă o structură ciclică rezultată printr-o adăugare intramoleculară.

Info plus...

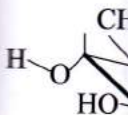


Modelele moleculelor de L-glicerinaldehidă (a) și D-glicerinaldehidă (b).

Structură



Modelul m...



Configura
α-D-g

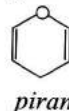
Știați că...

În 1925, Haworth (18 englez, a de piranozică primit prem chimie în 19



Info plus.

Piranul la care de ciclurilor mor heterocatenice c de oxigen.

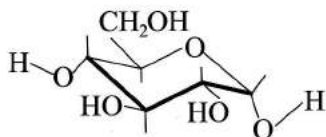
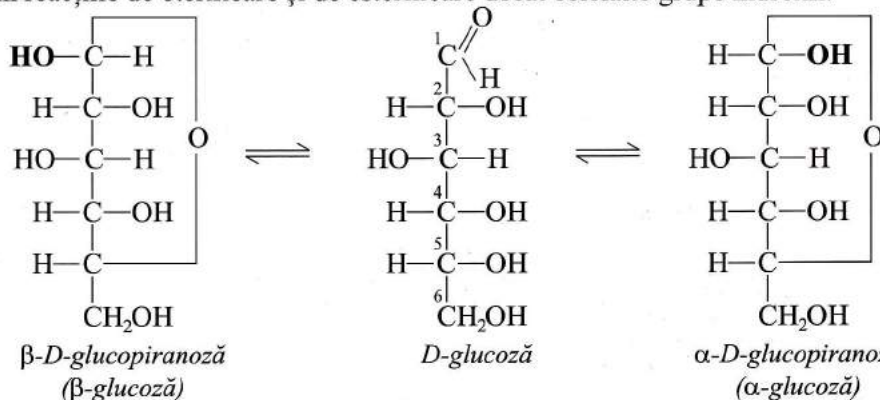


piran

Se formează astfel o heterocatenă ciclică cu 6 atomi, dintre care unul este oxigenul, numit ciclu piranozic. În urma ciclizării apare o grupă hidroxil, numită **hidroxil glicozidic** (indicată prin caractere îngroșate în formulele de mai jos), care prezintă o reactivitate deosebită. De exemplu, este mai reactivă în reacțiile de eterificare și de esterificare decât celelalte grupe hidroxil.



Modelul moleculei de glucoză

Configurația moleculei de α -D-glucoză

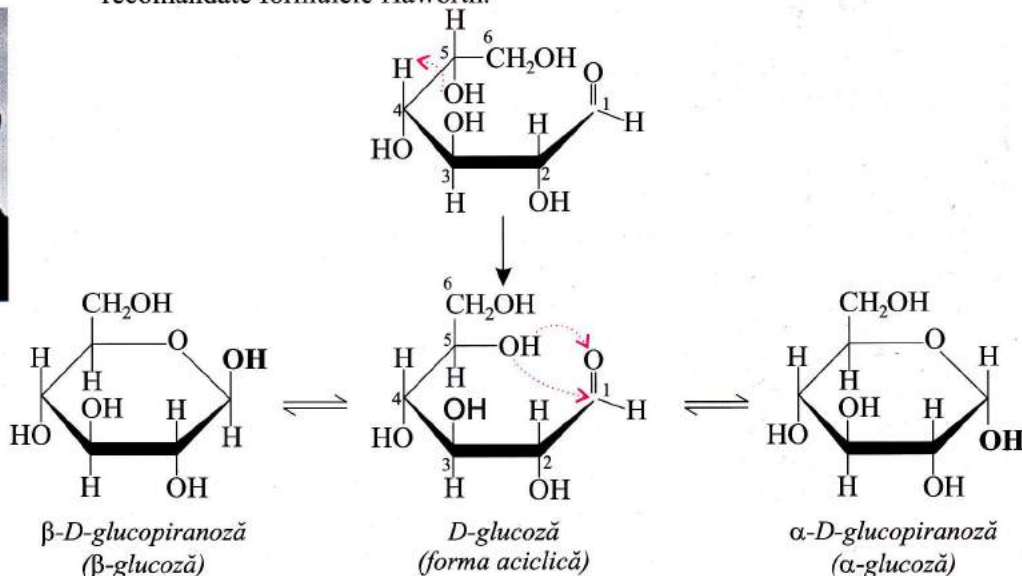
La închiderea ciclului, hidroxilul glicozidic poate fi orientat, în raport cu hidroxilul din poziția 4 sau cu cel din poziția 2, de aceeași parte a catenei, în stereoisomerul α -glucoză, sau de cealaltă parte a catenei, în stereoisomerul β -glucoză. α -glucoza și β -glucoza sunt doi stereoisomeri care pot trece unul în celălalt prin intermediul formei aciclice și se numesc **anomeri**.

La închiderea ciclului, atomul de carbon din grupa carbonil devine asimetric.

Pentru reprezentarea structurilor ciclice ale monozaharidelor sunt recomandate formulele Haworth.

Știați că...

În 1925, Sir Walter Norman Haworth (1883 - 1950), chimist englez, a descoperit structura piranozică a zaharidelor. A primit premiul Nobel pentru chimie în 1937.



În aceste formule, catena ciclică este reprezentată printr-un hexagon orientat perpendicular pe planul foii, cu atomul de oxigen în poziție opusă privitorului. Celelalte două valențe ale fiecărui atom de carbon sunt orientate perpendicular pe acest plan, de o parte și de alta a lui. În aceste formule, hidroxilul glicozidic și hidroxilul din poziția 4 sau din poziția 2 se află de aceeași parte a planului ciclului în α -glucoză și de o parte și de alta a lui în β -glucoză.

La scrierea formulelor Haworth se ține seama ca substituenții atomilor de carbon care se află în formula Fischer de aceeași parte a catenei (spre dreapta) să fie dispuși în formula Haworth de aceeași parte a planului (în partea de jos), cu excepția substituenților atomului de carbon din poziția 5 a căror poziție este inversată.

Info plus...

Piranul și furanul, de la care derivă denumirile ciclurilor monozaharidelor, au heterocatenă ciclică cu un atom de oxigen.



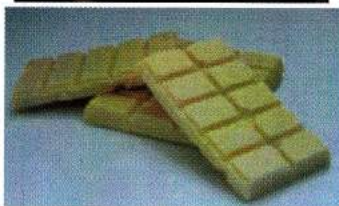
piran



furan

Info plus...

Inițial, soluția de α -glucoză are rotația specifică $+112^\circ$, iar soluția de β -glucoză $+19^\circ$. După atingerea echilibrului, rotația specifică a soluției este $+52,5^\circ$.

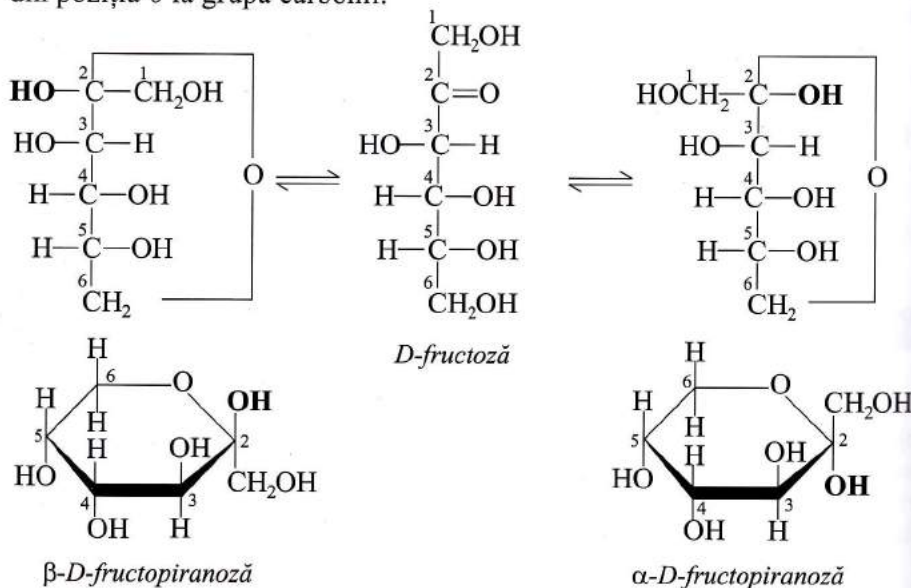


Produse ce conțin glucoză și fructoză

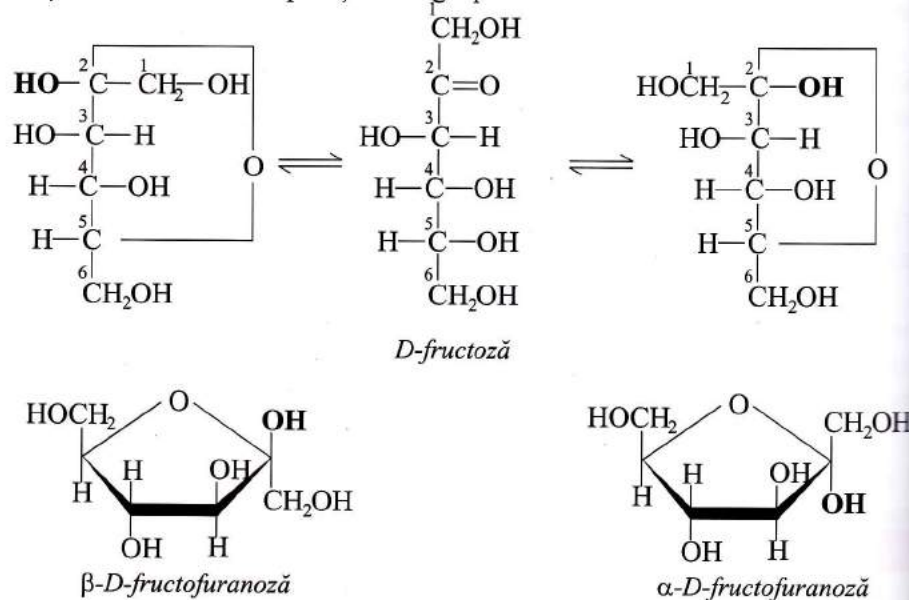
În soluție apoasă, anomerii α și β se transformă ușor unul în celălalt prin intermediul formei aciclice, cu stabilirea unui echilibru. De exemplu, soluția obținută prin dizolvarea în apă a α -D-glucopiranozei sau a β -D-glucopiranozei are, după stabilirea echilibrului, următoarea compoziție: 36% anomer α și 64% anomer β . Concentrația formei aciclice este extrem de mică.

Acest fenomen este însoțit de modificarea puterii rotatorii a soluției și se numește **mutarotație**.

Fructoza liberă are ciclul piranozic, obținut prin adăugarea hidroxilului din poziția 6 la grupa carbonil.



Fructoza din di- sau polizaharide are ciclul furanozic rezultat prin adăugarea hidroxilului din poziția 5 la grupa carbonil.



Proprietăți fizice

Monozaharidele sunt substanțe solide, cristalizate, incolore, care la încălzire avansată se descompun în carbon și apă.

Punctul de topire al α -glucozei este de $+146^\circ\text{C}$, iar al β -glucozei de $+150^\circ\text{C}$. Sunt solubile în apă, puțin solubile în alcool și greu solubile în solvenți organici.

Au gust dulce, proprietate care se intensifică cu creșterea numărului de grupe hidroxil din moleculă. Glucoza are 75% din puterea de îndulcire a fructozei care este considerată ca unitate.

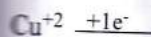
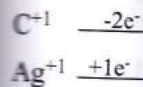
Info

Ano...
se obț...
din apă...
cristaliza

Prop

Știați c

Reacți...
reactivului...
a fost utiliz...
obținerea c



Info plus...

Anomerul α al D-glucozei se obține prin cristalizare din apă, iar anomerul β prin cristalizare din acid acetic.

Proprietăți chimice

• Tăiați cuvintele nepotrivite astfel încât afirmația de mai jos să fie adevărată.

Prin intermediul grupelor hidroxil, se pot realiza legături covalente/ionice/de hidrogen între moleculele monozaharidelor sau între moleculele monozaharidelor și moleculele apei/solvenților organici nepolari/alcoolului, la dizolvarea lor în acești solvenți.

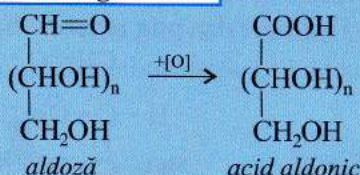
• Efectuați experimentul A din fișa de laborator 5.3.2. de la pag. 165.

Având în moleculă mai multe grupe hidroxil și o grupă carbonil, în forma aciclică, monozaharidele vor da unele din reacțiile specifice acestor grupe funcționale. Deși forma ciclică se află în concentrație foarte mică în soluția unei monozaharide, consumarea ei în reacție determină deplasarea echilibrului în sensul formării ei și reacția poate continua.

Cele mai importante proprietăți chimice ale monozaharidelor sunt comentate și exemplificate în continuare.

1. Reacția de oxidare blândă a aldazelor

Schema generală:



Condiții:

• apă de brom sau apă de clor, reactiv Tollens, reactiv Fehling.

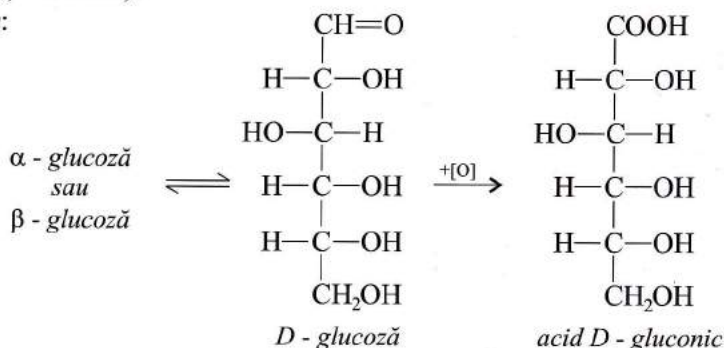
Știați că...

Reacția de reducere a reactivului Tollens cu glucoză a fost utilizată mult timp pentru obținerea oglinzilor.



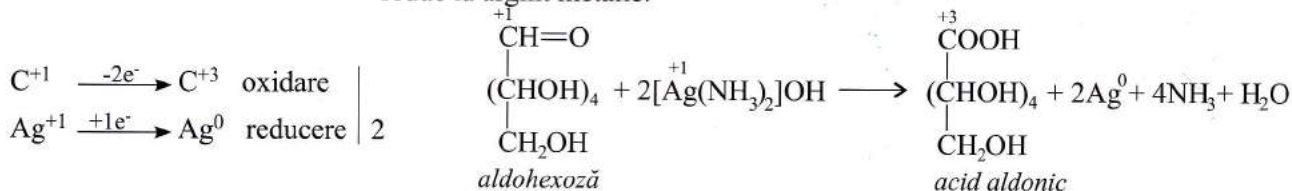
În molecula unei aldoze, forma aciclică, se află o grupă aldehydă ($-\text{CH}=\text{O}$) care este sensibilă față de agenții oxidanți, trecând ușor în grupa carboxil ($-\text{COOH}$).

Exemplu:

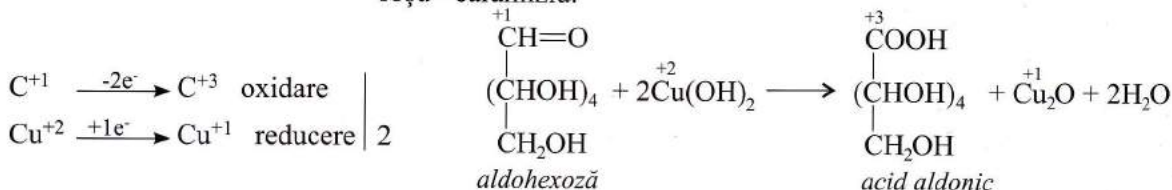


Aldozele sunt sensibile față de reactivii Tollens și Fehling.

Reactivul Tollens este soluția de hidroxid de diaminoargint (I) ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$) și conține ionul complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, pe care aldozele îl reduc la argint metallic.



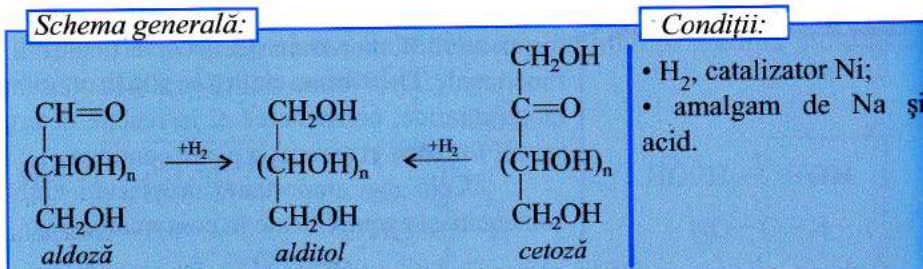
Reactivul Fehling este soluția bazică în care se află ionul Cu^{2+} complexat cu ionul tartrat. Aldozele reduc ionul Cu^{2+} la oxid de cupru (I) (Cu_2O), precipitat roșu - cărămiziu.



Aceste reacții sunt utilizate la identificarea aldozelor. Reacția dintre glucoză și reactivul Tollens se folosește la obținerea oglinzilor.

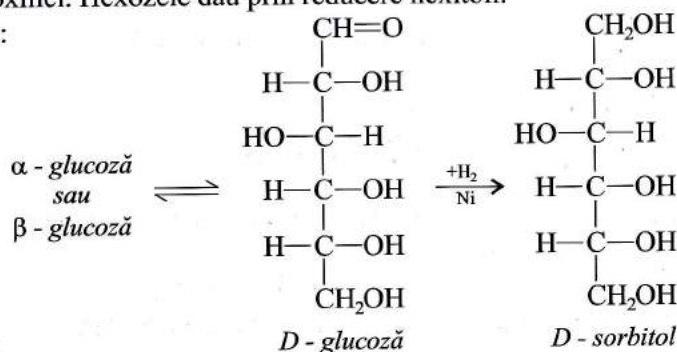
Efectuați experimentele B și C din fișa de laborator 5.3.2. de la pagina 165.

2. Reacția de reducere



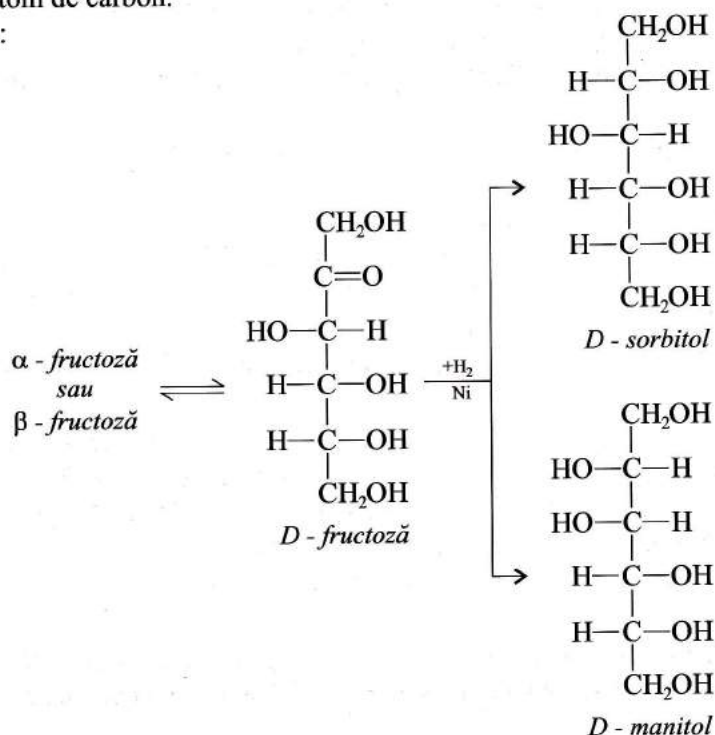
Prin reducerea grupei carbonil din aldoze sau cetoze, cu hidrogen molecular în prezență de nichel sau cu amalgam de sodiu și acid, se obțin alcooli polihidroxilici. Hexozele dau prin reducere hexitoli.

Exemplu:



Prin reducerea cetozelor, atomul de carbon din grupa carbonil devine asimetric și se obțin doi alditioli izomeri care diferă între ei prin configurația acestui atom de carbon.

Exemplu:



Știați că...

• D-sorbitolul apare în multe fructe, cel mai abundent în sorbul de munte, Sorbus aucuparia. Se obține industrial prin hidrogenarea glucozei și reprezintă materia primă pentru sinteza vitaminei C.



Preparate farmaceutice ce conțin vitamina C

• D-manitolul este mult răspândit în natură. Unele alge marine brune conțin, în timpul verii, până la 37% din masa uscată, D-manitol. Este utilizat la obținerea rășinilor de tip gliptal și a uleiurilor sicative sintetice.

1. spațiul li

molecula

decât în u

poliol.


*2.

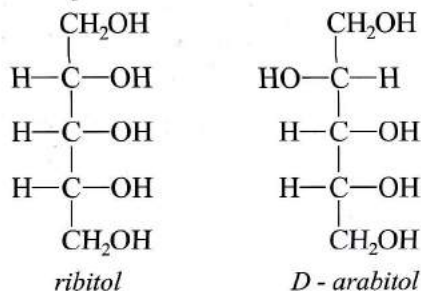
3.

O altă pr
au fost to
a
b

4.

se captea

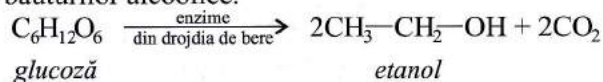
 Scrieți formula de proiecție a cetozei care formează prin reducere pentitolii cu structurile alăturate. Comentați activitatea optică a acestori doi pentitoli.



Utilizări

Glucosa și fructoza se găsesc libere în sucii fructelor dulci și în mierea de albine și intră în compoziția unor di-, tri- și polizaharide.

Prin fermentație alcoolică, glucosa se transformă în alcool etilic folosit la prepararea băuturilor alcoolice.



Glucosa se folosește în medicină pentru hrănirea artificială a unor bolnavi, în alimentație ca înlocuitor al zahărului și la fabricarea oglinzilor.

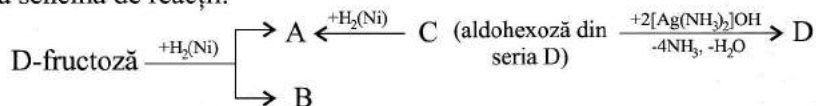


Aplicații

1. Indicați care dintre afirmațiile următoare sunt adevărate și care sunt false completând cu litera A sau F spațiul liber din fața enunțului.

- a) Grupa carbonil este de tip aldehydă în aldoze și de tip cetonă în cetoze.
- b) Glucosa este o cetoză, iar fructoza este o aldoză.
- c) Aldozele și cetozele care au același număr de atomi de carbon în catenă au aceeași formulă moleculară.
- *d) Formulei moleculare $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ îi corespund 24 de stereoizomeri cu catenă aciclică.
- e) Stereoizomerii α -D-fructofuranoză și β -D-fructofuranoză nu pot fi transformați unul în celălalt decât în urma unor reacții chimice complexe.
- *f) Toate aldozele și cetozele cu aceeași catenă de atomi de carbon dau prin hidrogenare același polioli.
- g) Aldozele reduc reactivii Tollens și Fehling.

***2.** Se consideră schema de reacții.



Identificați compușii organici din schemă și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

3. O soluție de glucoză cu masa de 240g este tratată la cald cu reactivul Tollens, când se depun 43,2g Ag. O altă probă de soluție de glucoză identică cu prima este supusă fermentației alcoolice. Considerând că reacțiile au fost totale și că oxidarea are loc fără degradarea moleculei de glucoză, determinați:

- a) concentrația procentuală a soluției de glucoză;
- b) concentrația procentuală a soluției de alcool.

4. O soluție de glucoză cu masa de 180 kg și concentrația de 30% este supusă fermentației alcoolice când se captează $3,939 \text{ m}^3$ de CO_2 , măsurați la 27°C și 3 atm. Determinați randamentul fermentației alcoolice.

*5. O soluție apoasă de glucoză și fructoză cu masa de 270 g consumă pentru hidrogenarea totală 6,72 L (c.n.) de H_2 . O altă probă din aceeași soluție, cu masa de 27g, depune prin tratare cu reactiv Fehling 2,88 g de precipitat roșu. Considerând că reacția de oxidare decurge fără degradarea moleculelor de zaharide, să se determine compoziția soluției inițiale exprimată în procente de masă și în procente molare.

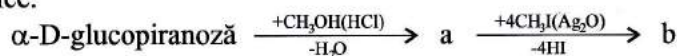
6. 200 mL soluție de glucoză se tratează cu reactivul Tollens în exces. Se observă apariția oglinzii de argint. După îndepărtarea soluției, aceasta se "dizolvă" în acid azotic. Ionii Ag^+ se precipită cu 200 mL de soluție de acid clorhidric 2M. Concentrația molară a soluției de glucoză este:

- A) 1M; B) 0,25M; C) $10^{-2}M$; D) 2M.

7. Se supune fermentației alcoolice 1080 kg de glucoză. Volumul soluției de hidroxid de calciu, de concentrație 1M, care absoarbe tot dioxidul de carbon rezultat, este:

- A) 12 m^3 ; B) 5 m^3 ; C) 8 m^3 ; D) 16 m^3 .

*8. Hidroxilul glicozidic din molecula unei monozaharide trece în eter în reacție cu metanolul și în prezența acidului clorhidric, condiții în care celelalte grupe hidroxil, mai puțin reactive, nu reacționează. Acestea trec în eteri în reacție cu iodura de metil și în prezența oxidului de argint. Folosind aceste informații scrieți ecuațiile următoarelor reacții chimice:



*9. Despre un amestec echimolecular de glucoză și fructoză cu masa de 360 g, sunt adevărate afirmațiile:

- A) la reducerea amestecului se consumă 2 moli de H_2 ;
 B) la reducerea amestecului se consumă 1 mol de H_2 ;
 C) la oxidarea amestecului cu reactiv Tollens se depun 432 g de Ag;
 D) la oxidarea amestecului cu reactiv Fehling se depun 144 g de Cu_2O .

10. Poziția din β -D-fructopiranoză, care nu poate fi acilată cu clorură de acetil, este:

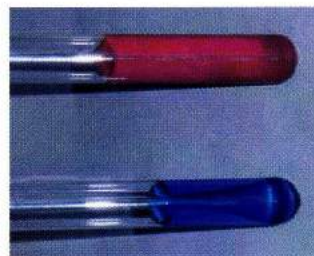
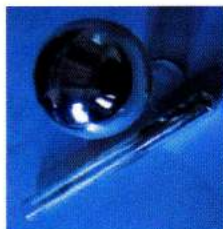
- A) 4; B) 2; C) 3; D) 6.

*11. Scrieți în spațiul liber din stânga numerele de ordine ale caracteristicilor din coloana A litera care corespunde monozaharidelor care prezintă aceste caracteristici, din coloana B. Consultați schema 5.3.1.

- | | |
|--|---------------------------|
| (A) | (B) |
| 1) aldoze din seria D care formează prin reducere hexitoli fără activitate optică; | a) D-manoză |
| 2) aldohexoza din seria D care diferă de D-glucoză prin configurația atomului de carbon din poziția 2; | b) D-sorboză și L-sorboză |
| 3) cetohezoze enantiomere. | c) D-aloză și D-galactoză |

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Solubilitatea în apă și alcool	- glucoză solidă - apă distilată - alcool etilic - eprubete	În două eprubete, introduceți câte un gram de glucoză. În prima adăugați 3-4 mL de apă distilată, iar în cealaltă eprubetă 3-4 mL de alcool etilic. Agitați eprubetele și observați fenomenele ce au loc.		Monozaharidele sunt solubile în și puțin în alcool.
B. Oxidarea cu reactivul Tollens	- soluție de glucoză 20% - reactiv Tollens - baie de apă - clește - eprubetă	Într-o eprubetă, amestecați 3 mL de soluție de glucoză 20% cu 3 mL reactiv Tollens și încălziți pe baia de apă 2-3 minute. Observați depunerea de pe pereții eprubetei.		Aldozele reduc reactivul Tollens la metalic care se depune pe peretele vasului formând oglinda de argint.
C. Oxidarea glucozei cu reactivul Fehling	- soluție de glucoză 20% - reactiv Fehling - clește de lemn - eprubete	Într-o eprubetă, introduceți 2-3 mL de reactiv Fehling și încălziți până la fierbere. Continuați fierberea și picurați în eprubetă soluție de glucoză 20-25% până la dispariția completă a colorației albastre. Observați culoarea precipitatului obținut.		Aldozele reduc reactivul Fehling la Cu_2O , precipitat



5.4. Produși de condensare ai monozaharidelor

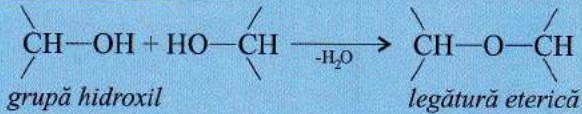
Un proces biochimic important în lumea vie este condensarea monozaharidelor cu obținere de oligozaharide sau polizaharide.

Procesul este complex, dar, simplificând, se poate considera că are loc cu eliminare de apă între gupele hidroxil ($-\text{OH}$) din două sau mai multe molecule de monozaharide.



Glucoză și zaharoză

Schema generală:

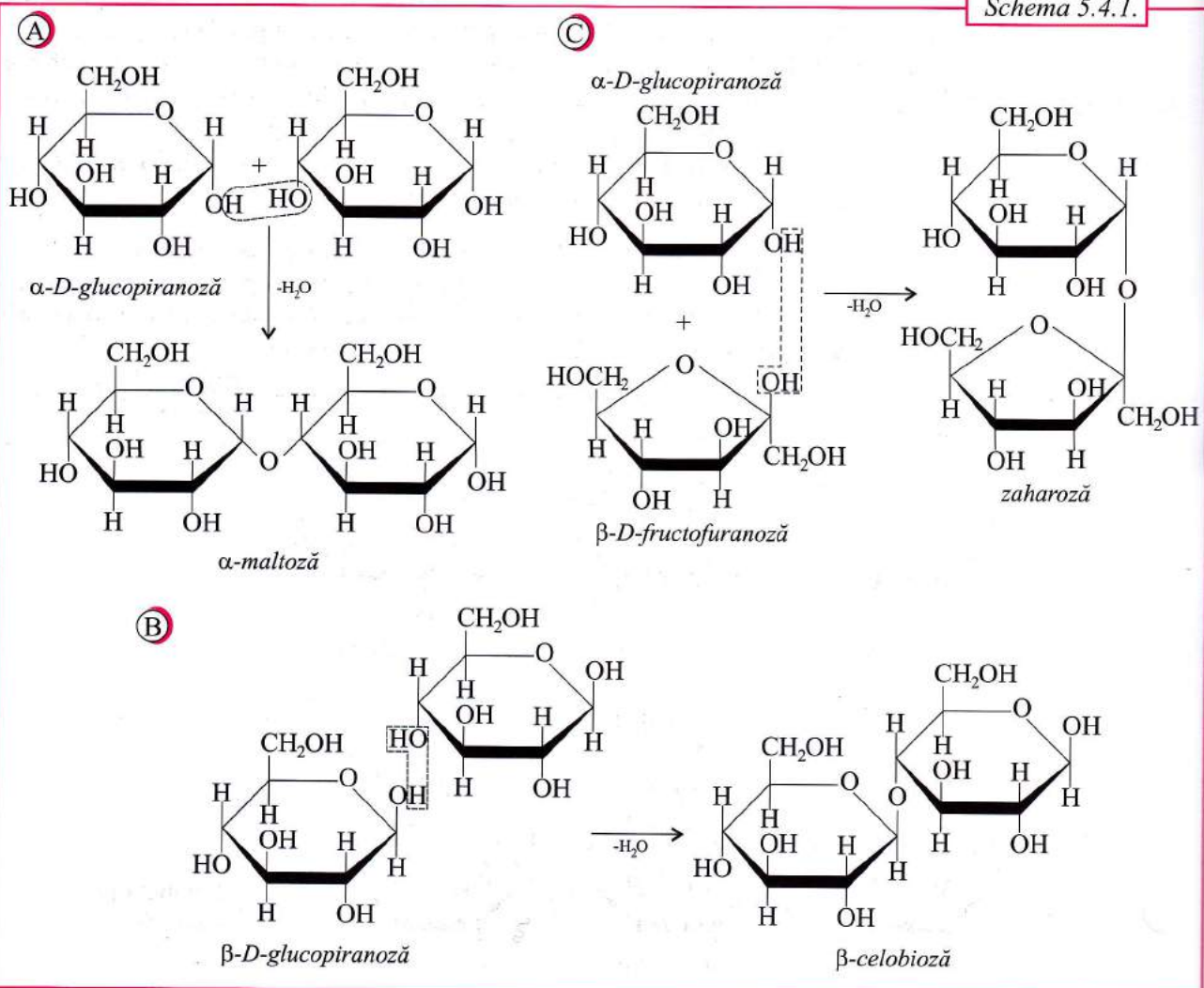


○ De exemplu, obținerea unei **dizaharide** are loc cu eliminarea unei molecule de apă între două molecule de monozaharide identice sau diferite. Eliminarea se poate face în două moduri.



Analizați structurile monozaharidelor și ale dizaharidelor din cele trei exemple prezentate în schema 5.4.1. și indicați poziția grupelor hidroxil între care se elimină apă. Apreciați caracterul reducător al celor trei dizaharide.

Schema 5.4.1.

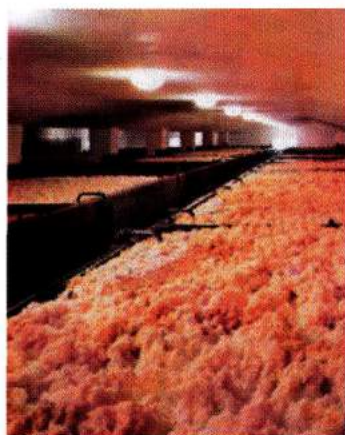


Imagine di

Info plus...

Maltoza se găsește în natură în cantități mici mai în toate plantele, iar în cantități mai mari în cerealele germinate, de exemplu în orzul încolțit. Este denumită zahăr de malț de la extractul apos al orzului încolțit, numit malț.

Maltoza se obține industrial prin hidroliza enzimatică a amidonului și este un intermediar în fabricarea berii și a alcoolului etilic.



Imagine dintr-o fabrică de bere

Dacă eliminarea apei se realizează între hidroxilul glicozidic de la o moleculă de monozaharidă și o grupă hidroxil, de obicei din poziția 4, de la cealaltă moleculă de monozaharidă, legătura eterică (C—O—C) se numește legătură monocarbonilică (exemplele A și B). Dacă hidroxilul glicozidic care participă la condensare provine dintr-un anomer α , legătura eterică se mai numește și α -glicozidică. Prin urmare, cele două unități de glucoză din molecula maltozei sunt unite printr-o legătură monocarbonilică α -glicozidică.

Dacă hidroxilul glicozidic care participă la condensare provine dintr-un anomer β , legătura eterică este β -glicozidică. În celobioză, legătura eterică este monocarbonilică β -glicozidică.

Dacă eliminarea apei are loc între grupele hidroxil glicozidice ale celor două monozaharide, legătura eterică (C—O—C) formată se numește legătură dicarbonilică (cazul B). În molecula zaharozei, unitatea de glucoză și unitatea de fructoză sunt unite printr-o legătură dicarbonilică α -glicozidică din partea glucozei și β -glicozidică din partea fructozei.

Proprietățile dizaharidelor sunt determinate de natura legăturii eterice.

Dizaharidele cu legătură monocarbonilică, având un hidroxil glicozidic liber, pot trece în forma carbonilică și pot da reacțiile specifice acesteia. Aceste dizaharide există sub forma a doi anomeri α și β și prezintă mutarotație, se oxidează și reduc reactivii Tollens și Fehling.

Astfel de dizaharide se numesc reducătoare. Prin urmare, maltoza este o dizaharidă reducătoare.

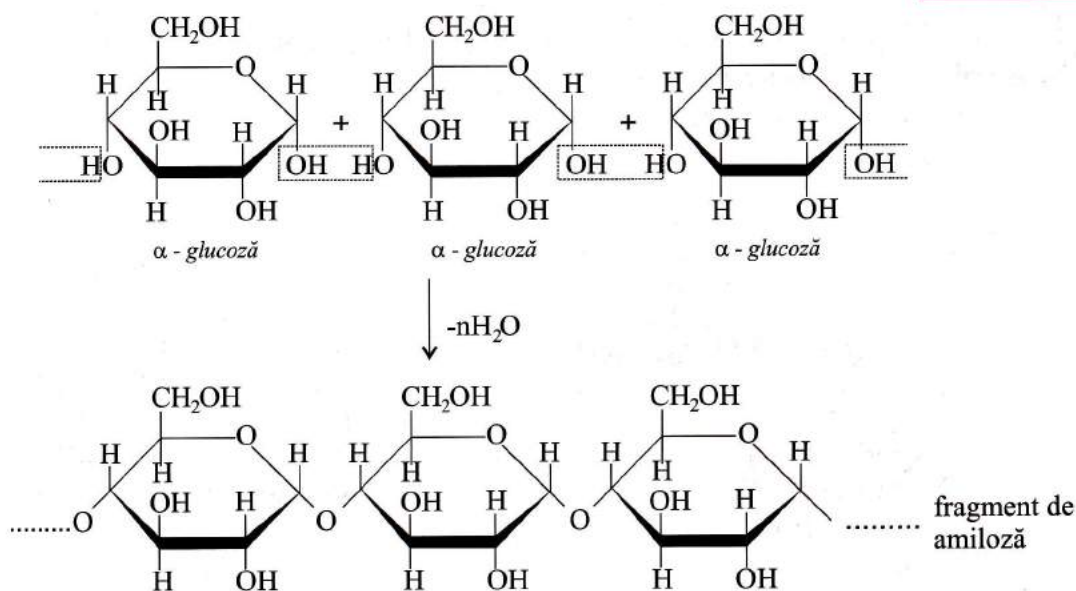
Dizaharidele cu legătură dicarbonilică, neavând hidroxilul glicozidic liber, nu mai pot trece în forma carbonilică și nu mai pot da reacțiile specifice acesteia: fenomenul de mutarotație, reducerea soluțiilor Tollens și Fehling. Aceste dizaharide se numesc nereducătoare. Prin urmare, zaharoza este o dizaharidă nereducătoare.

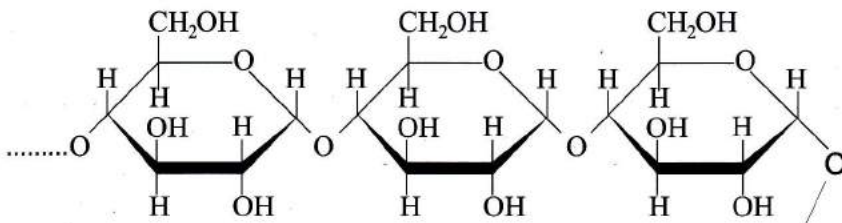
○ **Polizaharidele** sunt compuși macromoleculari naturali obținuți prin policondensarea biochimică a unor monozaharide.



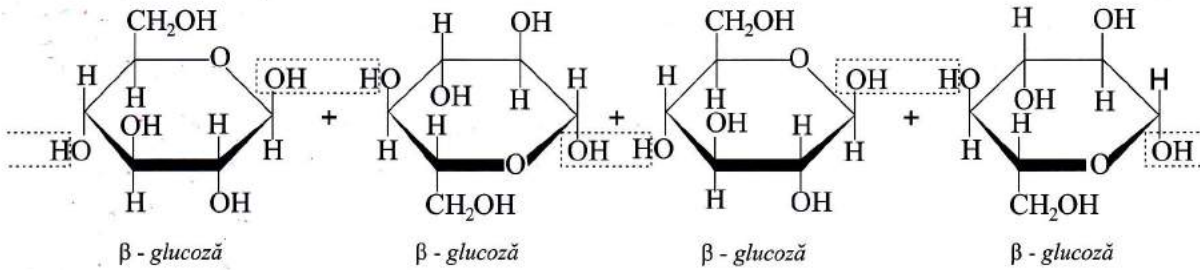
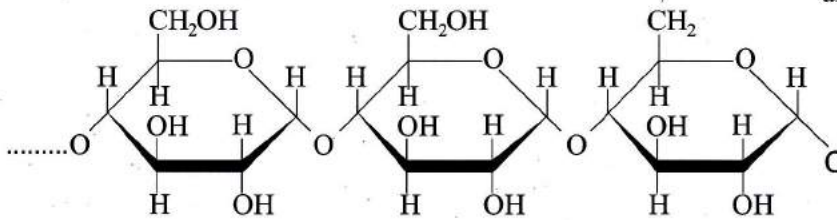
Analizați structura polizaharidelor prezentate în schema 5.4.2. Identificați poziția grupelor hidroxil care participă la condensare și natura legăturii eterice formate. Completați spațiile libere din afirmațiile de mai jos astfel încât acestea să fie corecte.

Schema 5.4.2.





fragment de amilopectină



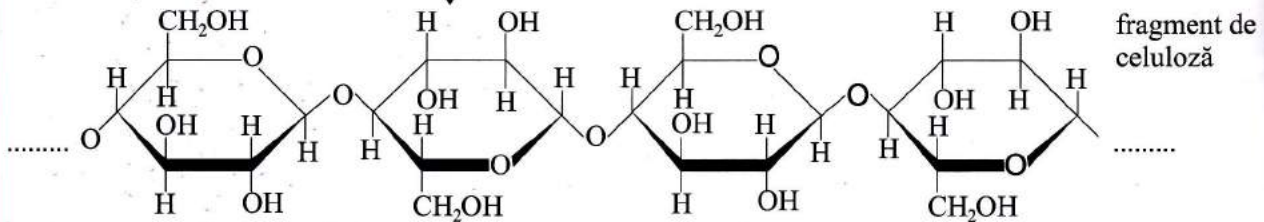
β - glucoză

β - glucoză

β - glucoză

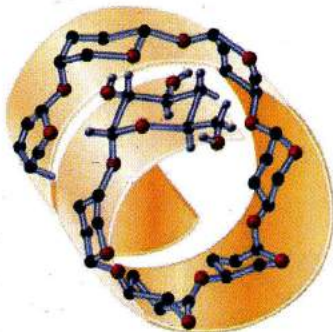
β - glucoză

$-nH_2O$



fragment de celuloză

- Macromoleculele de amiloză și amilopectină sunt formate din unități de
- Legăturile eterice sunt monocarbonilice α -glicozidice în
- Macromoleculele de celuloză sunt alcătuite din resturi de
- În amiloză și celuloză, participă la condensare grupa hidroxil neglicozidică din poziția
- În amilopectică, condensarea a avut loc prin eliminarea apei între grupele hidroxil glicozidice și grupele hidroxil din pozițiile sau



Modelul macromoleculii de amiloză

Proprietățile polizaharidelor sunt puternic influențate de structura macromoleculii.

În **amiloză**, resturile de α -D-glucopiranoză sunt unite în pozițiile 1-4 prin legături monocarbonilice α -glicozidice. De aceea, macromoleculele de amiloză nu sunt ramificate. Între covalențele C—O din puntea eterică este un unghi de 111° . În amiloză, toate punțile eterice au aceeași orientare, atomii de oxigen aflându-se de aceeași parte a axei macromoleculii. Din această cauză, macromoleculele de amiloză sunt răsucite în spirală. În canalul din interiorul spiralei pot fi absorbite moleculele de iod, situație în care apare o colorație albastră persistentă.

În a
cațiile se
circa 25 d
fiecare ra
din 16 -
în funcție
Catenele l
la rândul l



Modelul a



Paiele de g

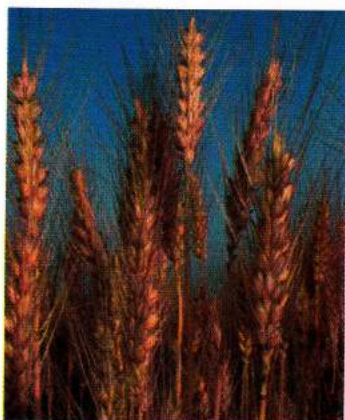
$H(C_6$
amido

Info plus...

În amilopectină, ramificațiile se găsesc la intervale de circa 25 de unități de glucoză și fiecare ramificație este formată din 16 - 26 unități de glucoză în funcție de specia vegetală. Catenele laterale se pot ramifica la rândul lor.



Modelul macromoleculii de amilopectină



Paiele de grâu conțin celuloză

Structura mai simplă a macromoleculor de amiloză facilitează accesul moleculelor de apă în jurul acestor molecule și, în consecință, amiloza este solubilă în apă caldă.

Macromoleculele **amilopectinei** au structură ramificată și sunt alcătuite din resturi de α -D-glicopiranoză legate în pozițiile 1-4 și din loc în loc în pozițiile 1-6 prin legături monocarbonilice α -glucozidice. Și macromoleculele de amilopectină sunt răsucite în spirală. Forma mai complicată a macromoleculor de amilopectină face mai dificil accesul moleculelor de iod în canalele spiralelor. În prezența iodului, amilopectina se colorează slab purpuriu. Amilopectina nu este solubilă în apă caldă.

Amiloza și amilopectina sunt cele două polizaharide componente ale amidonului. În plante, amidonul se găsește sub formă de granule, a căror formă și mărime este caracteristică fiecărei specii vegetale.

Amiloza reprezintă 10-20% din masa amidonului și constituie, în mare parte, miezul granulei de amidon. Are formula generală $H(C_6H_{10}O_5)_nOH$ sau mai simplu $-(C_6H_{10}O_5)_n-$, în care $n = 300 - 1200$, în funcție de specia vegetală în care se găsește.

Amilopectina reprezintă 80-90% din masa amidonului și constituie învelișul granulelor de amidon. Ca și amiloza, are formula generală $-(C_6H_{10}O_5)_n-$, dar n variază între 6.000 și 36.000.

Amidonul este polizaharida de rezervă a plantelor.

Macromoleculele de **celuloză** sunt formate din resturi de β -D-glicopiranoză.

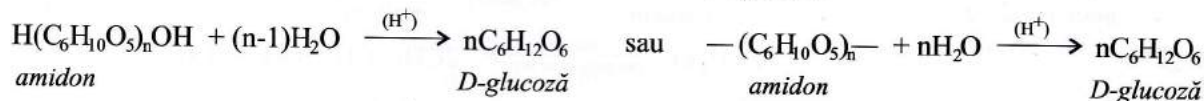
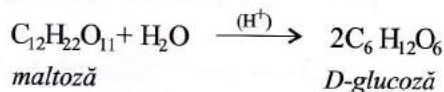
În celuloză, atomii de oxigen din punțile eterice sunt orientați alternativ de o parte și de alta a axei macromoleculii și, de aceea, aceste macromolecule au o orientare liniară. Structura filiformă a macromoleculor de celuloză permite orientarea lor paralelă și realizarea unui număr mare de legături de hidrogen între grupele hidroxil din macromoleculele învecinate. În felul acesta, macromoleculele sunt foarte strâns împachetate, iar firul de celuloză este rezistent. Moleculele de apă nu pot pătrunde printre macromoleculele de celuloză și aceasta nu este solubilă în apă.

Celuloză are formula generală $-(C_6H_{10}O_5)_n-$, unde n variază între 300 și 3400, în funcție de specia vegetală din care provine. Celuloza formează părțile de susținere ale plantelor împreună cu lignina și alte substanțe necelulozice și conferă plantelor rezistență mecanică și elasticitate.

○ Un proces invers condensării biochimice a monozaharidelor este **hidroliza oligozaharidelor și a polizaharidelor**.

Hidroliza în mediu acid este, de regulă, o hidroliză totală și conduce la monozaharidele constituențe.

Exemplu:



În mediu viu, reacțiile de hidroliză sunt catalizate de enzime specifice. Legăturile eterice α -glicozidice sunt hidrolizate de α -glicozidaze. De exemplu, maltaza din drojdia de bere este o α -glicozidază și catalizează reacția de hidroliză a maltozei.

Legăturile eterice β -glicozidice sunt hidrolizate de β -glicozidaze. Emulsina, enzimă care catalizează reacția de hidroliză a celobiozei, este o β -glicozidază.

Știați că...

Enzima care hidrolizează celuloza (celulaza) nu se găsește în tubul digestiv al animalelor superioare. De aceea, aceste animale nu pot utiliza celuloza pentru hrană lor. Melcii, omizile, viermii și multe microorganisme secretă celulază și enzime care hidrolizează celobioza, ceea ce permite acestor viețuitoare să se hrănească cu celuloză. În felul acesta cantități mari de celuloză din plantele moarte sunt transformate de bacterii în materiale nutritive pentru sol și în dioxid de carbon, în procesele de putrezire, asigurând echilibrul ecologic.

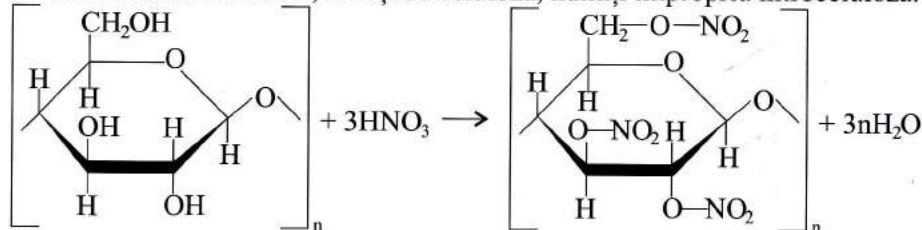


Produse obținute din nitroceluloză

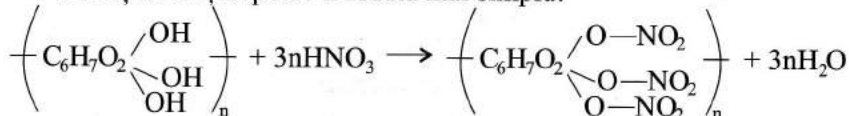
utilizări. Cea mai mare cantitate de celuloză este utilizată la obținerea fibrelor textile și hârtiei.

Grupele hidroxil din celuloză sunt implicate în legături de hidrogen și de aceea sunt mai puțin reactive. Totuși, celuloza formează esteri ai acizilor anorganici și organici cu utilizări importante.

• Prin tratarea celulozei cu acid azotic și acid sulfuric, se obțin esteri ai celulozei cu acidul azotic, nitrați de celuloză, numiți impropriu nitroceluloză.



Ecuatia reacției poate fi redată mai simplu:



sau

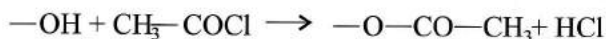
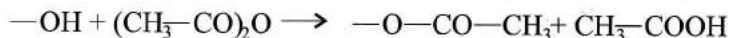


În fiecare unitate de glucoză din celuloză, pot fi esterificate una, două sau trei grupe hidroxil. În funcție de gradul de esterificare, produșii obținuți au diferite utilizări. Fulmicotonul (nitrat de celuloză ce conține circa 12% azot) este folosit la obținerea pulberii fără fum în industria explozivilor, iar colodiul (nitrat de celuloză cu circa 10% azot) este utilizat la obținerea celuloidului.

Celuloidul este o masă transparentă obținută din colodiu și camfor și a fost utilizat ca suport pentru filmele fotografice și cinematografice. Pentru că era ușor inflamabil, celuloidul a fost înlocuit cu acetat de celuloză, mai puțin inflamabil.

Nitrații de celuloză cu un conținut scăzut de azot sunt utilizați la fabricarea nitrolacurilor și nitroemailurilor (lacuri de acoperire cu uscare rapidă și luciu puternic).

• Prin tratarea celulozei cu un amestec de anhidridă acetică și acid acetic în prezența acidului sulfuric sau cu clorură de acetyl, grupele hidroxil se esterifică și se obțin acetatii de celuloză.



Acetatii de celuloză sunt utilizați la fabricarea mătăsii acetat, a filmelor cinematografice și a unor materiale plastice asemănătoare celuloidului, numite celon.

Acetatii de celuloză se dizolvă în acetonă. Această soluție este supusă filării la cald, când acetona se evaporă și se recuperează, iar firul de acetat de celuloză coagulează și se întărește. Țesăturile de mătase acetat sunt mai rezistente, dar mai puțin hidroscoapice decât cele din vâscoză.

Aplicații

1. Alegeți variantele pentru care afirmațiile de mai jos sunt adevărate. Tăiați cuvintele nepotrivite.

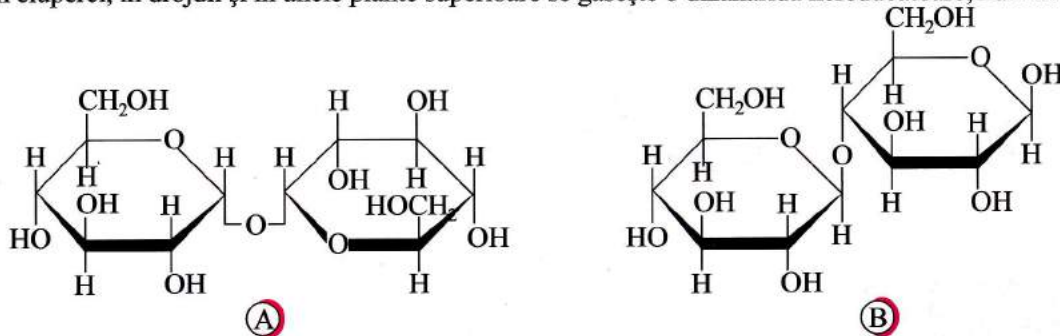
a) O legătură monocarbonilică se formează prin eliminare de apă între o grupă hidroxil glicozidică dintr-o moleculă și o altă grupă hidroxil glicozidică/de obicei, din poziția 4 din altă moleculă.

b) În dizaharidele nereducătoare cele două grupe hidroxil glicozidice sunt libere/implicate în formarea legăturii eterice.

- c) Dizaharidele reducătoare există/nu există sub forma a doi anomeri.
- d) Zaharoza are o legătură monocarbonilică/dicarbonilică.
- e) D-glucoza și D-fructoza din zaharoză au/nu au aceeași catenă heterociclică.
- f) Zaharoza și maltoza sunt/nu sunt hidrolizate enzimatic în organismul uman.
- g) Zaharoza și maltoza formează/nu formează prin hidroliză aceleași monozaharide.
- h) Legăturile eterice α -glicozidice și β -glicozidice sunt hidrolizate de aceeași enzimă/enzime diferite.

2. Celobioza se obține prin hidroliza celulozei catalizată de celulază și este o dizaharidă izomeră cu maltoza. Celobioza este hidrolizată de emulsină, o β -glicozidază care se găsește în sămburii de migdale amare.

În ciuperci, în drojii și în unele plante superioare se găsește o dizaharidă nereducătoare, numită trehaloză.



- a) Identificați în structurile A și B de mai sus celobioza și trehaloza.
- b) Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză acidă pentru cele două dizaharide și identificați monozaharida rezultată.
- c) Arătați care dizaharidă prezintă anomeri și ce anomer apare în structura corespunzătoare de mai sus.

3. O probă cu masa de 200g dintr-o soluție de glucoză și zaharoză este tratată cu reactivul Fehling în exces. După filtrare și uscarea precipitatului roșu format cântărește 2,88g. O altă probă identică cu prima este încălzită în prezența unui acid și apoi tratată cu reactivul Fehling în exces. Se formează 10,08 g de precipitat.

- a) Determinați raportul molar glucoză : zaharoză din soluția analizată.
- b) Determinați concentrația procentuală de masă a soluției de glucoză și zaharoză.

4. O probă cu masa de 103,68g dintr-o soluție de maltoză și zaharoză este tratată cu reactivul Fehling în exces, când se separă 2,88g de precipitat. O altă probă identică cu prima este încălzită în prezența unui acid și apoi tratată cu reactivul Fehling în exces, când se formează 8,64g de precipitat.

- a) Determinați raportul molar maltoză : zaharoză : apă din soluția inițială.
- b) Determinați raportul molar glucoză : fructoză în soluția rezultată după hidroliza acidă.

5. O masă de 30g dintr-o soluție de zahăr invertit se tratează cu reactivul Fehling obținându-se 4,32g de precipitat roșu. Cantitatea de substanță organică din care se poate prepara 150g dintr-o astfel de soluție este:

- A) 50g; B) 55,5g; C) 51,3g; D) 46g.

6. Un amestec de glucoză și maltoză, în raport molar 1 : 3, este dizolvat în apă. Soluția obținută este încălzită în prezența unui acid și apoi este supusă fermentației alcoolice. Se obțin 10,304 kg soluție alcoolică de concentrație 15%. Randamentul global al transformărilor este de 80%.

- a) Calculați masa amestecului de glucoză și maltoză.
- *b) Calculați volumul de hidrogen, măsurat la 37°C și 3,1 atm necesar reducerii glucozei din amestecul considerat.

7. Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

- a) Amidonul se formează, în urma procesului de fotosinteză din plante, în (frunze, rădăcini).
- b) Amiloza are structură (liniară/ramificată).
- c) Amilopectina este (solubilă/insolubilă) în apă caldă.
- d) Prin hidroliză acidă amidonul se transformă în (dextrine/D-glucoză).
- e) Celuloza este o polizaharidă naturală rezultată prin condensarea (α -D-glicopiranozei/ β -D-glicopiranozei).

f) g) h) hidrogen) i) (mari/mic) j) k) 8. Se cantitate d 9. Sp obține din c pentru obți al grăului e 10. Pol monocarbo Ale a) H b) U c) P d) D e) C 11. Indic a) M răsucite în sp b) M c) Ce 12. O pro a) ra fulmicoton; b) ma c) ma 13. Calcu acetică neces

- f) În celuloză, legăturile eterice sunt (monocarbonilice/dicarbonilice).
 g) La realizarea punților eterice din celuloză sunt implicați hidroxilul glicozidic și hidroxilul din poziția (4/6).
 h) În firul de celuloză, macromoleculele sunt unite între ele prin (punți eterice/legături de hidrogen).
 i) Rezistența mecanică a firului de celuloză este mai mare dacă macromoleculele sunt mai (mari/mici) și dacă numărul legăturilor de hidrogen intermoleculare este mai (mic/mare).
 j) Celuloza (este/nu este) hidroscopică.
 k) Mătasea acetat este formată din fire de (celuloză/acetat de celuloză).

8. Se supun hidrolizei acide 324 g de amidon, iar produsul rezultat este supus fermentației alcoolice. Ce cantitate de alcool etilic și ce volum de dioxid de carbon, măsurat la 27°C și 3 atm, rezultă?

9. Spirtul alb este o soluție de etanol de concentrație 96% și se folosește la prepararea băuturilor tari. Se obține din cereale printr-un proces complex de fermentație și distilare. Determinați cantitatea de grâu consumată pentru obținerea a 500 kg de spirt alb, dacă randamentul întregului proces este de 70% iar conținutul în amidon al grâului este de 65%.

10. Polizaharida A este solubilă în apă caldă, formează prin hidroliză totală D-glucoză și are legături monocarbonilice α -glicozidice.

Alegeți variantele corecte dintre afirmațiile următoare, care se referă la polizaharida A.

- a) Polizaharida A este:
 A) amidonul; B) amiloza; C) amilopectina.
 b) Unitățile de glucoză sunt condensate în pozițiile:
 A) 1-4; B) 1-4 și 1-6; C) numai 1-6.
 c) Polizaharida A are compoziția procentuală de masă:
 A) 44,44% C, 6,17% H, 49,38% O;
 B) 49,38% C, 6,17% H, 44,44% O;
 C) 50% C, 10% H, 40% O.
 d) Dacă masa moleculară este 81.000, gradul de policondensare este:
 A) 10.000; B) 300; C) 500.
 e) Cu iodul dă o colorație:
 A) slab purpurie; B) albastră; C) nu se colorează.

11. Indicați cauza următoarelor proprietăți.

a) Macromoleculele de celuloză au o structură filiformă în timp ce macromoleculele amidonului sunt răsucite în spirală.

b) Mătasea acetat este mai puțin hidroscopică decât firul de bumbac.

c) Celuloza se îmbibă cu apă, dar nu se dizolvă în apă.

12. O probă de fulmicoton conține 11,996% N. Determinați:

a) raportul molar unități de glucoză diesterificate: unități de glucoză triesterificate din proba de fulmicoton;

b) masa de celuloză necesară obținerii a 1423,8 kg de fulmicoton;

c) masa soluției de HNO_3 de concentrație 63% necesară obținerii a 1423,8 kg de fulmicoton.

13. Calculați masa triacetatului de celuloză care se poate obține din 648 kg de celuloză și masa de anhidridă acetică necesară reacției. Se consideră reacțiile totale.

Portofoliu

Folosind reactivii Tollens și Fehling, verificați existența zaharidelor reducătoare în sucurile unor fructe sau în unele alimente. De asemenea, verificați existența amidonului în unele alimente, folosind soluția de iod în alcool. Întocmiți un referat în care să prezentați rezultatul experiențelor.

Test de evaluare

- 2,5p 1.1.*** Alegeți variantele pentru care afirmațiile de mai jos sunt adevărate. Tăiați cuvintele nepotrivite.
- Glucoza și fructoza au formula moleculară $C_6H_{12}O_6/C_{12}H_{22}O_{11}$.
 - α -D-glucopiranoza are o heterocatenă ciclică formată din $\frac{5}{6}$ atomi.
 - Glucoza este o ahdohexoză/cetohexoză.
 - Zaharoza este o dizaharidă cu legătură monocarbonilică/dicarbonilică.
 - Moleculele zaharidelor sunt asociate între ele prin punți eterice/legături de hidrogen.
 - Amidonul/celuloza este un amestec de două polizaharide.
 - Amidonul/celuloza este o polizaharidă "de schelet" având rol de susținere, de exemplu, a tulpinii plantei.
 - Amidonul/celuloza este o polizaharidă "de rezervă" alcătuiind principala sursă de energie a organismelor vii.
 - Prin hidroliză enzimatică, amidonul/celuloza formează maltoză și dextrine.
 - Sub formă de cocă fiartă sau coaptă, amidonul/celuloza reprezintă hrana de bază a omului.

2p 2.2.* Analizați condițiile reacțiilor de mai jos și identificați reacțiile de oxidare, de hidroliză, de *reducere. Scrieți ecuațiile chimice pentru o reacție de oxidare, o reacție de hidroliză, o reacție de *reducere.

- | | |
|---|---|
| a) D-glucoză + $[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$ | d) zaharoză + $H_2O \xrightarrow{(acid, t^{\circ}C)}$ |
| *b) D-fructoză + $H_2 \xrightarrow{(Ni)}$ | e) D-glucoză + $Cu(OH)_2 \rightarrow$ |
| c) maltoză + $H_2O \xrightarrow{(maltază)}$ | *f) D-glucoză + $H_2 \xrightarrow{(Ni)}$ |

2p 3.3.* Scrieți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale caracteristicilor din coloana A, litera care corespunde polizaharidelor din coloana B.

- | | |
|---|-----------------|
| (A) | (B) |
| 1) Este formată din molecule de β -D-glucopiranoză condensate în poziția 1-4. | a) amiloză |
| 2) Este formată din molecule de α -D-glucopiranoză condensate în pozițiile 1-4 și 1-6. | b) amilopectină |
| 3) Este formată din molecule de α -D-glucopiranoză condensate în poziția 1-4. | c) celuloză |
| 4) Este solubilă în apă caldă. | |
| 5) Are macromolecule ramificate. | |
| 6) Are macromolecule filiforme și formează fire. | |
| 7) Are macromolecule neramificate răsucite în spirală | |
| 8) În prezența iodului se colorează în albastru intens. | |

2p 4.4.* Zeamilul este preparat din amidonul extras din porumb și se folosește la prepararea budincilor și a mâncărurilor pentru copiii mici.

a) Calculați masa de zeamil ce se poate separa din 500 kg de porumb, ce conține 65% amidon, cu un randament de 75%.

b) Calculați masa de spirt alb (soluție de etanol de concentrație 96%), care se poate prepara din cantitatea de amidon de la punctul a, dacă randamentul global al proceselor de fermentație și distilare este de 80%.

0,5p 5.5.* Alegeți variantele care indică produsele obținute din celuloză și din amidon:

- hârtie, bachelită, alcool etilic, dinamită;
- mătase acetat, lacuri cu rezistență mare la lumină și intemperii, hârtie, alcool etilic;
- țesături din bumbac, pulbere fără fum, apret textil;
- hârtie, alcool etilic, novolac, fire textile de tip PNA.

Notă: 1 punct din oficiu

5.5. Acizii nucleici

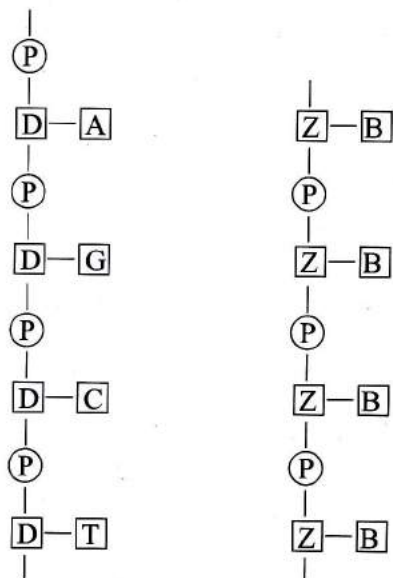
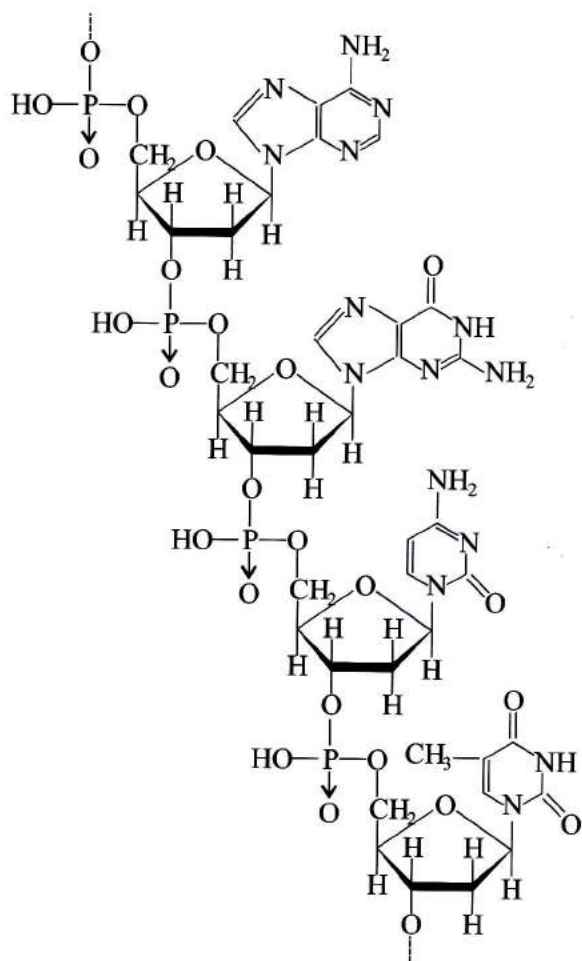
Acizii nucleici reprezintă componenta prostetică a nucleoproteinelor și sunt purtătorii informației genetice, adică a informațiilor necesare dezvoltării celulelor din organismele vii.



Analizați structurile compușilor organici din schemele 5.5.2 de la pagina 176 și 5.5.1. și descrieți structura acizilor nucleici.

Schema 5.5.1.

fragment de acid deoxiribonucleic (ADN)



D = deoxiriboză
 P = acid fosforic

Reprezentarea
schematică a
fragmentului de
ADN

Z = zaharidă
 B = bază azotată

Reprezentarea
schematică a
unui fragment de
acid nucleic

Din punct de vedere structural, acizii nucleici sunt polinucleotide, formate prin policondensarea mononucleotidelor.

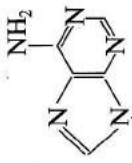
La rândul lor, mononucleotidele, care sunt unitățile structurale fundamentale ale acizilor nucleici, sunt constituite din: o **bază azotată**, o **pentoză** și **acid forforic**.

Bazele azotate care intră în structura mononucleotidelor derivă de la doi compuși organici cu catenă heterociclică: purina și pirimidina.

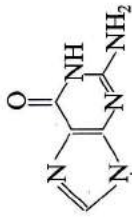
De la purină provin două baze azotate importante: adenină și guanină, iar de la pirimidină provin trei baze importante: citozină, uracil și timină (schema 5.5.3. de la pagina 177).

Schema 5.5.2.

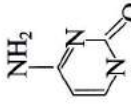
baze azotate



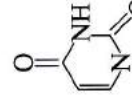
adenină (A)



guanină (G)

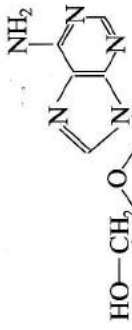


citozină (C)

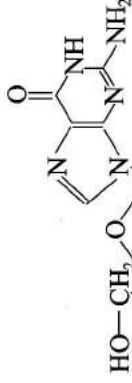


uracil (U)

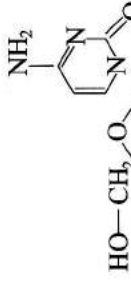
nucleozide



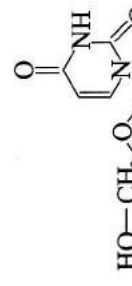
adenozină



guanozină

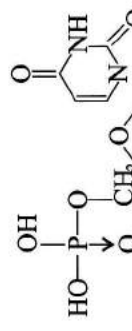
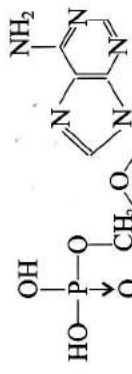


citidină

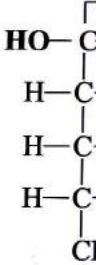
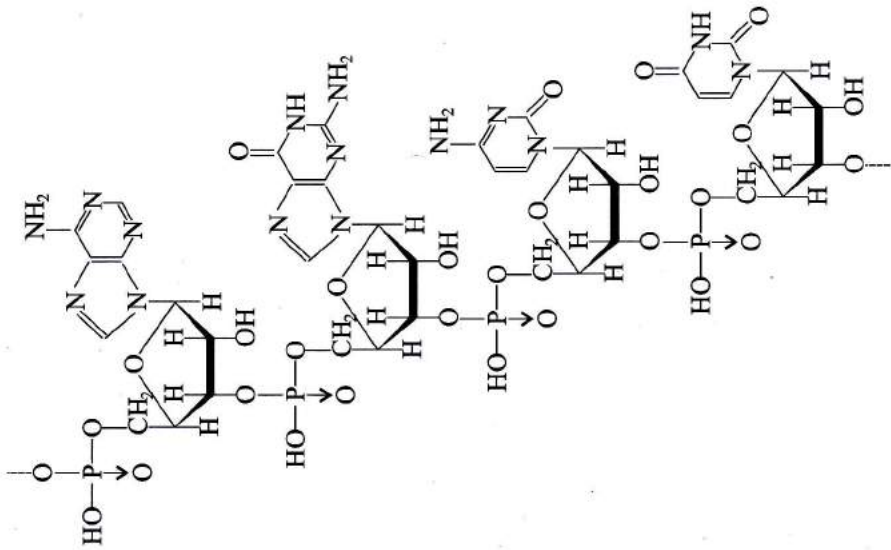


uridină

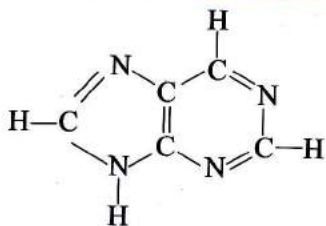
mononucleotide



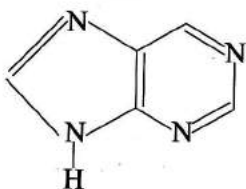
fragment de acid ribonucleic (ARN)



Schema 5.5.3.

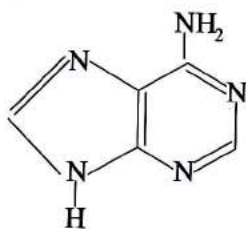


sau



purină

a) baze purinice

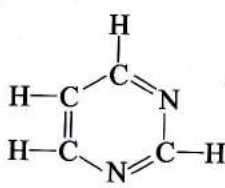


adenină (A)

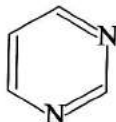


guanină (G)

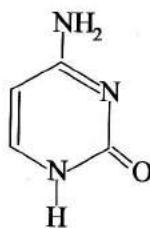
b) baze pirimidinice



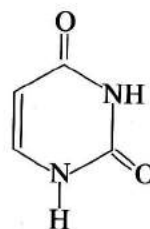
sau



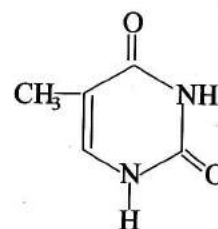
pirimidină



citozină (C)



uracil (U)



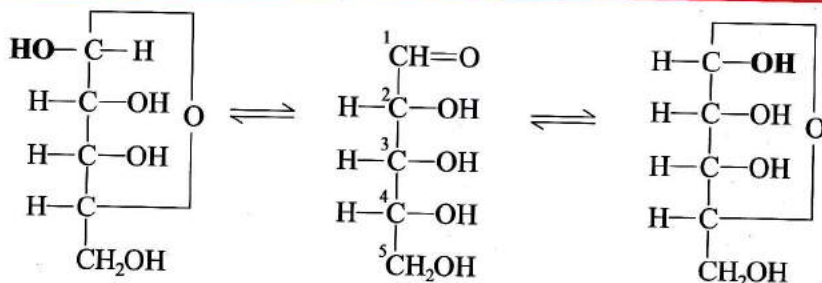
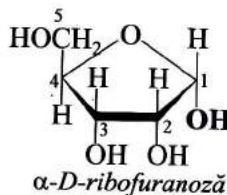
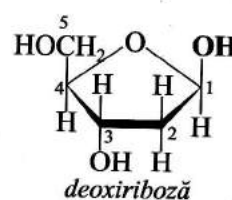
timină (T)

Pentozele din moleculele mononucleotidelor sunt riboza și deoxiriboza. Riboza este o aldopentoză, iar deoxiriboza are un atom de oxigen mai puțin decât riboza.



Analizați structurile *D*-ribozei și a deoxiribozei din schema 5.5.4. și structurile acizilor nucleici din schemele 5.5.1. și 5.5.2. și identificați anomerul celor două monozaharide din acizii nucleici.

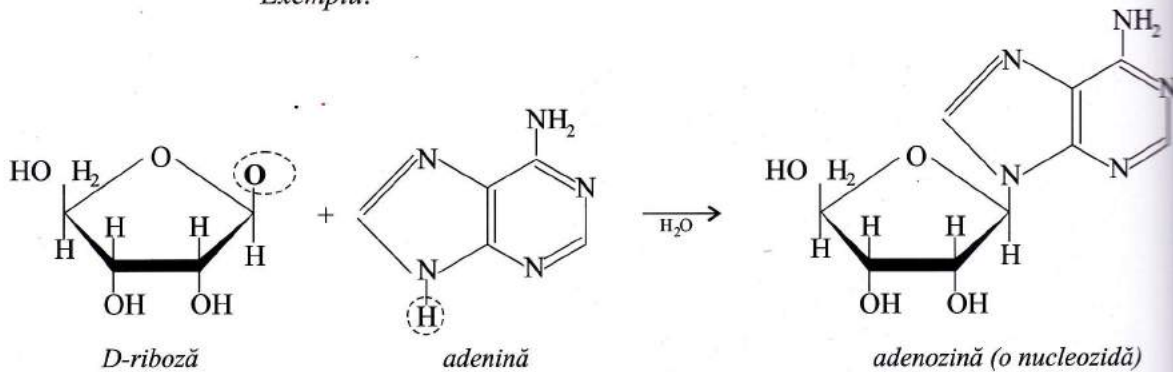
Schema 5.5.4.

*D*-riboză β -*D*-ribofuranoză α -*D*-ribofuranoză

deoxiriboză

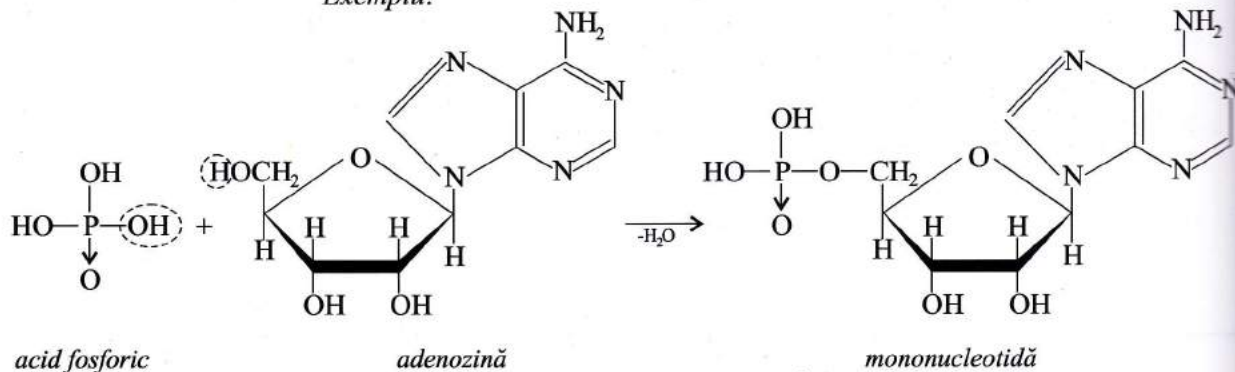
Prin condensarea biochimică dintre o moleculă de bază azotată și o moleculă de pentoză se obțin compuși organici numiți nucleozide. Legătura dintre pentoză și baza azotată este β -glicozidică.

Exemplu:



Prin esterificarea cu acid fosforic (H_3PO_4) a unei grupe hidroxil din poziția 5 dintr-o unitate de pentoză din molecula unei mononucleozide se obține o mononucleotidă.

Exemplu:



Printr-un proces biochimic de policondensare a mononucleotidelor se obțin acizii nucleici. În macromoleculele acizilor nucleici, mononucleotidele sunt unite între ele prin punți de tip ester fosforic în pozițiile 5 și 3 din pentoză (schemele 5.5.1. și 5.5.2.).

Mononucleotidele constituente ale acidului deoxiribonucleic (ADN) sunt formate din unități de deoxiriboză legate de una dintre următoarele patru baze azotate: adenină, guanină, citozină și timină. Foarte importantă este succesiunea acestor mononucleotide în macromolecula ADN-ului. S-a demonstrat că ADN-ul are structură bicatenară. Două lanțuri polinucleotidice sunt răsucite unul în jurul celuilalt sub forma unei scări în spirală (schema 5.5.5. din pagina 178).

AD Analizați reprezentările structurale din schema 5.5.5. și indicați natura interacțiunilor dintre resturile de baze azotate și tipul bazelor azotate asociate.

Aranjamentul spațial de dublă elice a ADN-ului este stabilizat de legăturile de hidrogen care se stabilesc între bazele azotate din cele două macromolecule. Legăturile de hidrogen se formează între un rest de adenină (bază purinică) dintr-o macromoleculă și un rest de timină (bază pirimidinică) din cealaltă macromoleculă sau între un rest de guanină (bază purinică) și un rest de citozină (bază pirimidinică). Cele două baze azotate, purinică și pirimidinică, asociate prin legături de hidrogen se numesc baze complementare. Pentru ADN perechile de baze complementare sunt: adenină - timină (A - T) și guanină - citozină (G - C).

Știați că...

Structura bicatenară a ADN-ului a fost demonstrată de F.H.C. Crick și J.D. Watson în 1953. Pentru cercetări asupra structurii ADN-ului au primit premiul Nobel pentru fiziologie și medicină, în 1962.



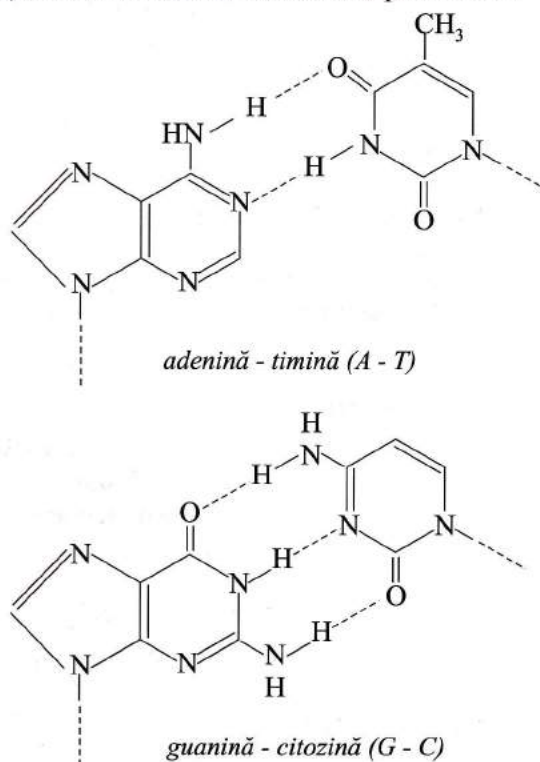
F.H.C. Crick

Schema 5.5.5.

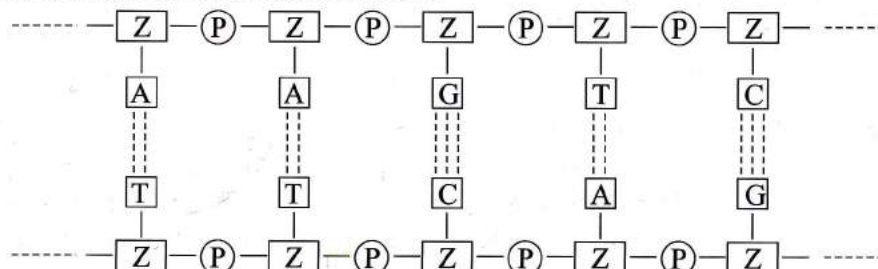
a) Structura de dublă elice a ADN-ului



b) Asocierea bazelor azotate complementare



c) Reprezentarea schematică a dublei catene de ADN



Adenina și timina sunt asociate prin două legături de hidrogen, iar guanina și citozina prin trei legături de hidrogen.

În cele două macromolecule dintr-o dublă elice, mononucleotidele se succed astfel încât bazele azotate complementare să ajungă față în față și să permită formarea legăturilor de hidrogen.

Mononucleotidele constituente ale acidului ribonucleic (ARN) sunt formate din unități de riboză legate de una dintre bazele azotate: adenină, guanină, citozină și uracil. În acest caz, perechile de baze complementare sunt adenină - uracil (A - U) și guanină - citozină (G - C).

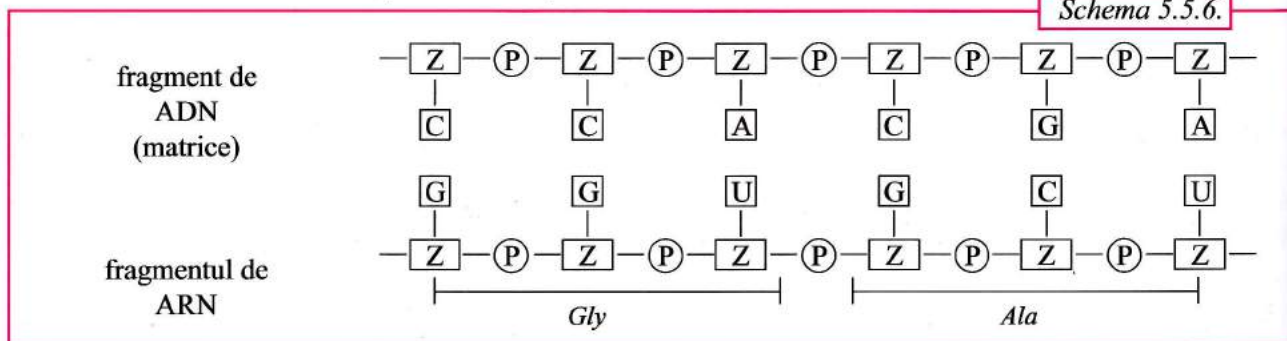
Secvența mononucleotidelor din macromolecula unui acid nucleic (structura primară) este esențială pentru rolul biologic al acestuia. Molecula de ADN este sediul informației genetice. Succesiunea celor patru baze azotate în catena polinucleotidică a ADN-ului dă indicații precise despre succesiunea aminoacizilor în macromoleculele proteice. Un grup de trei nucleozide cu o anumită secvență formează un codon care codifică un anumit aminoacid. De exemplu, glicina are codul GGU, iar alanina GCU. Codul unui aminoacid este același la toate organismele vii, indiferent de poziția lui pe treapta evoluției. Codul genetic este universal. Succesiunea codonilor în macromolecula de ADN corespunde succesiunii aminoacizilor în macromolecula proteică. Sinteza proteinelor conform informației genetice din ADN este un proces biochimic

complex, studiat de genetică, care poate fi reprezentat, mult simplificat, astfel:



Procesul se bazează pe complementaritatea bazelor azotate. Catena de ADN servește ca matrice pentru transcrierea informației în ARN. Structura ARN-ului sintetizat este complementară structurii ADN-ului matrice. Codonilor din ADN le corespund codoni de baze conjugate în ARN. Acizii ribonucleici transportă informația genetică și servește ca tipar pentru sinteza proteinelor (schema 5.5.6.).

Schema 5.5.6.



S-a stabilit că un segment de ADN, adică o genă, controlează sinteza unei polipeptide. Descoperirea și elucidarea relației acizi nucleici - proteine, care este una dintre cele mai mari realizări ale secolului al XX-lea, a deschis calea unei noi tehnologii, ingineria genetică.



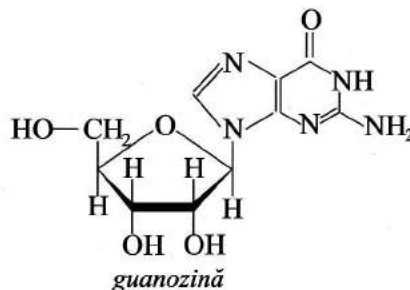
Aplicații

- Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

 - Acizii nucleici sunt obținuți prin policondensarea biochimică a (mononucleotidelor/monozaharidelor).
 - Monozaharida din macromolecula de ARN este (D-glucoza/D-riboza).
 - Adenina este o bază (purinică/pirimidinică).
 - Nucleozidele (conțin/nu conțin) un rest de acid fosforic.
 - Guanina are ca bază complementară (adenina/citozina).

- Guanozina este o ribonucleozidă cu formula plană alăturată. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la guanozină.

- Se obține prin condensarea D-ribozei cu guanină, o bază purinică.
- Are în moleculă trei grupe hidroxil fenolice.
- Are formula moleculară $C_{10}H_{13}O_5N_5$.
- Are aceeași nesaturare echivalentă ca și naftalina.



Portofoliu

Identificarea persoanelor în diferite situații (justiție, accidente etc.) se face cu ajutorul testului ADN. Informați-vă și întocmiți un referat cu această temă.

Concluzii

- Proteinele, polizaharidele și acizii nucleici sunt compuși macromoleculari care îndeplinesc funcții importante în organismele vii.
- Se obțin din procese biochimice complexe de policondensare: proteinele din aminoacizi, amidonul din α -glucoză, celuloza din β -glucoză, acizii nucleici din mononucleotide.
- Proteinele și polizaharidele sunt scindate de enzime specifice până la constituenții de bază (aminoacizi și, respectiv, monozaharide).

Acțiunea poluantă a compușilor organici

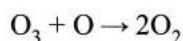
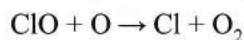
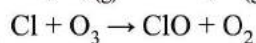
Mulți compuși organici cu funcțiuni sunt produși utilizați în diferite domenii de activitate (alcooli, pesticide, coloranți etc.) sau sunt intermediari în diferite sinteze (fenoli, amine, derivați halogenați etc.).

Din diferite motive, unii compuși ajung în mediul ambiant și dacă, într-un anumit mod, dăunează organismelor vii, bunurilor materiale și peisajelor sunt substanțe poluante.

În ultimii ani s-a constatat subțierea stratului de ozon din atmosferă.

Incrimate pentru producerea acestui fenomen, pe lângă alți compuși emiși în atmosferă, sunt și fluorocarburile sau clorofluorocarburile, ca de exemplu freonul 12 (CF_2Cl_2). Freonul este folosit ca agent frigorific în frigidere, ca agent pulverizant în spray-uri etc.

Ajuns în straturile superioare ale atmosferei atacă ozonul, transformându-l în oxigen molecular.



În stratosferă, ozonul formează un înveliș care reține o parte din radiațiile ultraviolete periculoase pentru organismele vii și reflectă radiațiile cosmice.

Principalele efecte negative provocate de acest fenomen sunt:

- formarea ploilor acide cu acțiune distrugătoare asupra vegetației;
- reducerea dezvoltării planctonului oceanic și al vegetației terestre;
- diminuarea eficacității sistemului imunitar la animale;
- favorizarea bolilor de ochi (cataractă) și a cancerelor de piele.

Ozonul se formează local și în atmosferă joasă, datorită în special emisiilor de gaze de eșapament ale autovehiculelor, în prezența luminii solare. În concentrații extrem de mici, ozonul are un efect de învioreare asupra organismului. În cantități mai mari, așa cum apare în atmosfera orașelor aglomerate, ozonul devine periculos pentru viața plantelor, a animalelor și a oamenilor.

Un alt fenomen îngrijorător este poluarea apelor și a solului.

Apa, sursa de viață a organismelor din toate mediile, poate fi poluată cu diverși agenți nocivi. Dintre aceștia amintim numai o parte:

- pesticidele folosite în lucrările agricole care migrează în sol și ajung în apele subterane sau în apele curgătoare;
 - detergenții folosiți în procesele tehnologice din industria extractivă;
 - detergenții din apele menajere;
 - deșeuri solide și reziduuri menajere (fibre sintetice, ambalaje din mase plastice, din hârtie și carton etc.);
 - resturi obținute prin arderea incompletă a biomasei (lemnul, tutunul, masele plastice);
 - poluanți ai aerului sub formă de ploi acide.
- Toți agenții poluanți din aer și apă ajung în final în sol alături de:
- deșeuri (cauciuc, resturi de fire și fibre sintetice, mase plastice);
 - îngrășăminte chimice, insecticide, ierbicide, fungicide;
 - produse petroliere.

Agenții poluanți au influență nocivă asupra omului. Chiar industria



Produs pulverizat cu freon



Poluare cu gaze de eșapament



Ape reziduale



Gunoaie menajere

alimentară și cea farmaceutică pot deveni serioase surse de agenți poluanți.

Toxici pentru organism sunt anumiți coloranți, aromatizanți și conservanți folosiți în industria alimentară. S-a dovedit că produsele din carne la a căror conservare s-au folosit substanțe pe bază de nitriți au acțiune toxică asupra organismului. Același pericol îl prezintă o serie de medicamente.

Prevenirea poluării mediului se poate realiza prin:

- folosirea unor filtre performante în industrie;
- diminuarea emisiilor de gaze în atmosferă;
- epurarea apelor reziduale;
- supravegherea agenților industriali pentru a nu deversa în apele curgătoare ape reziduale toxice;
- stocarea reziduurilor toxice astfel încât să nu afecteze mediul înconjurător;
- depozitarea gunoaielor în spații special amenajate.

Poluarea mediului este consecința lipsei de prevedere, a lipsei pregătirii ecologice și a ignoranței. Orice gest al fiecăruia dintre noi care duce la poluarea mediului în care trăim este de condamnat. Față de astfel de gesturi necugetate, fiecare locuitor al acestei planete este dator să ia o poziție fermă.

Prioritatea majoră a timpurilor noastre este de a proteja și de a conserva pentru generațiile viitoare mediul de viață.

Aplicații

Urmăriți jurnalele posturilor de TV și radio, precum și articolele din presă pentru un timp mai îndelungat și rețineți informațiile despre cazurile de poluare cu pesticide, fenoli, nitroderivați, coloranți sau alte substanțe organice. Notați:

- locul unde s-a produs poluarea;
- cauzele care au condus la această poluare;
- factorii responsabili de această poluare;
- deciziile luate de factorii responsabili;
- reacția organizațiilor ecologiste și a guvernelor;
- consecințele poluării asupra faunei, a florei, a activităților oamenilor din zona poluată.

Documentați-vă și aflați:

- formula chimică a substanței poluante;
- în ce constă acțiunea ei toxică;
- care este procesul tehnologic în care se utilizează, dacă este un intermediar de reacție sau o materie primă sau care este procesul tehnologic de obținere, dacă este un produs finit;
- alte informații despre substanța poluantă pe care le considerați interesante.

Formulați o părere personală despre cazul avut în atenție și urmăriți evoluția evenimentelor. În orele de chimie, inițiați o dezbatere despre cazurile de poluare urmărite.



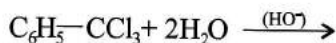
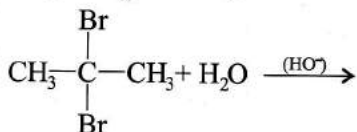
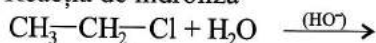
Poluarea solului cu reziduuri petroliere

Exerciții recapitulative

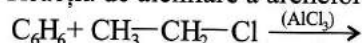
1. Principalele proprietăți chimice ale compușilor organici cu funcțiuni simple sunt indicate în schemele de mai jos. Completați ecuațiile reacțiilor indicate. Denumiți reactanții și produșii de reacție. Propuneți și alte exemple.

○ Compuși halogenați

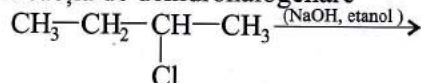
*• Reacția de hidroliză



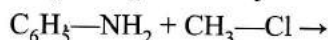
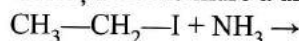
• Reacția de alchilare a arenelor



• Reacția de dehidrohalogenare

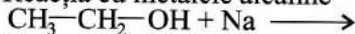


*• Reacția de alchilare a amoniacului și a aminelor

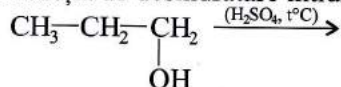


○ Alcooli

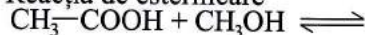
*• Reacția cu metalele alcaline



• Reacția de deshidratare intramoleculară

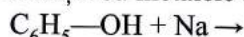


• Reacția de esterificare

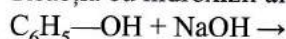


○ Fenoli

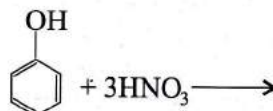
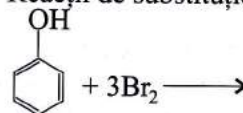
*• Reacția cu metalele alcaline



*• Reacția cu hidroxizii alcalini

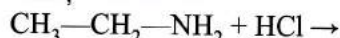


• Reacții de substituție pe nucleul aromatic

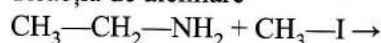


○ Amine

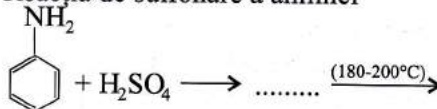
*• Reacția cu acizii



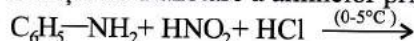
*• Reacția de alchilare



*• Reacția de sulfonare a anilinei

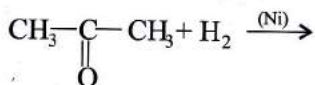
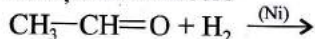


*• Reacția de diazotare a aminelor primare aromatice

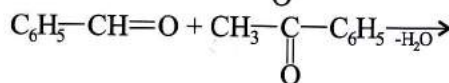
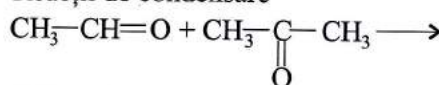


○ Compuși carbonilici

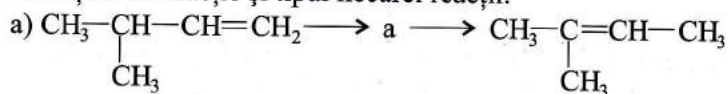
*• Reacția de reducere

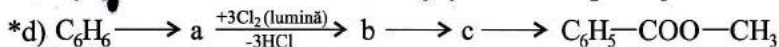
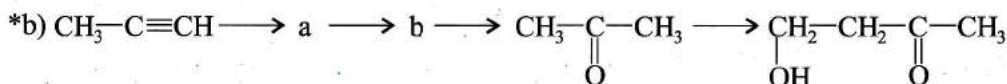


*• Reacții de condensare

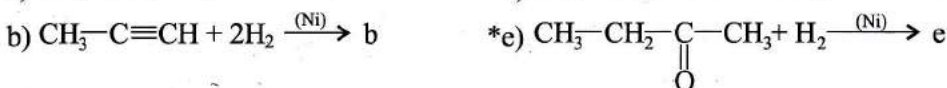
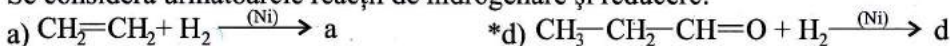


2. Identificați intermediarii și reactanții în sintezele de mai jos. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați condițiile de reacție și tipul fiecărei reacții.



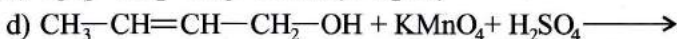
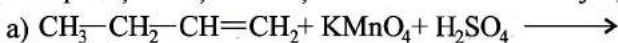


3. Se consideră următoarele reacții de hidrogenare și reducere:



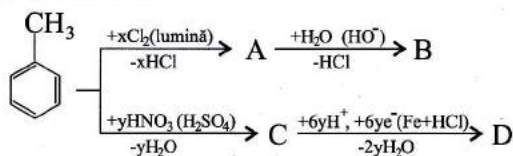
Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și calculați masele de compuși a, b, c, d, e, f care se obțin dacă în fiecare reacție se consumă 6 moli de hidrogen.

*4. Completați ecuațiile reacțiilor de oxidare de mai jos, studiați procesele redox și stabiliți coeficienții.



Calculați numărul de moli din fiecare substrat organic care poate fi oxidat cu câte 200 mL de soluție acidă de KMnO_4 de concentrație 2M.

5. Se consideră următoarele transformări:

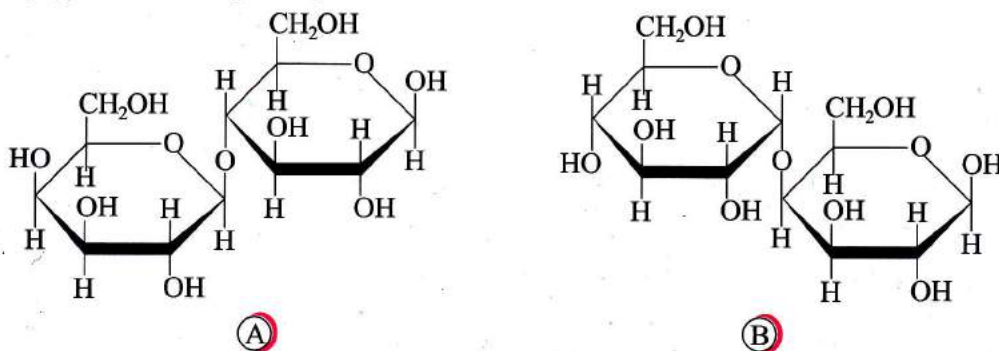


Compusul A conține 28,06% clor, iar compusul C are raportul de masă C:H:O:N = 16,8:1:19,2:8,4.

a) Identificați substanțele organice A, B, C și D și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

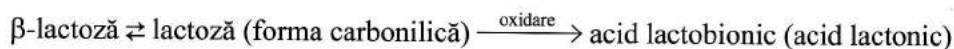
b) Calculați masa de compus D ce se obține din 36,8 g de toluen cu un randament de 90%.

6. Lactoza este o dizaharidă care se găsește în lapte în proporție de circa 5% și se formează în glanda mamară. Prin hidroliză formează D-glucoză și D-galactoză. Este o dizaharidă cu legătură monocarbonilică. Legătura este β -glicozidică din partea galactozei.

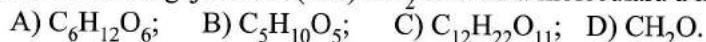


a) Care dintre structurile A și B de mai sus reprezintă lactoza. Se va ține seama că în β -galactoză hidroxilul glicozidic este orientat de cealaltă parte a planului ciclului decât hidroxilul din poziția 2.

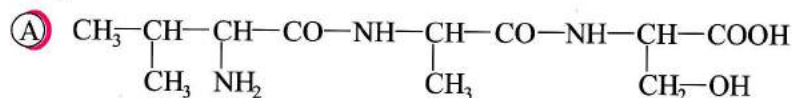
b) Precizați dacă lactoza are caracter reducător și în caz afirmativ scrieți ecuația reacției de oxidare. În ce condiții poate avea loc această reacție?



7. O monozaharidă A are compoziția procentuală de masă: 40% C; 6,66% H; 53,33% O. La oxidarea unui mol de monozaharidă A se degajă 112 L (c.n.) CO_2 . Formula moleculară a monozaharidei A este:



8. Se consideră tripeptida:

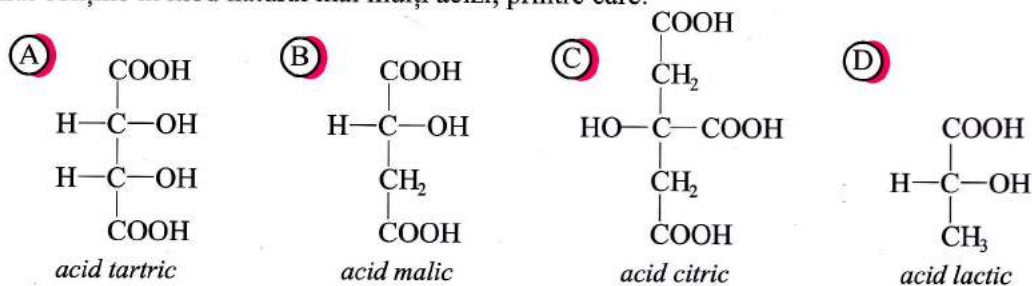


a) Scrieți ecuația reacției de hidroliză totală a tripeptidei A.

b) Scrieți formula plană și denumirea dipeptidelor ce pot rezulta la hidroliza tripeptidei A.

c) Scrieți ecuațiile reacțiilor tripeptidei A cu: Na, NaOH, HCl.

9. Vinul conține în mod natural mai mulți acizi, printre care:



a) Identificați acizii care au în moleculă un atom de carbon asimetric și scrieți formulele structurale ale enantiomerilor care lipsesc.

b) Identificați acidul care poate prezenta o formă optic inactivă și scrieți formulele structurale ale stereoisomerilor acestui acid.

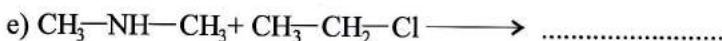
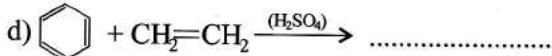
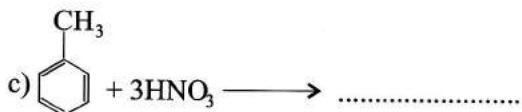
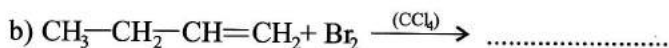
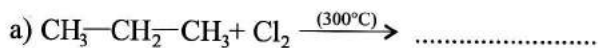
10. a) Completați ecuațiile reacțiilor de mai jos.

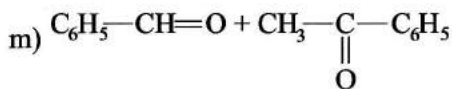
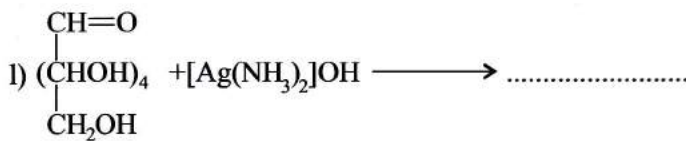
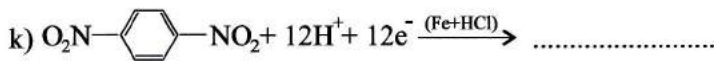
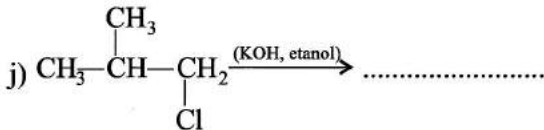
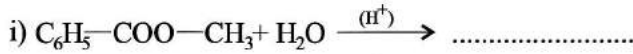
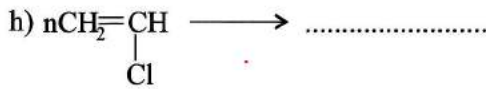
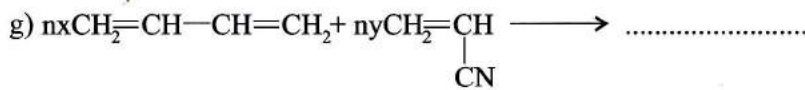
b) Identificați procesele chimice de: halogenare, alchilare, nitrare, reducere, polimerizare, oxidare, copolimerizare, hidroliză, condensare.

c) Identificați o reacție de adiție, o reacție de substituție, o reacție de eliminare.

d) Indicați câte o utilizare a procesului chimic sau a produșilor de reacție.

e) Identificați reacțiile care au loc cu mărirea numărului de atomi de carbon din molecula organică.





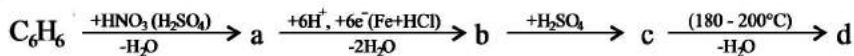
11. Subliniați denumirea compușilor organici care îndeplinesc condițiile cerute.

a) Au moleculele asociate prin legături de hidrogen: fenolii, esterii, alchenele, alcoolii, glucoza, cetonele, acizii nucleici, aminele, aldehydele, proteinele.

b) Sunt substanțe solide la temperatura obișnuită: valina, amilopectina, etanolul, clorometanul, glucoza, acidul acetilsalicilic, acidul acetic, acetona, metanalul, fenolul.

c) Sunt solubile în apă: etanalul, glucoza, glicina, zaharoza, celuloza, etanolul, metilamina, benzoatul de sodiu, naftalina, fenolatul de sodiu, clorura de fenilamoniu.

12. Se consideră schema de reacții:



a) Identificați compușii organici a, b, c, d și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Indicați caracterul acido-bazic al compusului b și identificați reacția din schemă în care este pus în evidență acest caracter.

c) Indicați dacă substanța d poate forma un amfion și în caz afirmativ scrieți formula plană a acestuia și explicați formarea lui.

d) Calculați masa de compus d obținută, dacă s-au introdus în proces 312 kg de benzen, considerând reacțiile totale.

e) Indicați câte o utilizare a compușilor b și d.

13. Se consideră reacția de nitrare:

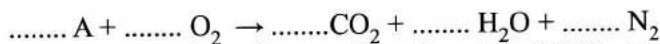


a) Identificați compusul organic A și scrieți ecuația reacției chimice.

b) Determinați formula moleculară a compusului A.

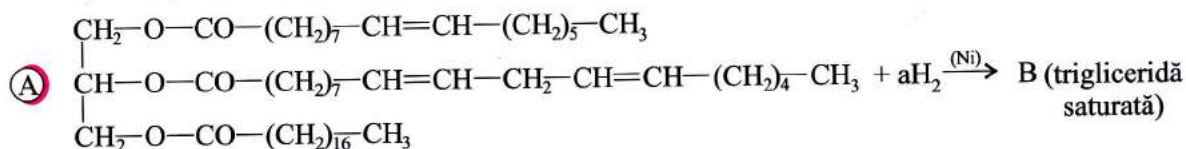
c) Calculați compoziția procentuală de masă a compusului A.

d) Compusul A este instabil. Completați ecuația reacției ce are loc la descompunerea cu explozie a compusului A.



e) Calculați volumul gazelor rezultate din reacție, măsurat la 500°C și 1 atm, dacă s-au descompus 10 moli de compus A.

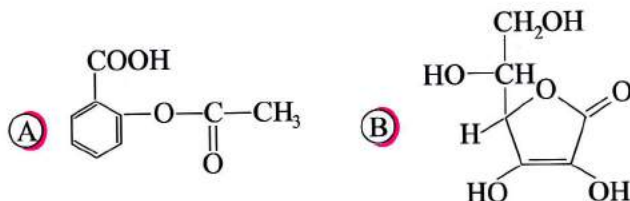
14. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la următoarea reacție de hidrogenare.



- Coeficientul a este 3.
- Triglicerida A are NE=6.
- Triglicerida A are NE=3.
- Triglicerida B este 1-palmitil-2,3-distearil-glicerol.
- Un mol de trigliceridă A poate să decoloreze 9,6 kg de soluție de brom, de concentrație 5%.

15. Calculați volumul de hidrogen, măsurat la 77°C și 3,5 atm care este necesar hidrogenării a 1768 g de trioleină, considerând reacțiile totale.

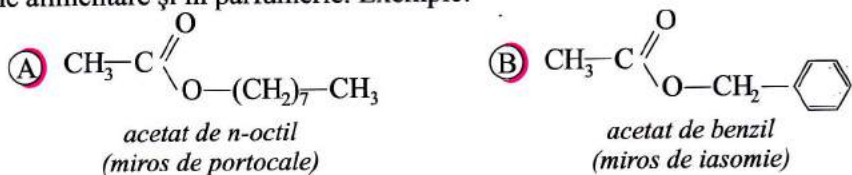
16. În unele preparate farmaceutice, aspirina este asociată cu vitamina C. Formulele plane ale celor două substanțe sunt:



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la cele două substanțe.

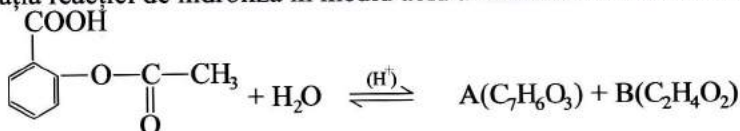
- Formula A este formula acidului acetilsalicilic, iar formula B este formula vitaminei C.
- Acidul acetilsalicilic are formula moleculară $C_9H_8O_4$.
- Diferența între conținutul în oxigen, procente de masă, al vitaminei C și cel al aspirinei este 19.
- Ambele substanțe au în moleculă o grupă esterică.
- Ambele substanțe sunt compuși organici cu funcțiuni mixte.

17. Esterii alcoolilor monohidroxilici inferiori sunt lichide cu mirosuri plăcute și unii dintre ei sunt utilizați ca arome alimentare și în parfumerie. Exemple:



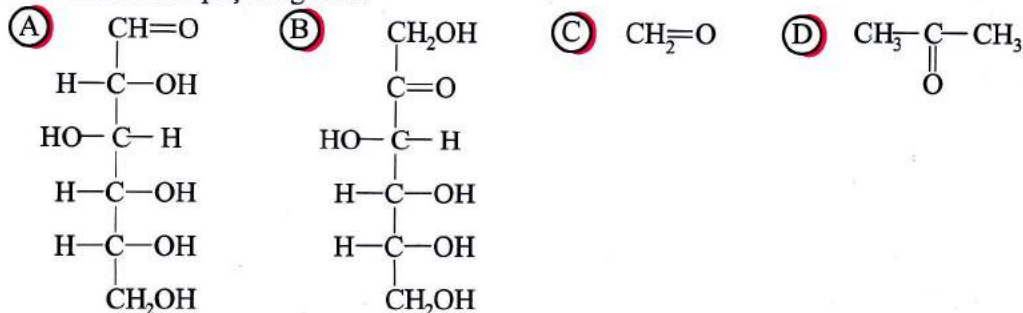
- Scrieți ecuația reacției de obținere a compusului B prin esterificare directă.
- Identificați numărul de atomi de carbon primari din compusul A.
- Determinați formula moleculară a compusului B și calculați conținutul său în oxigen, exprimat în procente de masă.

18. Completați ecuația reacției de hidroliză în mediu acid a acidului acetilsalicilic.



Test de evaluare 2

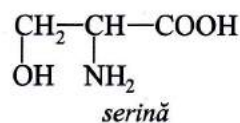
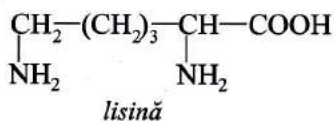
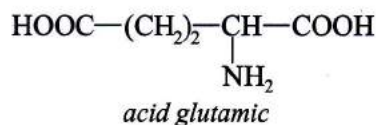
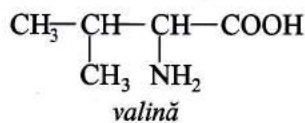
3p 1. Se consideră compușii organici:



În fiecare item, alegeți varianta corectă.

- a) Sunt monozaharide:
 A) A și B; B) C și D; C) toți; D) nici unul.
- b) Nu au moleculele asociate prin legături de hidrogen:
 A) A și B; B) C și D; C) toate; D) numai C.
- c) Reduc reactivii Tollens și Fehling:
 A) A și B; B) C și D; C) A și C; D) B și D.
- d) Sunt solubile în apă:
 A) A și B; B) C și D; C) toate; D) nici una.
- e) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte:
 A) toate; B) A și B; C) numai D; D) nici una.
- *f) Formează prin reducere un singur compus:
 A) numai B; B) toți; C) A, C și D; D) A și B.

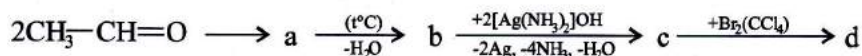
3p 2.* Se consideră aminoacizii:



Folosind acești aminoacizi, scrieți formula plană a unor peptide cu următoarele caracteristici:

- a) 1 mol de dipeptidă A poate reacționa teoretic cu 3 moli de Na și cu 2 moli de NaOH;
 b) 1 mol de dipeptidă B poate reacționa teoretic cu 2 moli de HCl la rece și 1 mol de NaOH;
 c) 1 mol de dipeptidă simplă C poate reacționa teoretic cu 1 mol de Na, cu 1 mol de NaOH și cu 1 mol de HCl la rece.

3p 3.* Se consideră schema de reacții:



- a) Identificați compușii organici a, b, c, d și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.
 b) Identificați reacțiile de adiție și eliminare.
 c) Identificați substanțele care conțin atomi de carbon asimetrici.
 d) Scrieți formulele de proiecție ale enantiomerilor compusului a.
 e) Calculați masa de etanal necesară obținerii a 10 moli de compus d, dacă randamentul global al procesului este 80%.

Notă: 1 punct din oficiu

Răspunsuri

Capitolul 1. 1.1. 3. a) B; b) C) c) A, B, C. 1.2. 2. c) 4,04g. 3. a) B; b) C; c) A; d) D. 4. $C_2H_2Br_2$, 3 izomeri. 1.3. 2. a) 2-propanol; d) 4,8 kg. 3. $C_4H_{10}O$. 1.4. 3. a) B; b) C; c) A; d) D. 4. a, c, d, e. 5. a) $C_8H_{10}O_2$; b) 48:5:16; e) 276 g. 1.5. 2. a) $C_nH_{2n+3}N$; b) dimetilamină; c) $C_nH_{2n-5}N$; d) N,N-dimetilanilină. 3. C_3H_9N . 4. a) C; b) C; c) A; d) D. 8. a) 1:2; b) 61,8 g. 1.6. 3. C_4H_8O . 5. 600 kg. 6. b) 134,4L. 8. a) 17,6% A, 46,4% B, b) 1:2:5; c) 88 g A, 232 g B; d) 51,2%. 1.7. 4. 92,85%. 5. 3,68%, 10,8%. 1.8. 3. a) A=acid acetic; b) 72 g. 4. a) $C_3H_6O_2$. 5. b) 390g C_6H_6 . **Test de evaluare:** 2.2*. a, b, d, e. 3.3*. b) $C_9H_{13}O_3N$.

Capitolul 2. 2.1. 4. a) C_2H_5Cl . 5. b) 16 g. 6. b) 108,8 kg. 7. f) A. 8. $C_5H_{12}O$. 2.2. 1. a) 19,68 kg; b) 1,482 kg, c) 12,6 kg. 2. 96%, 93,75%. 3. 85%. 4. 15:4:1. 5. 850,5 kg. 6. 1,17 kg. **Test de evaluare:** 5*. 80%, 90%. 5. 80%. 2.3. 2. c) 470 L. 3. a) C_3H_7Br . 4. a) C_8H_{10} , $C_8H_8Cl_2$; c) 1,64 m³. 5. a) 5:1; b) 16,34% C_6H_{12} . 10. a) 60%, 80%; b) 918 kg. **Test de evaluare:** 4.4* a) 1:2; b) 224 m³; c) 66,15 kg. 2.4. 4. b) 89,9%; c) 19,5 kg, 2,925 kg. 5. a) A; b) B; c) C; d) D. 7. c) 574 kg A și 1056,66 kg D. 8. b) 112m³, 660 kg. 9. b) 1370g. **Test de evaluare:** 2. c) 2250 g. 2.5. 3. b) 21,05 kg. 4. a) 50,1 kg; b) 40,64%. 5. 62,28g. 2.6. 2. b, c, f, g. 6. a) 5; b) 57,33g. 7. 98%. 8. 190,66g. 10. a) 67,2 L, b) 140,8 g. **Test de evaluare:** 2. c) 390,015 kg; d) 9,15 m³. 3. b) 336 L. 2.7. 2. B. 3. d) 32,8 m³, 208 kg, 224 kg. 4. b) 403,2 m³. 5. 424 kg. 6. a) B; b) C. 7. a, c, d, e. 8. b) 3:2; c) 456,12 kg; d) 68,41%. 9. a) $C_3H_3N : C_4H_6 : C_8H_8 = 1:2:1$; c) 5,28%. 10. 580,55 kg. 2.8. 2. b) 720 kg. 4. b) 408,16 kg. 5. 1,71 moli. 2.9. 6. b) 93,33 m³. 7. a) 1424 g; b) 652 g; c) 497,77 L. **Test de evaluare:** 3.3*684 g. 4.4* 117 - 1160. 2.10. 3. b) 168 g. 7. c) 1493,33 g. 8. b) 1:1; c) 1128 kg, 300 kg. 2.11. 1. c) 337,5 kg. 2. b) 97,5 kg. 4. 66,66%. 2.12. 2. 10 g. 3. a) 40,54% metanol, 59,46% etanol; b.) 1,25 L; c) 800 g. 4. a) 40,4 g/mol; b) 1,44 L; c) 180 g. **Test de evaluare:** 2*. a) $C_{20}H_{18}O$; b) 5,84%; c) 12; e) 424 kg. 3. 29,36 g.

Capitolul 3. 3.2. 6. a) 10 g; b) 4,7 g. 3.3. 2. a) C_3H_9N . **Test de evaluare:** 5*. c) 20 g.

Capitolul 4. 5. $C_3H_6O_3$, acid 2-hidroxiopropanoic. 9. a) $C_5H_{12}O$, 2-metilbutanol, $C_4H_6O_3$, anhidridă acetică. **Test de evaluare:** 5.5*. a) C_4H_9Br .

Capitolul 5. 5.1. 11. a) $C_{10}H_{19}O_4N_3$. **Test de evaluare:** 1.1.* c) 800 g. 2.2.* d) 26,52%. 5.3. 3. a) 15%; b) 8,27%. 4. 80%. 5. 13,33% glucoză; 6,66% fructoză; 1,62% glucoză; 0,81% fructoză. 6. A. 7. A. 5.4. 3. a) 2:5; b) 1,8% glucoză, 8,55% zaharoză. 4. a) 2:2:500; b) 3:1. 5. C. 6. a) 3618 g; b) 24,6 L. 8. 4 moli; 32,8 L. 9. 1857,6 kg. 12. a) 1:0,35; b) 874,8 kg; c) 1220 kg. 13. a) 1152 kg; b) 408 kg. **Test de evaluare:** 4.4*. a) 243,75 kg; b) 115,35 kg.

Exerciții recapitulative. 4. 0,2 moli; 0,5 moli; 0,166 moli, 0,1428 moli. 5. b) 49,32 g. 7. B). 12. d) 692 kg. 13. b) $C_6H_3N_3O_7$; c) 31,44% C, 1,31% H, 18,34% N, 48,9% O; e) 5,7 m³. 15. 49,2 L. 17. c) $C_9H_{10}O_2$, 21,33%. **Test de evaluare 1.** 3,3*. 5:1. **Test de evaluare 2.** 3*. c) 1100 g.

Bibliografie

1. Nenișescu, C.D. Chimie organică vol. I și II. Ediția a VIII-a, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1980.
2. Hendrickson, J.B., Cram, D.J., Hamomond, G.S., Chimie organică, Editura Științifică și Enciclopedică, 1976.
3. Cornea, F., Chimie organică, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1983.
4. Avram, M., Chimie organică, vol. I, II, București, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1983.
5. Blaga, A., Popescu, M., Stroescu, M., Tehnologie chimică generală și procese tip, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1983.
6. Petrovanu, M., Herșcovici, M., Istoria chimiei, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1967.
7. Albu, C. Brezeanu, M., Mică enciclopedie de chimie, București, Editura Enciclopedică Română, 1974.
8. Academia Republicii Socialiste România, Secția de științe chimice, Colectivul de nomenclatură chimică, Nomenclatură chimică organică, București, Editura Republicii Socialiste România, 1986.
9. Cojocaru, L., Hâncu, D., Teste grilă de chimie organică, derivați monovalenți, Editura Fast Print, 1998.
10. Ciocic, A., Vlăsceanu, N., Lucrări practice de chimie organică pentru liceu, Craiova, Ed. Scrisul Românesc, 1983.
11. Roșca, S., Introducere în chimia organică, București, Editura Fast Print, 1997.
12. Baci, I., Ursea, L., Chimie organică, Îndreptar de laborator pentru liceu, București, Editura Convocarb, 1994.
13. L.I. Ciplea, Al. Ciplea, Poluarea mediului ambiant, Ed. Tehnică, București, 1978.
14. Cercasov, C., Baci, I., Ciobanu, A., Nicolae, A., Popa, E., Zăvoianu, D., Chimie organică pentru perfecționarea profesorilor, Editura Universității din București, 2000.
15. Cuiban, F., Bolocan, I., Barbu, H., Chimie organică modernă, Editura Universității din Ploiești, 2004.
16. Rosetti - Colțoiu M., Mîtreă N., Biochimie, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1985.
17. Mohora, M, Biochimie medicală, Editura Niculescu, București, 2004.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Perioade		Blocul s																		Blocul d		Blocul p																																																																				
GRUPE		1 (IA)									2 (IIA)									3	4	13 (IIIA)										14 (IVA)										15 (VA)										16 (VIA)										17 (VIIA)										18 (VIIIA)																		
3	Li	6,341	4	Be	9,00238																			1	H	1,00797	2	He	4,00260																																																													
10	Li	124	15	Be	215																			2,1	H	1,00797	1s ¹	2	He	4,00260																																																												
11	Na	22,98977	12	Mg	24,305																			3	Al	26,9815385	13	B	10,811	6	C	12,011	7	N	14,007	8	O	15,999	9	F	18,998	10	Ne	20,179																																														
0,9	Na	119	1,2	Mg	176																			1,5	Al	138	1,8	Si	188	2,1	P	30,97	1,5	Ga	69,72	1,8	Ge	72,61	2,1	As	74,9216	2,4	Se	78,96	2,5	Br	79,904	3	Kr	83,80																																								
19	K	39,0983	20	Ca	40,08	21	Sc	44,9559	22	Ti	47,88	23	V	50,94	24	Cr	51,995	25	Mn	54,938	26	Fe	55,845	27	Co	58,933	28	Ni	58,69	29	Cu	63,546	30	Zn	65,39	31	Ga	69,723	32	Ge	72,61	33	As	74,9216	34	Se	78,96	35	Br	79,904	36	Kr	83,80																																					
0,8	Potasiu	100	1,0	Calcium	141	1,3	Scandiu	151	1,5	Titan	158	1,6	Vanadiu	156	1,6	Crom	156	1,5	Mangan	171	1,8	Fier	182	1,8	Cobalt	181	1,8	Nichel	176	1,9	Capru	178	1,6	Zinc	216	1,5	Galiu	138	1,8	Germaniu	167	2,0	Arsen	231	2,4	Seleniu	228	2,6	Brom	273	Kripton	223																																						
37	Rb	85,4678	38	Sr	87,62	39	Y	88,9059	40	Zr	91,224	41	Nb	92,904	42	Mo	95,94	43	Tc	98	44	Ru	101,07	45	Rh	102,905	46	Pd	106,42	47	Ag	107,868	48	Cd	112,411	49	In	114,82	50	Sn	118,71	51	Sb	121,757	52	Te	127,603	53	I	126,905	54	Xe	131,29																																					
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,5	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,8	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9	Argint	179	1,7	Cadmium	207	1,7	Indiu	133	1,8	Staniu	169	1,9	Stibiu	198	2,1	Telur	208	2,5	Iod	241	Xenon	286																																						
0,6	Rubidiu	96	1,0	Strontiu	131	1,3	Ytriu	152	1,4	Zirconiu	160	1,6	Niobiu	156	1,6	Molibden	166	1,9	Tecnețiu	161	2,2	Ruteniu	133	2,2	Rodiu	178	2,2	Paladiu	192	1,9</																																																												