

Cuprins

Volumul I

1. Obiectul și importanța chimiei organice	7
1.1. Introducere	7
Definiția chimiei organice	8
Surse de materie organică pe planeta noastră	9
1.2. Izolarea și purificarea substanțelor organice	10
Cristalizarea și recristalizarea	10
Distilarea	11
Extracția cu solvenți	14
Cromatografia	23
1.3. Analiza elementală a substanțelor organice	26
1.4. Formula chimică	28
Probleme rezolvate	35
1.5. Clasificarea compușilor organici	42
1.6. Nomenclatura compușilor organici	45
1.7. Legături chimice în compușii organici	48
1.8. Efecte electronice	53
1.9. Intermediari în chimia organică	64
2. Hidrocarburi	72
2.1. Alcani (parafine)	72
Probleme rezolvate	89
2.2. Cicloalcani, cicloparafine sau naftene	109
Probleme rezolvate	120
2.3. Alchene (olefine)	122
Probleme rezolvate	141
2.4. Alcadiene	167
Probleme rezolvate	175
Terpenoide	205
Carotinoide	206
Steroide	207
Probleme rezolvate	208
Sinteze de compuși ciclici	214
2.5. Alchine	219
Probleme rezolvate	228
2.6. Hidrocarburi aromatice	246
2.6.1. Hidrocarburi aromatice mononucleare	246
2.6.2. Hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate liniar	267
Probleme rezolvate	273

Volumul al II-lea

3. Compuși organici cu funcțiuni monovalente

- 3.1. Derivați halogenați. Probleme rezolvate
- 3.2. Compuși hidroxilici
 - 3.2.1. Alcooli. Probleme rezolvate
 - 3.2.2. Fenoli. Probleme rezolvate
- 3.3. Eteri. Probleme rezolvate
- 3.4. Nitroderivați. Probleme rezolvate
- 3.5. Amine. Probleme rezolvate
 - 3.5.1. Reacția de diazotare
 - 3.5.2. Reacția de cuplare. Probleme rezolvate
 - 3.5.3. Substanțe colorante

4. Compuși organici cu funcțiuni divalente

- Compuși carbonilici (aldehide și cetone)
- Probleme rezolvate

5. Compuși organici cu funcțiuni trivalente

- 5.1. Acizi carboxilici. Probleme rezolvate
 - 5.1.1. Acizi grași saturați
 - 5.1.2. Acizi grași nesaturați
 - 5.1.3. Săpunuri și detergenți
- 5.2. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici
 - 5.2.1. Halogenuri de acil, R-COX
 - 5.2.2. Anhidride acide, (RCO)₂O
 - 5.2.3. Esteri, R-COOR'. Probleme rezolvate
 - 5.2.3.1. Lipide
 - 5.2.4. Amide, RCONH₂. Probleme rezolvate
 - 5.2.5. Nitrili, R-C≡N. Probleme rezolvate
 - 5.2.6. Hidrazidele și azidele acizilor carboxilici

6. Izomeri

- 6.1. Izomeria optică (enantiomeria). Probleme rezolvate

7. Compuși organici cu funcțiuni mixte

- 7.1. Hidroxiacizi. Probleme rezolvate
- 7.2. Aminoacizi. Probleme rezolvate
- 7.3. Peptide. Probleme rezolvate
- 7.4. Proteine. Probleme rezolvate
- 7.5. Enzime
- 7.6. Vitamine
- 7.7. Hormoni
- 7.8. Acizi nucleici
- 7.9. Metabolismul proteinelor
- 7.10. Zaharide
 - 7.10.1. Monozaharide. Probleme rezolvate
 - 7.10.2. Dizaharide
 - 7.10.3. Polizaharide

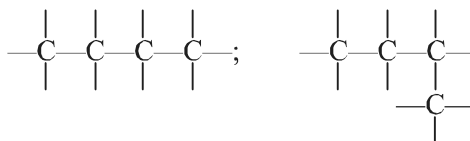
2. HIDROCARBURI

2.1. ALCANI (parafine)

Definiție

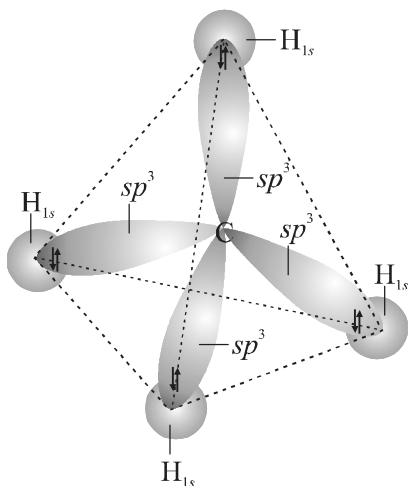
Alcanii sunt hidrocarburi aciclice saturate care conțin atomi de carbon legați prin legături σ , formând catene liniare sau ramificate.

Formulă generală

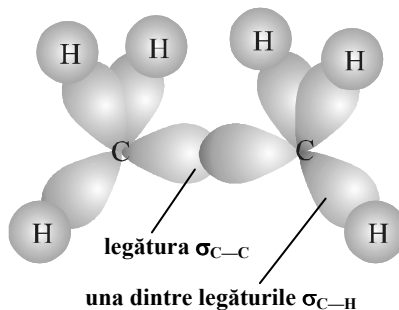


Structură

Atomii de carbon implicați în legătura σ sunt hibridizați sp^3 având configurația tetraedrică cu un unghi între legături de $109^\circ 28'$ (fig. 2.1).

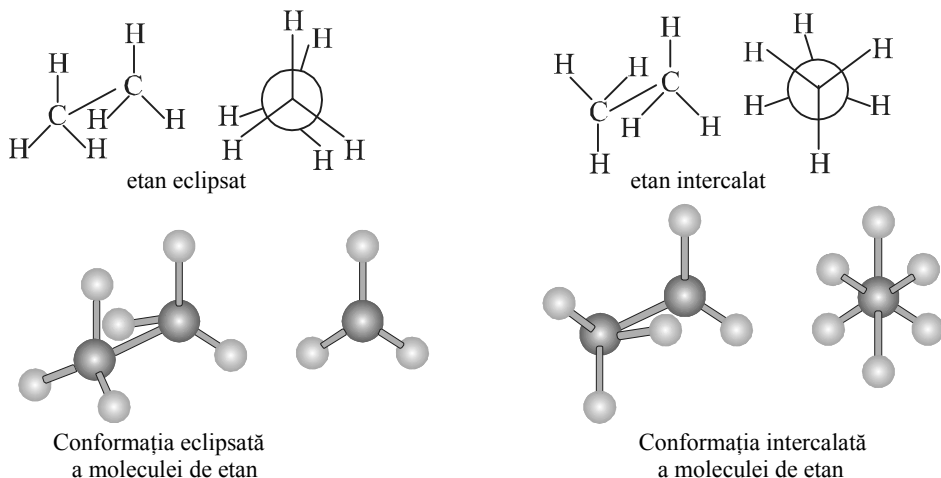


Structura metanului: patru legături σ_{C-H} , realizate prin întrepătrunderea axială avansată a orbitalilor hibridi sp^3 ai atomului de carbon cu orbitalii $1s$ ai atomilor de hidrogen



Legături chimice în molecula de etan

Simpla legătură C—C permite rotirea în jurul acestei legături, de aceea grupele funcționale ocupă o infinitate de poziții în spațiu remarcabile fiind două: eclipsată și intercalată, mai stabilă pentru că repulsiile între atomii de hidrogen sunt minime.



Izomerii sterici sunt izomerii în care atomii au aceleași conectivități, dar diferă prin orientarea atomilor în spațiu.

Izomerii de conformație sunt stereoizomeri care pot trece unul în celălalt prin rotirea atomilor în jurul unei legături simple din molecule.

Exercițiu

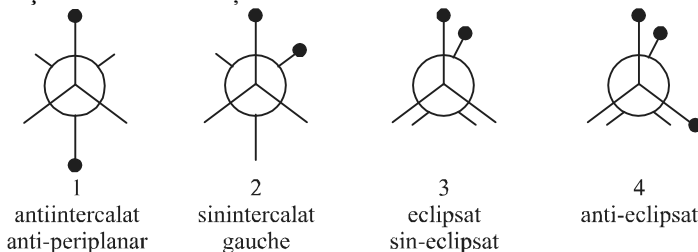
Scrieți conformerii butanului. Arătați care sunt conformerii mai stabili.

Rezolvare

În molecula butanului $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, există trei legături C—C susceptibile de rotație. Numărul conformerilor posibili este mai mare.

Molecula poate fi asimilată cu un etan substituit cu câte o grupă metil la fiecare din cei doi atomi de carbon.

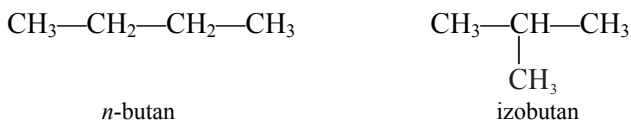
În cursul unei rotații de 360° molecula va trece prin două conformații eclipsate neechivalente și două conformații intercalate de asemenea neechivalente între ele.



Conformația cea mai stabilă, în care repulsiile sterice sunt cele mai mici, este conformația intercalată în care cele două grupe metil se află la distanță maximă. O astfel de conformație se numește anti-intercalată sau anti-periplanară. Conformerul (2) gauche este mai bogat în energie decât conformerul anti-intercalat cu 0,8 kcal/mol.

Conformerii eclipsați 3 și 4 sunt mai bogați în energie, mai puțin stabili. Distanța dintre atomii de carbon simplu legați este 1,54 Å, iar distanța C—H este 1,09 Å; $E_{C-C} = 83 \text{ kcal/mol}^{-1}$.

Alcanii cu catene liniare se numesc, uzual normal alcani (prescurtat *n*-alcani), iar cei cu catene ramificate se numesc izoalcani:



Seria de compuși organici cu aceeași formulă generală a catenei, în care termenii consecutivi diferă printr-o grupă metilen ($-\text{CH}_2-$) se numește serie omoloagă. Doi compuși consecutivi dintr-o serie omoloagă se numesc omologi.

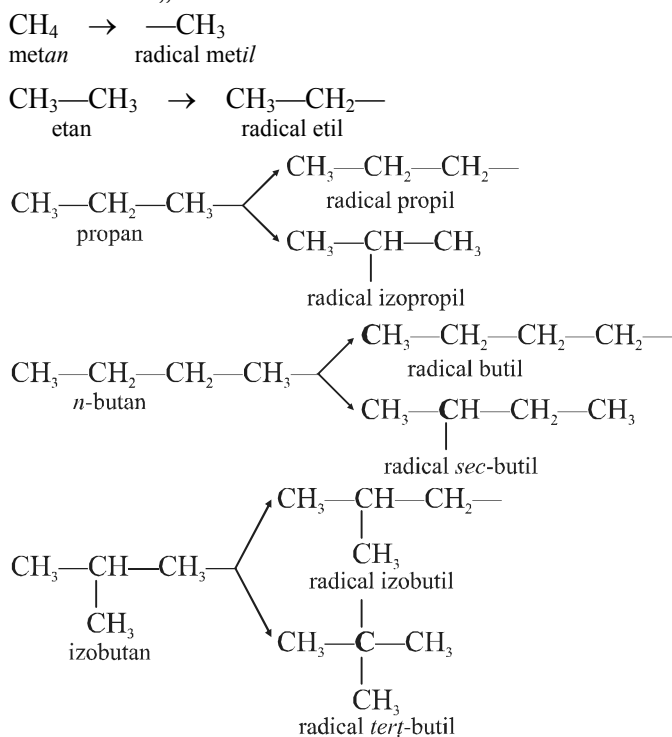
Exemplu: CH_3-CH_3 și $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

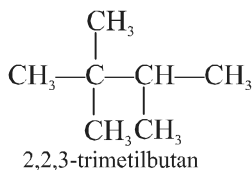
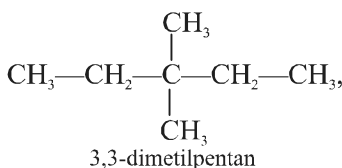
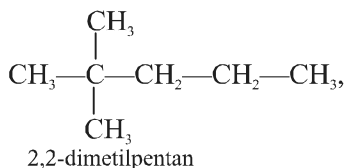
Cei doi omologi diferă printr-o grupă CH_2 și au aceleași proprietăți.

Radicali și izomeri

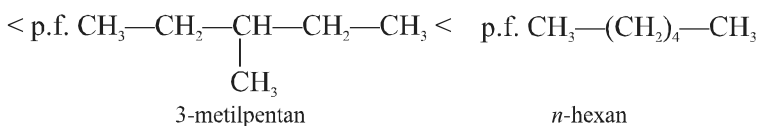
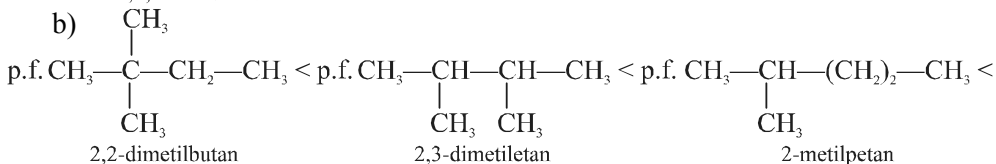
Se numește radical, o moleculă ce prezintă un octet incomplet la unul dintre atomi. Se obțin prin îndepărtarea unuia sau mai multor atomi de hidrogen din molecula de hidrocarbură.

Radicalii monovalenți ai alcanilor se citesc înlocuind sufixul „an” cu sufixul „il” și se numesc radicali „alchil”.





b)



Surse naturale de alcani

1. Gaze naturale:

- gazul de baltă – denumire veche a CH_4 , datorită apariției acestuia pe suprafața unor lacuri sau bălți, ca urmare a fermentației anaerobe a resturilor vegetale și animale;
- gazul „grizu” – amestec exploziv (3 : 1) de metan și aer ce apare în atmosfera minelor de cărbuni;
- gazul de sondă însoțește zăcămintele de petrol și conține: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} ;
- gazul metan – conține 75% CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 și zăcămintele din Transilvania conțin 99% CH_4 .

2. Petrolul brut (țițeiul) este un produs natural lichid, format în condiții anaerobe ale resurselor vegetale și animale depuse pe fundul unor mări interioare.

Petrolul este un amestec complex de hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide. În compoziția petrolului intră: alcani, cicloalcani și arene alături de compuși cu O, S și N.

Țițeiul se prelucurează în rafinării; prin prelucrarea primară (distilare fracționată) se obțin:

- o fracție gazoasă C_3-C_4 utilizată drept combustibil casnic;
- eter de petrol C_5-C_6 folosit ca solvent;
- benzină C_5-C_{10} – combustibil auto;
- petrol lampant $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ – combustibil avioane (kerosen);
- motorină $\text{C}_{12}-\text{C}_{20}$ – combustibil Diesel;
- păcura $\text{C}_{20}-\text{C}_{50}$ – combustibil încălzire, prelucrare secundară (parafină, uleiuri de uns, asfalt).

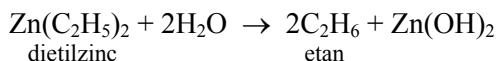
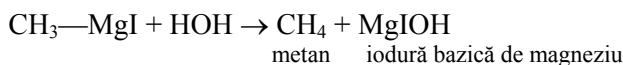
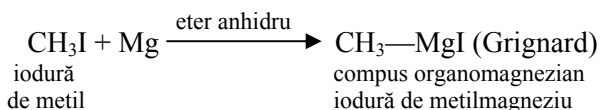
Calitatea unei benzine, în procesul de ardere, este dictat de cifra octanică (C.O.). Prin convenție C.O. a celui mai bun combustibil izobutanul (2,2,4-trimetilpentanul) este 100, iar a *n*-heptanului este zero. C.O. reprezintă procentul masic de izooctan dintr-un amestec cu *n*-heptan care au aceeași rezistență la detonație ca benzina examinată.

Benzina cu C.O. = 98 conține 98% izoparafine și 2% *n*-alcani. Pentru creșterea C.O. a unei benzine se folosesc aditivi: tetraetilplumb $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, se folosește tot mai rar datorită toxicității. Benzina, „fără plumb” conține alți aditivi cum sunt alcoolii (metanol, CH_3OH , etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ș.a.

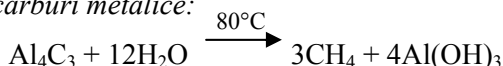
Metode de obținere

1. Reacții de hidroliză

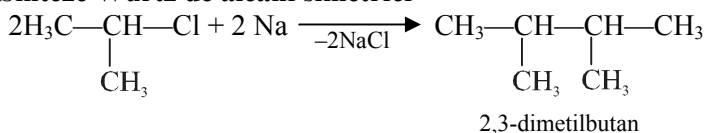
– *compuși organometalici*



– *carburi metalice:*



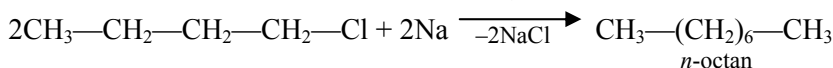
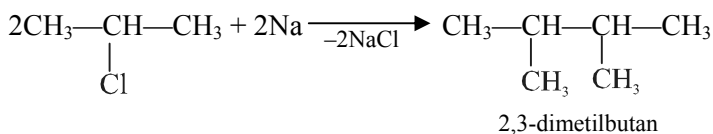
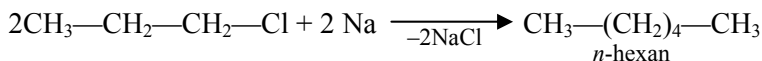
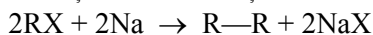
2. Sinteze Würtz de alcani simetrici

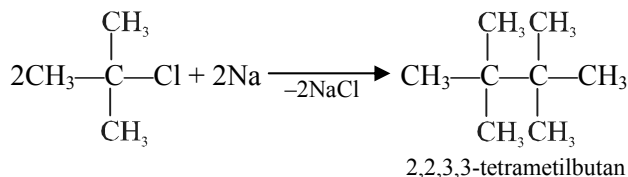
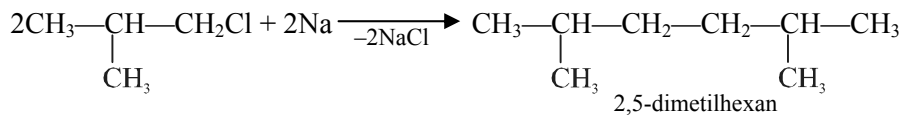


Care sunt hidrocarburile saturate aciclice cu șase respectiv cu opt atomi de carbon care pot fi obținute printr-o reacție Würtz?

Rezolvare

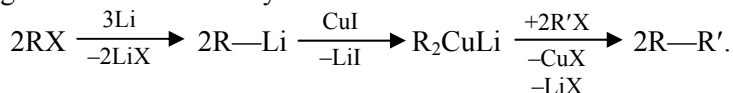
Prin reacții Würtz se obțin alcani simetrici:



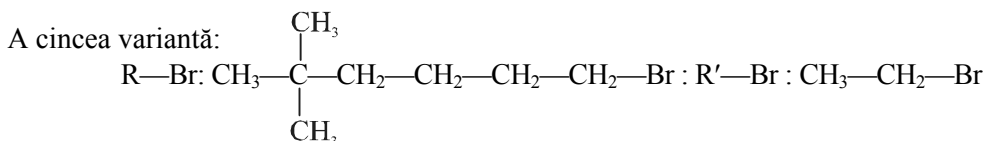
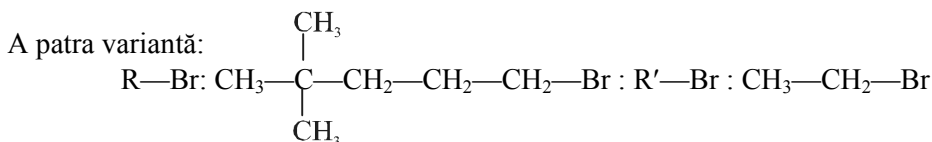
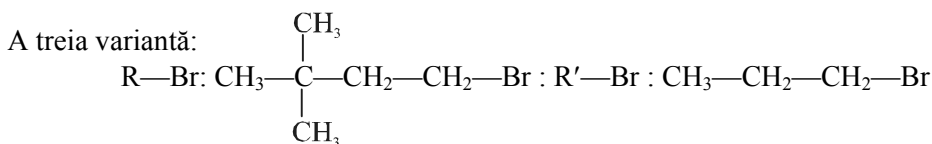
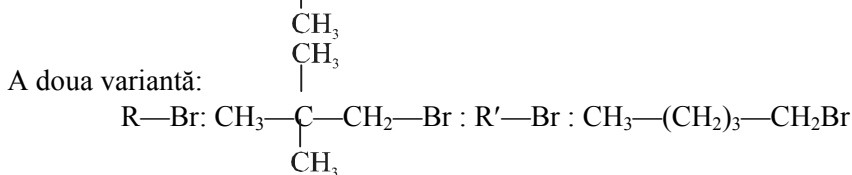
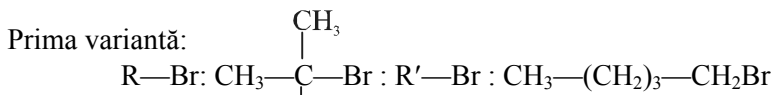
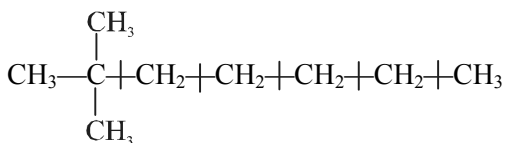


3. Reacția Corey de alcani nesimetrice

Algoritmul sintezei Corey este următorul:

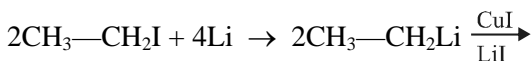
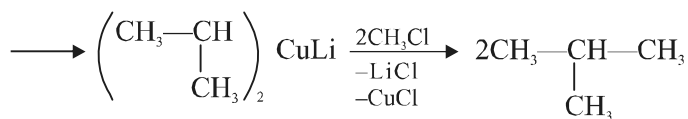
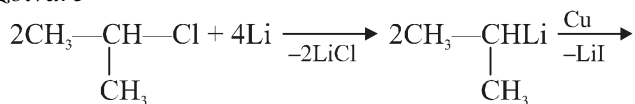


Ținând cont de acestea compusul de mai jos se poate prepara prin următoarele variante:



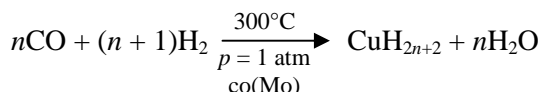
Preparați izobutanul $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ și propanul prin metoda Corey.

Rezolvare

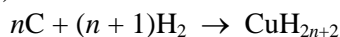


4. Sinteze de benzine sintetice

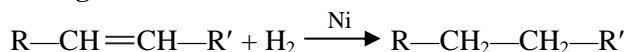
– procedeul Fischer – Tropsch din gaz de sinteză



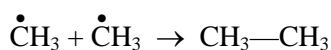
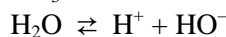
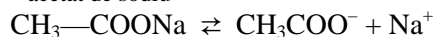
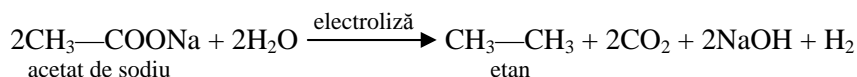
– procedeul Bergius prin hidrogenarea cărbunilor de pământ amestecați cu ulei mineral la 450°C , 300 atm, folosind catalizatori FeSO_4 și $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (molibdat de amoniu).



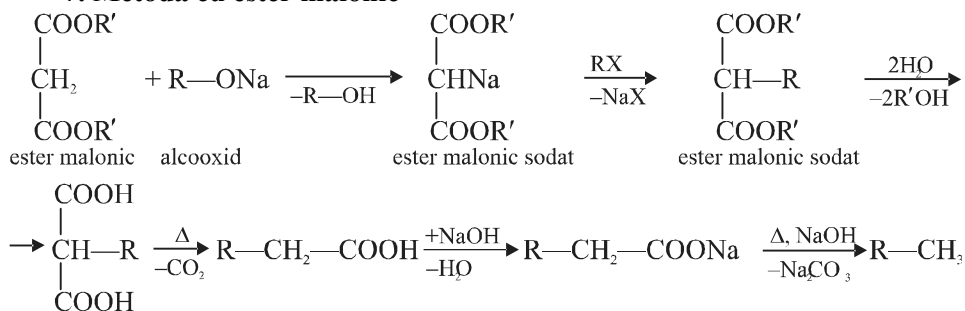
5. Hidrogenarea alchenelor



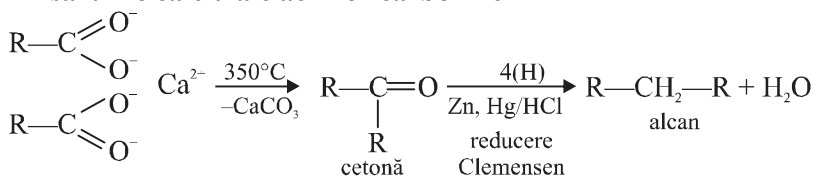
6. Sinteza anodică



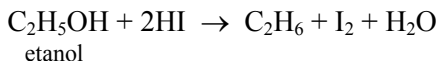
7. Metoda cu ester malonic



8. Din sărurile calciu ale acizilor carboxilici



9. Reducerea alcoolilor cu HI la 200°C



Proprietăți fizice

În condiții normale primii patru termeni sunt gaze, următorii termeni cu 5 până la 18 atomi de carbon sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi.

Datorită diferenței mici de electronegativitate dintre carbon și hidrogen, alcanii conțin numai legături covalente nepolare.

Forțele de atracție între molecule sunt forțe slabe, de tipul forțelor van de Waals. Aceasta se reflectă asupra punctelor de fierbere și de topire și a solubilității moleculelor.

Punctele de fierbere și de topire precum și densitatea cresc o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă.

Izoalcanii au puncte de fierbere mai scăzute decât normal alcanii cu același număr de atomi de carbon, izomerul cel mai ramificat având punctul de fierbere cel mai scăzut. Alcanii sunt insolubili în apă. Ei se dizolvă în hidrocarburi sau în compuși halogenați. Cei lichizi sunt buni solvenți nepolari.

Densitatea alcanilor este mai mică decât densitatea apei, fiind 0,6 – 0,8.

Termenii gazoși nu au miros. Pentru a evita scurgerile de gaz din conducte sau butelii se adaugă amestecului gazos format din alcani, compuși organici care conțin sulf (tioli sau mercaptani) care au miros neplăcut și pot fi depistați ușor în cazul unor fisuri ale conductelor sau recipientilor.

Mulți alcani lichizi au miros de benzină. Alcanii solizi sunt inodori.

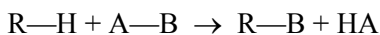
Proprietăți chimice

Alcanii prezintă reactivitate scăzută comparativ cu alte clase de hidrocarburi, deoarece conțin în moleculă numai legături σ . Se știe că legătura σ este săracă în energie, stabilă pentru că densitatea de electroni este repartizată într-o singură regiune între cele două nuclee.

În molecula alcanilor există două tipuri de legături simple: legături C—H și C—C. Ca urmare se pot produce două tipuri de reacții:

- reacții în care hidrogenul este înlocuit cu un alt atom de alt element sau cu o grupă de atomi, adică reacții de substituție;
- reacții în care se produce o scindare a legăturii C—C numite reacții de cracare, rezultând molecule mai mici.

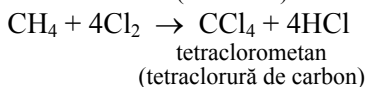
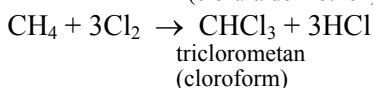
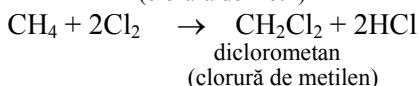
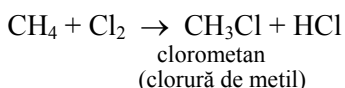
1. Reacțiile de substituție sunt procese chimice în care un atom de hidrogen este înlocuit cu un alt atom al altui element sau cu o grupă de atomi.



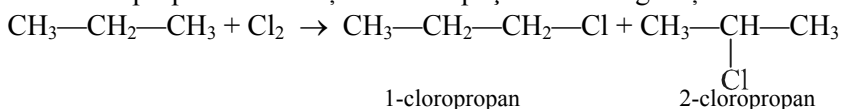
Halogenarea alcanilor este reacția de înlocuire a atomilor de hidrogen din molecula unui alcan, cu atomi de hidrogen.

Din reacție se formează derivați halogenați. Alcanii reacționează direct cu clorul și cu bromul la lumină (reacție fotochimică). Clorurarea sau bromurarea alcanilor se poate efectua și în absența luminii, la temperaturi între 300 – 500 °C.

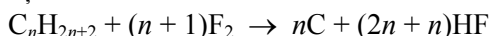
Clorurarea fotochimică a metanului conduce la un amestec de derivați clorurați:



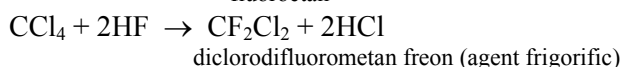
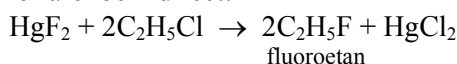
La clorurarea propanului se obțin doi compuși monohalogenați.



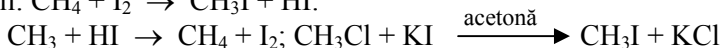
Dintre halogeni, fluorul reacționează cel mai energetic, distrugând molecula alcanului conform reacției:



Fluorurarea alcanilor are loc indirect:



Iodurarea alcanilor nu este posibilă direct, deoarece HI format reduce iodura de alchil: $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$.



Mecanism de reacție

Reacțiile cu mecanism homolitic înlănțuit se deosebesc de alte reacții cu mecanism homolitic prin faptul că au trei etape:

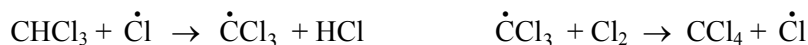
- o reacție de inițiere în care se formează atomi sau radicali liberi;
- reacții de propagare a lanțului format din reacții elementare care se repetă de nenumărate ori și în care starea de radical se păstrează;
- reacții de întrerupere în care starea de radical dispare printr-o reacție de recombinare de doi radicali sau atomi liberi.

Halogenarea directă a hidrocarburilor saturate este o reacție cu mecanism radicalic înlănțuit. Cele trei etape ale reacției sunt:

Reacția de inițiere:



Reacții de propagare:

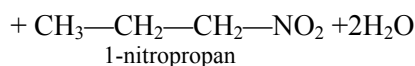
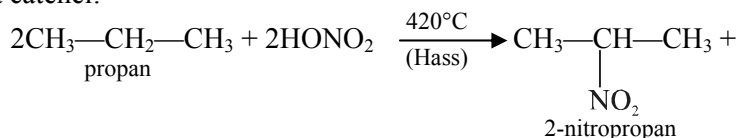


Reacții de întrerupere:



Reacția de nitrare are loc de obicei, în:

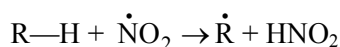
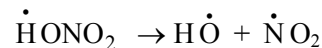
a) fază gazoasă, la temperatură ridicată, rezultând și produse secundare prin ruperea catenei:

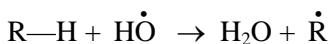
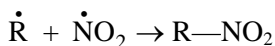


Cu randamente mici se formează și $\text{CH}_3\text{—NO}_2$ și $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$.

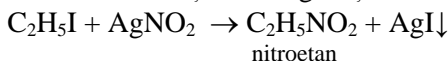
nitrometan nitroetan

b) în fază lichidă cu HNO_3 diluat la cald în tuburi închise, la presiune mare (Konovalov). Mecanismul este radicalic, dar nu înlănțuit.

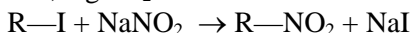




De obicei nitroalcanii se obțin în laborator prin metoda Victor Meyer, care constă în tratarea derivaților halogenați activi cu azotit de argint.



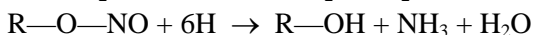
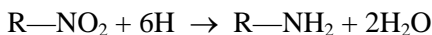
Recent, AgNO₂ este înlocuit cu NaNO₂.



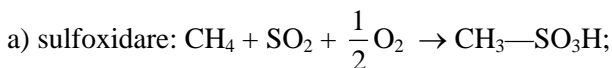
Prin aceste metode se obțin, alături de nitroderivați, și esteri ai acidului azotos, izomeri cu ei, care se pot separa prin distilare:



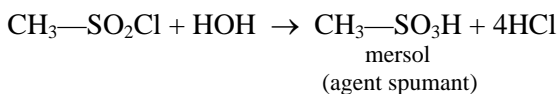
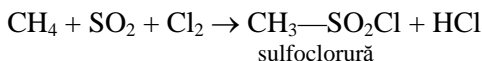
De asemenea, prin reducere, se comportă diferit nitroderivații conducând la amine, iar esterii acidului azotos la alcooli:



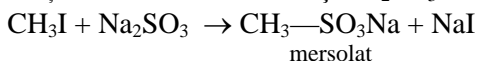
Reacția de sulfonare. Alcanii nu se dizolvă în H₂SO₄ diluat sau concentrat, de aceea acizii sulfonici (mersoli) se obțin indirect:



b) sulfoclorurare urmată de hidroliză:



c) reacția de schimb între RX și Na₂SO₃



(sare de sodiu a acidului metilsulfonic)

2. Reacții de cracare. Este o reacție de descompunere termică, prin încălzirea alcanilor la temperaturi ridicate 400 – 600°C. Această proprietate este folosită în industria petrochimică pentru obținerea de benzină și hidrocarburi nesaturate (alchene) din fracțiuni mai grele de la distilarea primară a petrolului.

Procesul termic ce depășește 650°C se numește piroliză.



Negrul de fum rezultat pe această cale sau prin ardere incompletă este folosit la prelucrarea cauciucului, fabricarea cernelii, tușului de tipar, coloranților.

Schimbând temperatura, se modifică și produșii de reacție:

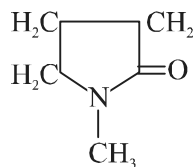


Temperatura necesară acestei reacții se obține industrial prin două procedee:

- procedeul cu arc electric (la Borzești);
- procedeul prin ardere incompletă (la Ișalnița).

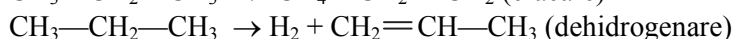
În procedeul cu arc electric se trece CH_4 între electrozi metalici alimentați cu curent continuu. Deoarece la temperatură înaltă acetilena se descompune repede în elemente, ea este răcită cu o ploaie de apă.

O separare mai bună a acetilenei de CH_4 și H_2 se face prin dizolvarea în N-metilpirolidonă



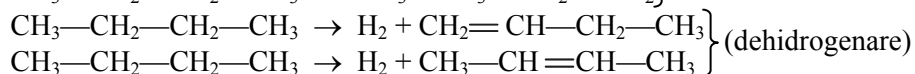
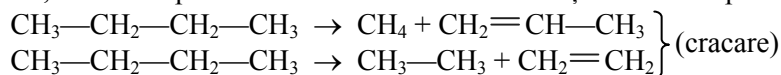
În procedeul arderii incomplete, temperatura înaltă necesară reacției se realizează prin arderea unei părți din metan în arzătoare de tip special. Metanul rămas neoxidat se transformă în acetilenă, conform aceleiași ecuații chimice. Deci la încălzirea unui alcan se pot produce două tipuri de transformări:

- ruperea moleculei, într-un alcan și o alchenă cu molecule mai mici (reacție de cracare);
- ruperea moleculei, în H_2 și într-o alchenă cu același număr de atomi de carbon (reacție de dehidrogenare).



Alcanii cu molecule mai mari suferă aceleași reacții, dar ruperea moleculelor poate avea loc în poziții diferite.

Astfel, la descompunerea termică a butanului se obțin următorii produși:



Se supun cracării la circa 550°C păcura sau motorina. Vaporii rezultați sunt conduși într-o coloană de distilare în care se separă diferite fracțiuni, asemănător cu distilarea primară a țiteiului.

Pe lângă alcani, benzina de cracare conține – spre deosebire de benzina de distilare primară și cantități însemnate de alchene. În afară de benzină se obțin și gaze de cracare. Acestea conțin, pe lângă H_2 , alcani și alchene de la C_1 la C_4 .

Gazele de cracare se folosesc în industria chimică.

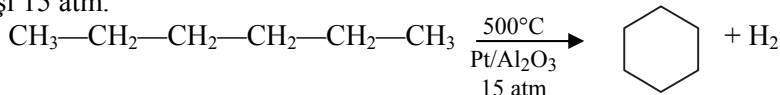
Un procedeu mai modern decât cracarea termică este cracarea catalitică. În acest procedeu temperatura este mai joasă decât la cracarea termică $\sim 450^\circ\text{C}$, iar materialul este condus peste un catalizator de silicat de aluminiu. Catalizatorul sub formă de pulbere fină este suspendat într-un curent de gaz.

Prin acest procedeu, numit cataliză în pat fluidizat, se realizează un contact intim între hidrocarbură și catalizator. În vasul de cracare se introduc și vapori de apă care împiedică depunerea pe catalizator a cărbunelui din descompunerea înaintată a hidrocarburilor. În cracarea catalitică se obțin mai puține gaze decât la

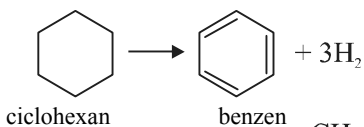
cracarea termică, iar benzina de cracare conține mai puține alchene, însă mai mulți alcani cu catene ramificate și hidrocarburi aromatice.

Alcanii cu 6 – 8 atomi de carbon prin încălzire la 500°C în prezența catalizatorului de Pt depus pe Al₂O₃, formează hidrocarburi aromatice – proces numit platformare sau reformare catalitică.

Benzina de distilare primară care conține alcani lichizi este trecută peste Pt la 500°C și 15 atm.

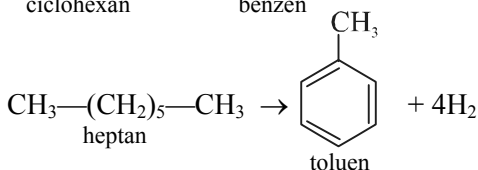


ciclohexan



ciclohexan

benzen



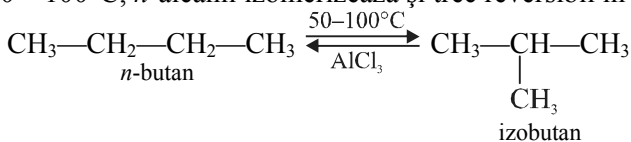
heptan

toluen

Produsul rezultat conține 75% hidrocarburi aromatice. Amestecul de hidrocarburi aromatice se extrage cu etilenglicol, apoi este supus distilării, separându-se benzen, toluen, *para*-xilen, *meta*-xilen și etilbenzen. Reziduul distilării conține trimetilbenzen. În țara noastră acest procedeu se aplică la rafinăria Brazi.

3. Reacția de izomerizare

Sub acțiunea catalitică a AlCl₃ (în prezența urmelor de apă), la o temperatură de 50 – 100°C, *n*-alcanii izomerizează și trec reversibil în izoalcani.



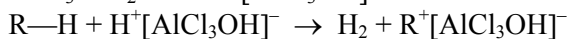
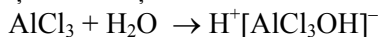
n-butan

izobutan

Rearanjarea atomilor dintr-o moleculă se numește *transpoziție moleculară*.

Savantul român C.D. Nenițescu a efectuat numeroase cercetări legate de acțiunea catalitică a AlCl₃ în seria alcanilor și cicloalcanilor.

Reacția are aplicații importante în procesul industrial de îmbunătățire a calității carburanților. Reacția are un mecanism ionic înlănțuit:

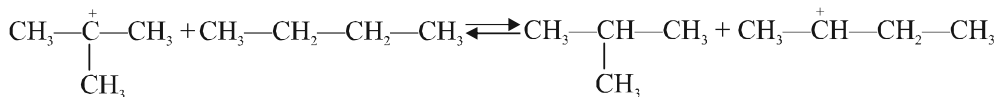
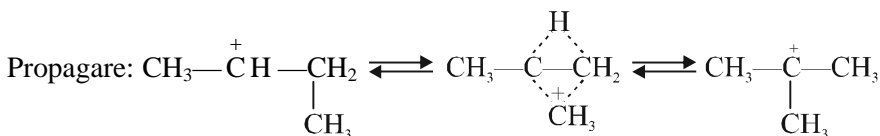
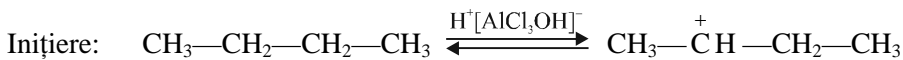


Prin urmare etapa inițială a reacției constă în formarea unui carbocation, prin ruperea heterolitică a legăturii C—H.

Reacțiile de propagare constau în reacții de stabilire ale carbocationilor intermediari. Carbocationii sunt intermediari nestabili care au un orbital vacant la un atom de carbon; ei au sarcină pozitivă.

În mediul nepolar al hidrocarburi saturate, în absența unui anion cu care să reacționeze, carbocationii suferă transformări chimice intramoleculare, izomerizări și transpoziții, prin care un carbocation mai puțin stabil trece într-unul mai stabil.

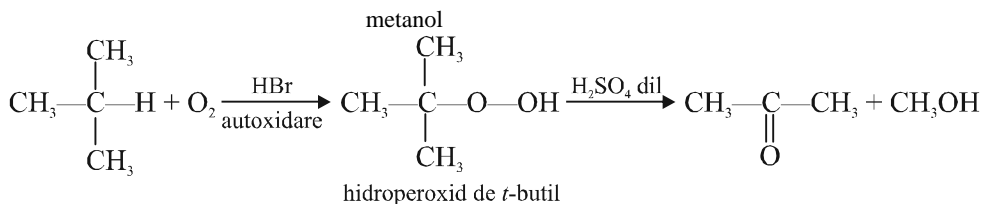
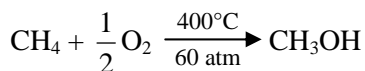
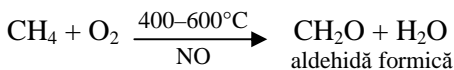
În cazul izomerizării butanului principalele reacții de stabilizare a carbocati-
nionilor sunt:



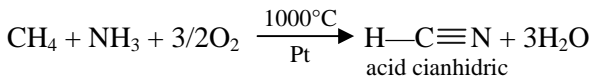
4. Reacția de oxidare

Alcanii nu sunt atacați de agenții oxidanți obișnuiți: $\text{KMnO}_4(\text{HO}^-)$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{H}^+)$, $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$. Prin oxidarea alcanilor cu oxigen din aer se pot obține alcooli, aldehyde, cetone, acizi, în funcție de condițiile de reacție.

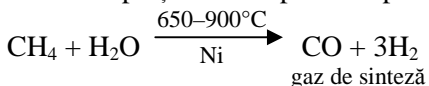
De exemplu:



Amonoxidarea metanului



Oxidarea parțială cu vapori de apă



5. Reacția de ardere

a) ardere incompletă: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$

