

7. COMPUȘI ORGANICI CU O GRUPĂ FUNCȚIONALĂ

Cuprins:

1. Derivați halogenați
2. Compuși organici cu oxigen
 - 2.1. Alcooli și fenoli
 - 2.2. Eteri
3. Compuși organici cu sulf
4. Compuși organici cu azot
5. Derivați carbonilici
6. Acizi carboxilici
7. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici

Obiective:

Descrierea claselor de compuși organici monofuncționali, alifatici și aromatici, prezentându-se structura, nomenclatura, principalele metode de obținere, proprietățile fizice și chimice.

Majoritatea compușilor organici conțin pe lângă carbon și hidrogen și alte elemente organogene, care alcătuiesc așa-numitele **grupe (grupări) funcționale**. Prezența lor presupune înlocuirea unui sau mai multor atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi cu atomi sau grupuri de atomi ai elementelor organogene.

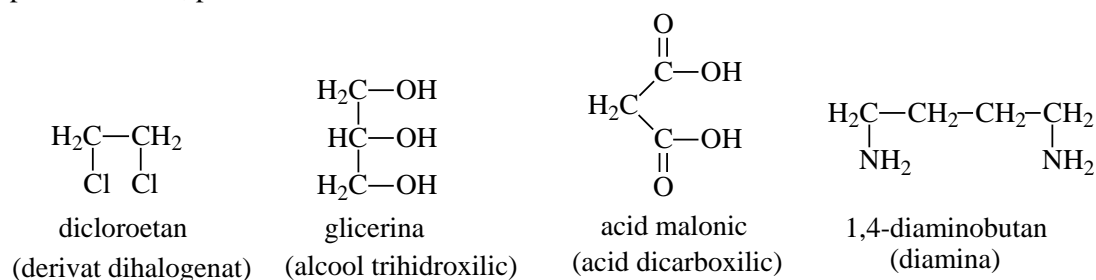


Grupările funcționale sunt clasificate după *valența* lor, care reprezintă numărul de atomi de hidrogen înlocuiți la același atom de carbon al unei hidrocarburi saturate. Astfel, există grupe funcționale monovalente, divalente, trivalente și chiar tetravalente.

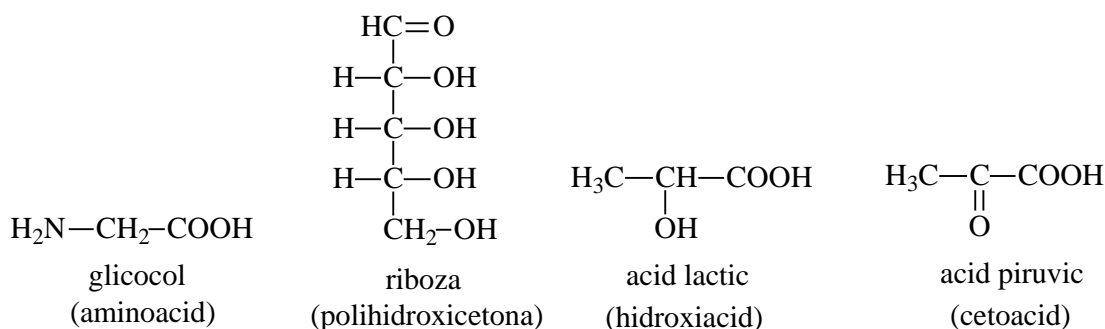
Un compus organic poate conține o singură grupă funcțională sau mai multe – în acest ultim caz grupele funcționale pot fi identice sau diferite.

Exemple de compuși organici cu funcțiuni multiple:

a) identice: derivați polihalogenați, alcooli polihidroxicilici, acizi policarboxilici, poliamine etc.



b) diferite (mixte) – exemple semnificative sunt compușii naturali, biologic activi: aminoacizi, zaharuri (polihidroxialdehide și polihidroxicetone), hidroxiacizi, cetoacizi etc.





Tabel 7.1. Principalele grupe funcționale din compușii organici*

Grupări funcționale			Denumirea clasei de compuși	Exemple
Valență	-Y	Denumire		
Monovalente $\begin{array}{c} \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \downarrow \\ \text{R}-\text{C}-\text{Y} \\ \end{array}$	-X (-Hal)	Halogen	Derivați halogenați R-X sau R-Hal	CH ₃ -CH ₂ -Cl clorură de etil
	-OH	Hidroxil	Derivați hidroxicilici - alcooli ROH - fenoli Ar-OH	CH ₃ -CH ₂ -OH alcool etilic C ₆ H ₅ -OH fenol
	-NO ₂	Nitro	Nitroderivați R-NO ₂	C ₆ H ₅ -NO ₂ nitrobenzen
	-NH ₂	Amino	Amine R-NH ₂	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂ etilamina
	-SH	Mercapto	Mercaptani (tioli) R-SH	CH ₃ -SH metilmercaptan
	-SO ₃ H	Sulfonică	Acizi sulfonici R-SO ₃ H	C ₆ H ₅ -SO ₃ H acid benzensulfonic
Divalente $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \downarrow \\ \text{R}-\text{C}=\text{Y} \\ \end{array}$	>C=O	Carbonil	Compuși carbonilici - aldehide R-CH=O - cetone $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	CH ₃ -CH=O acetaldehida $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ acetona
Trivalente $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \downarrow \\ \text{R}-\text{C}\equiv\text{Y} \\ \text{sau} \\ \text{R}-\text{C}=\text{Y} \\ \\ \text{Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Carboxil	Acizi carboxilici $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	CH ₃ - $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ acid acetic
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{Hal} \end{array}$	Halogenură acidă	Halogenuri acide $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Hal} \end{array}$	CH ₃ - $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$ clorura de acetil
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}$	Ester	Esteri $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR}' \end{array}$	CH ₃ - $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ acetat de etil
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Amido	Amide $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CH ₃ - $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ acetamida
	-C≡N	Cian	Nitrili R-C≡N	CH ₃ -C≡N acetonitril

* R din formulele compușilor organici are o semnificație generală, reprezentând atât un rest alifatic, saturat sau nesaturat, cât și un rest aromatic.

7.1. Derivați halogenați

Definiție

Compușii halogenați sunt substanțe organice care conțin drept grupă funcțională unul sau mai mulți atomi de halogen.

În formula generală a derivaților halogenați, grupa funcțională halogen este notată cel mai frecvent cu **X** sau **Hal**, iar în formulele explicite, halogenul este reprezentat prin simbolul său din sistemul periodic.



R-X sau R-Hal	- derivați halogenați alifatici	X (Hal) = F, Cl, Br, I
Ar-X sau Ar-Hal	- derivați halogenați aromatici	

Nomenclatură

Există două nomenclaturi aplicabile compușilor halogenați. Prima, ușor de folosit în cazul derivaților halogenați cu molecule simple, îi denumește ca halogenuri ale resturilor hidrocarbonate: *fluorură, clorură, bromură sau iodură de alchil (aril)*.

Cea de-a doua nomenclatură, aplicabilă tuturor compușilor halogenați, este cea IUPAC:

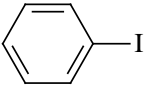
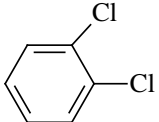
- ◆ numele derivaților halogenați se formează prin adăugarea numelui halogenului plus particula *-o-* (de exemplu cloro-, bromo-) ca prefix la numele radicalului hidrocarbunii

- ◆ poziția halogenului se notează cu cea mai mică cifră posibilă, iar în cazul prezenței mai multor atomi de halogen, aceștia vor ocupa de asemenea cele mai mici poziții posibile și vor fi menționați în ordine alfabetică

- ◆ numărul atomilor de halogen de același fel se indică prin prefixul corespunzător (di-, tri- etc.)

- ◆ doi atomi de halogen legați de același atom de carbon se numesc **geminali**, iar halogenii legați de atomi de carbon vecini se numesc **vicinali**

- ◆ în compușii halogenați aromatici, pozițiile atomilor de halogen se indică prin cifre sau prin prefixele *orto, meta, para*.

$\text{CH}_3\text{-Cl}$	clorometan (clorură de metil)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	1-bromo-3-clorobutan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	2-bromopropan (bromură de izopropil)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	1,2-dibromopropan (<i>vic</i> -dibromopropan)
$\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$	cloroetenă (clorură de vinil)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	1,1-dicloroetan (<i>gem</i> -dicloroetan)
 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-I}$)	iodobenzen (iodură de fenil)		1,2-diclorobenzen (<i>orto</i> -diclorobenzen)

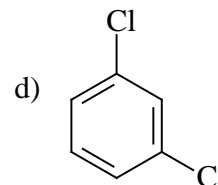
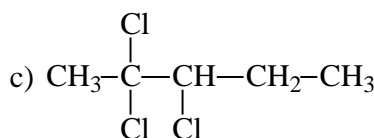


P.R. 7.1. Scrieți formulele compușilor cu următoarele denumiri:

- a) clorura de *n*-propil; b) bromura de alil;
 c) 2,2,3-tricloropentan; d) *m*-diclorobenzen;

Rezolvare:

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ b) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Br}$



Clasificarea derivaților halogenați

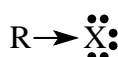
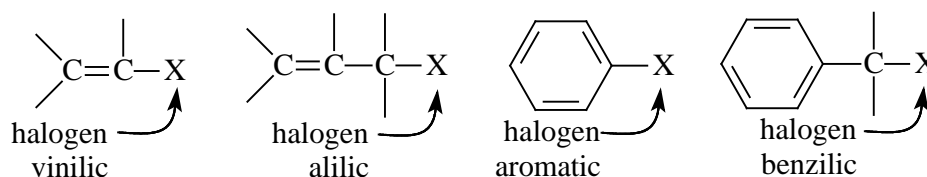
Clasificarea derivaților halogenați se poate face în funcție de mai multe criterii:

Tabel 7.2. Criterii de clasificare și principalele tipuri de derivați halogenați

	Criteriu			
	Natura halogenului	Numărul atomilor de halogen	Tipul radicalului organic	Tipul atomului de carbon
Tipuri	- derivați fluorurați - derivați clorurați - derivați bromurați - derivați iodurați	- monohalogenati - dihalogenati - polihalogenati	- saturați - nesaturați - aromatici	- primari - secundari - terțiari

Structură și reactivitate

Întrucât atomii de halogen sunt situați în grupa a 7-a a sistemului periodic, având valența 1, aceștia pot forma doar o singură legătură σ cu restul organic. Radicalul hidrocarbonat, însă, poate conține atât legături simple cât și legături multiple sau nuclee aromatice. Dintre compușii halogenați cu molecule nesaturate, o mențiune aparte necesită derivații halogenați alilici și cei vinilici, iar în cazul derivaților halogenați conținând nuclee aromatice se remarcă două cazuri: halogenul legat direct de un atom de carbon al inelului aromatic și halogenul din poziția benzilică.



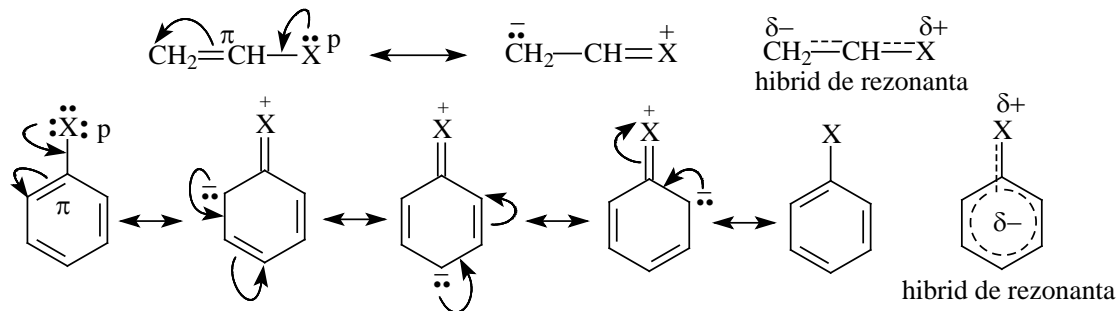
Legătura C-X se formează prin întrepătrunderea unui orbital p al atomului de halogen cu un orbital hibrid al atomului de carbon. Întrepătrunderea este cu atât mai puternică (energia de legătură este cu atât mai mare) cu cât volumele orbitalilor celor doi atomi implicați în legătură sunt mai apropiate ca mărime. Prin urmare, gradul de întrepătrundere scade odată cu creșterea volumului atomic al atomului de halogen sau altfel spus, cu creșterea numărului atomic al halogenului. Astfel, tăria legăturii C-X scade în ordinea $\text{C-F} > \text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-I}$ ceea ce determină variația în sens invers a reactivității derivaților halogenați. Prin urmare cei mai reactivi sunt iododerivații, iar cei mai puțin reactivi sunt compușii fluorurați.

În afara variației semnificative a volumului atomic, alte două caracteristici ale atomului de halogen influențează în mod direct reactivitatea halogenoderivaților: caracterul puternic electronegativ și existența perechilor de electroni neparticipanți.



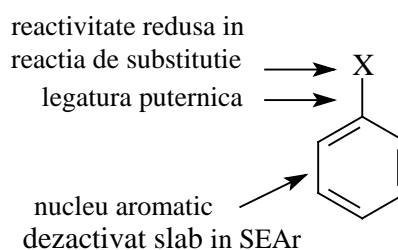
Existența electronilor p este importantă în cazul compușilor halogenați nesaturați (vinilici și alilici) și al celor aromatici și benzilici. În acești derivați sau în intermediarii reacțiilor la care aceștia participă apare posibilitatea interacțiunii electronilor π din legăturile duble sau din inelul aromatic cu electronii p ai halogenului (conjugare p- π) sau cu centrele cationice din intermediarii de reacție.

Astfel, în halogenurile de vinil sau în halogenurile aromatice apar următoarele interacțiuni p- π :



În urma conjugării p- π , așa cum se vede din structura hibridilor de rezonanță, legătura C-X dobândește un caracter de legătură parțial dublă, devenind astfel mai puternică. În consecință, *derivații halogenați în care halogenul este legat de un atom de carbon hibridizat sp^2 (dintr-o dublă legătură sau dintr-un inel aromatic) prezintă reactivitate scăzută.*

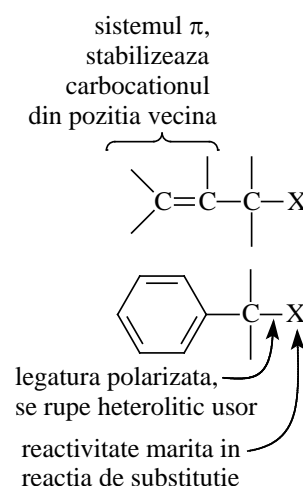
O altă consecință a conjugării p- π în halogenoderivații aromatici ar trebui să fie activarea nucleului aromatic în reacțiile de substituție electrofilă (în hibridul de rezonanță al halogenobenzenului nucleul are sarcină parțial negativă). În realitate însă, conjugarea are loc în proporție semnificativă doar în cazul fluorului, al cărui volum atomic este comparabil cu cel al atomului de carbon. Volumul mare al celorlalți halogeni determină o interacțiune slabă între orbitalii ce conțin electronii neparticipanți ai acestora și orbitalii de legătură π ai atomilor de carbon. Ca urmare, compușii aromatici substituiți cu halogen nu au o reactivitate crescută în reacțiile de substituție electrofilă aromatică ci, dimpotrivă, o reactivitate scăzută din cauza electronegativității mari a atomilor de halogen (efect inductiv atrăgător de electroni puternic). Altfel spus, în cazul halogenoderivaților aromatici, predominant este efectul inductiv atrăgător de electroni al halogenului, astfel încât atomii de halogen sunt substituenți de ordinul 1, dar care dezactivează nucleul aromatic.



În cazul derivaților halogenați alilici și benzilici, existența electronilor π din dubla legătură permite stabilizarea intermediarilor carbocationici alilic, respectiv benzilic, formați într-un proces de substituție nucleofilă de obicei unimoleculară (SN1). Această posibilitate de stabilizare determină o *reactivitate mărită a derivaților halogenați alilici sau benzilici* corespunzători, utilizați ca materii prime.

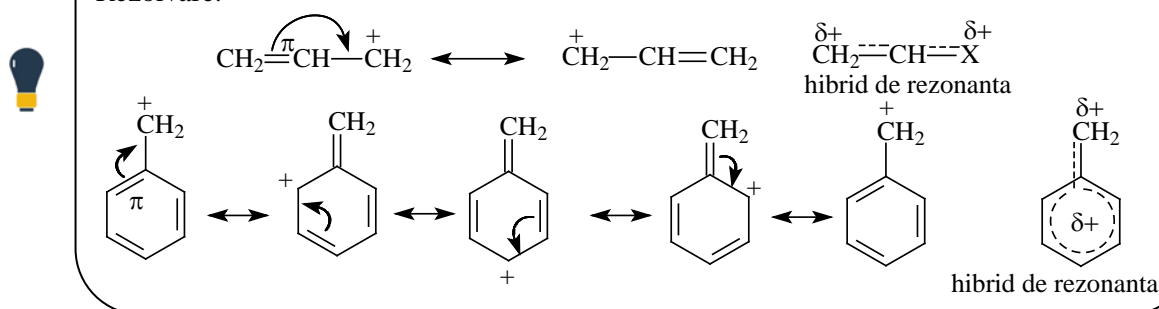
Derivații halogenați saturați sunt considerați a avea reactivitate normală.

Toate aceste aspecte legate de reactivitatea derivaților halogenați se referă la reacțiile specifice acestora, în care are loc substituția atomului de halogen cu alte grupe funcționale (substituție nucleofilă SN1 și SN2).



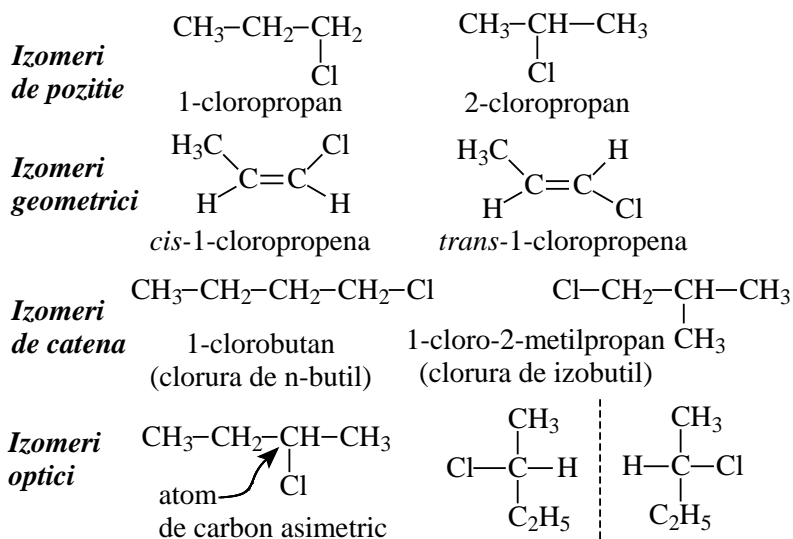
P.R. 7.2. Să se explice, prin structuri limită, stabilizarea carbocationilor alil și benzil.

Rezolvare:



Izomerie

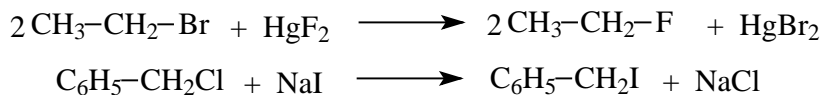
Legarea grupei funcționale halogen (ca și a celorlalte grupe funcționale ce vor fi discutate în capitolele următoare) la o structură de hidrocarbură determină apariția *izomeriei de poziție* (atomul de halogen sau alt substituent se poate lega în diverse poziții ale catenei). În funcție însă de natura și complexitatea radicalilor organici de care sunt legate grupele funcționale (halogen în cazul de față), moleculele halogenoderivaților mai pot prezenta *izomerie de catenă* și *izomerie geometrică*. În plus, este foarte probabilă apariția unui **centru de chiralitate** la atomul de carbon purtător al grupei funcționale, astfel încât foarte mulți derivați funcționali sunt optic activi, prezentându-se sub forma unor antipozii optici.



Obținere

Metodele principale de obținere a derivaților halogenați au fost prezentate ca proprietăți chimice ale diferitelor clase de hidrocarburi. Există însă și sinteze care pornesc de la compuși cu diverse alte grupe funcționale, de exemplu de la alcooli, compuși carbonilici etc.

Derivații halogenați conținând fluor și iod (în special cei cu fluor) nu se pot obține, în general, prin metode directe, din cauza reactivității prea mari a fluorului și prea mici a iodului. În acest scop, se folosesc reacțiile de schimb de halogeni între o clorură sau o bromură organică și o fluorură sau iodură anorganică.



Principalele metode de sinteză a derivaților halogenați și condițiile uzuale de reacție sunt sistematizate în tabelul de mai jos.


Tabel 7.3. Metode generale de obținere a derivaților halogenați

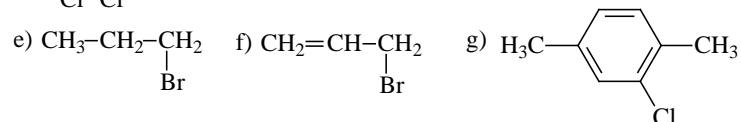
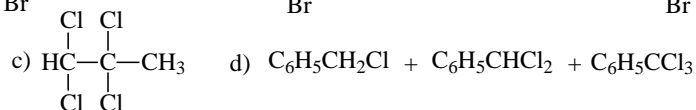
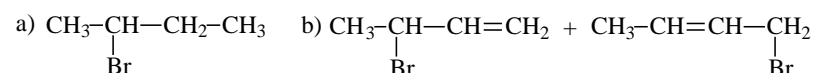
Proces chimic	Substrat	Tip reacție	Reactant	Condiții	Produs
Substituție	Alcani R-H	SR	Cl ₂ , Br ₂	hν	R-Hal
	Izoalcani R-H	SR	Cl ₂ , Br ₂	hν	
	Arene Ar-CH ₂ -R	SR	Cl ₂ , Br ₂	hν	Ar-CH(Hal)-R
	Arene ArH	SEAr	Cl ₂ , Br ₂	AlCl ₃ , AlBr ₃	Ar-Hal
	Alchene >C=C-CH ₂ -R	SR	Cl ₂ , Br ₂	T	$\begin{array}{c} \\ >C=C-CH-R \\ \\ Hal \end{array}$
	Alcooli R-OH	SN	HCl	-	R-Cl
Adiție	Alchene >C=C<	AE	HCl, HBr	-	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \\ H & Hal \end{array}$
	Alchene >C=C<	AE	Cl ₂ , Br ₂	-	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \\ Hal & Hal \end{array}$
	Diene >C=C-C=C<	AE	HCl, HBr	-	$\begin{array}{c} & & & \\ -C & -C & -C=C & \\ & & & \\ H & Hal & & \end{array} \quad \begin{array}{c} & & & \\ -C & -C & =C & -C- \\ & & & \\ H & & & Hal \end{array}$
	Diene >C=C-C=C<	AE	Cl ₂ , Br ₂	-	$\begin{array}{c} & & & \\ -C & -C & -C=C & \\ & & & \\ Hal & Hal & & \end{array} \quad \begin{array}{c} & & & \\ -C & -C & =C & -C- \\ & & & \\ Hal & & & Hal \end{array}$
	Alchine -C≡C-	AE	HCl	HgCl ₂	$\begin{array}{c} & & & H & Hal \\ & & & & \\ -C & =C & - & -C & -C- \\ & & & & \\ H & Hal & & H & Hal \end{array}$
	Alchine -C≡C-	AE	Cl ₂	SbCl ₃	$\begin{array}{c} & & & Hal & Hal \\ & & & & \\ -C & =C & - & -C & -C- \\ & & & & \\ Hal & Hal & & Hal & Hal \end{array}$
	Arene ArH	AR	Cl ₂	hν	C ₆ H ₆ → C ₆ H ₆ Cl ₆

Exemple și mecanisme ale reacțiilor de introducere a halogenului în moleculele organice au fost discutate în capitolele anterioare.

P.R. 7.3. Scrieți produșii reacțiilor următoare:

- a) 1-butenă + HBr; b) butadienă + HBr; c) propină + 2Cl₂
 d) toluen + Cl₂/hν; e) propenă + HBr/peroxizi; f) propenă + Cl₂/500°C;
 g) *p*-xilen + Cl₂/AlCl₃

Rezolvare:





Proprietăți fizice

Stare de agregare – la temperatura camerei și presiune atmosferică, termenii inferiori ai derivaților halogenați saturați sunt gazoși, cei cu mase moleculare mijlocii sunt lichizi, iar cei superiori solizi. În cazul compușilor halogenați aromatici, derivații monohalogenati sunt lichizi, iar majoritatea celor polihalogenati sunt solizi.

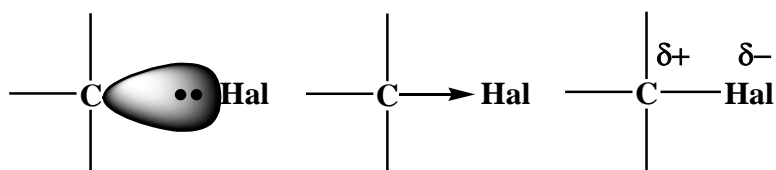
Densitatea compușilor halogenați este în general mai mare decât a apei, crescând odată cu creșterea masei atomice a halogenului.

Solubilitatea – derivații halogenați sunt insolubili în apă, fiind solubili însă în majoritatea solvenților organici (hidrocarburi, alcooli, eteri). Unii halogenoderivați sunt ei înșiși solvenți larg utilizați în practica industrială și de laborator.

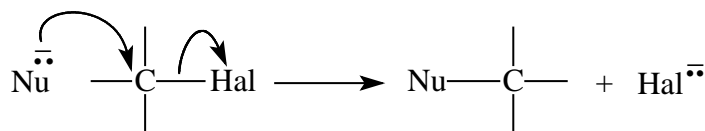
Toxicitate – compușii halogenați sunt în general toxici, acumulându-se în ficat și în țesuturile grase (sunt *liposolubili*); halogenurile de benzil sunt lacrimogene.

Proprietăți chimice

Reacția specifică derivaților halogenați este substituția nucleofilă a grupei funcționale halogen. Resturile hidrocarbonate (radicalii organici) de care sunt legați atomii de halogen dau, în general, reacțiile specifice claselor respective de hidrocarburi, cu posibile diferențe de comportament (mai mari sau mai mici) determinate de prezența halogenilor. Printre aceste reacții se pot număra reacțiile de adiție la legături multiple, reacțiile de polimerizare, reacțiile de substituție a atomului de hidrogen sau reacții de substituție la nucleul aromatic (pentru halogenoderivații aromatici).



Datorită caracterului puternic electronegativ al halogenilor, legătura covalentă C–Hal este puternic polarizată, atomul de halogen atrăgând spre el perechea de electroni din legătura σ . Astfel, atomul de carbon capătă o polaritate pozitivă, iar cel de halogen o sarcină parțial negativă. Din această cauză, legătura C–Hal din derivații halogenați cu reactivitate normală și (mai ales) mărită se rupe ușor, halogenul putând fi înlocuit de către alte grupe funcționale cu densitate mărită de electroni (reactanți nucleofili).

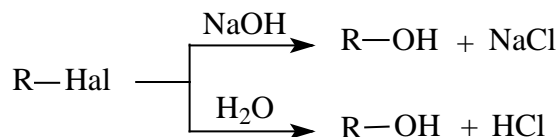


Reacțiile de substituție

Reacțiile de substituție la care participă compușii halogenați cu reactivitate normală sau mărită sunt substituții nucleofile ce decurg prin mecanism de tip SN1 sau SN2. În general, cu excepțiile datorate numeroșilor factori care influențează mersul reacțiilor de substituție, derivații halogenați alifatici primari reacționează după un mecanism SN2, iar cei alifatici terțiari și cei alilici și benzilici reacționează după un mecanism SN1. Halogenurile de alchil secundare pot reacționa după un mecanism sau altul, în funcție de condițiile de lucru.

Substituțiile nucleofile ale halogenului legat de un atom de carbon saturat cu diferiți reactanți nucleofili reprezintă metode sintetice accesibile pentru obținerea unei largi diversități de compuși organici. În continuare vor fi prezentate cele mai uzuale reacții de substituție.

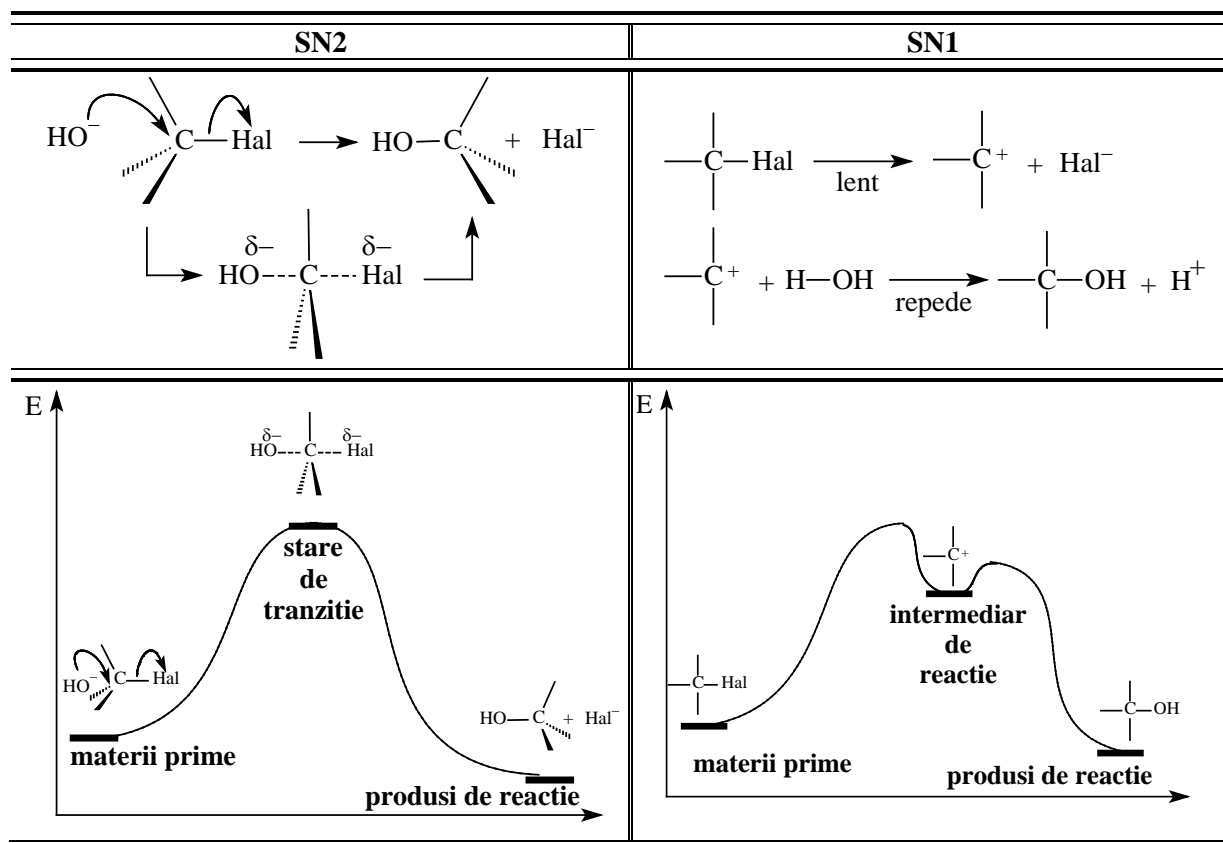
1) hidroliza derivaților halogenați conduce la obținerea alcoolilor:



Împărțirea substraturilor halogenate pe categorii de reactivitate a avut la bază comportarea diferită a acestora în reacția de hidroliză. Astfel:

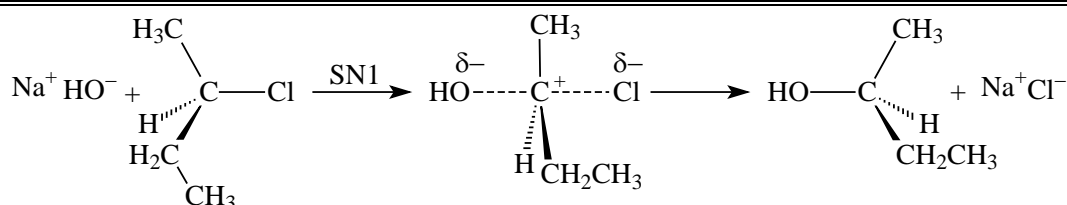
* *compușii halogenați cu reactivitate normală* hidrolizează la încălzire cu o soluție apoasă sau alcoolic-apoasă de hidroxid alcalin (concentrația bazei și timpul de reacție variază cu natura substratului). Mecanismul de reacție poate fi SN2 sau SN1; factorii principali care influențează alegerea unuia sau altuia dintre mecanisme sunt: reactantul nucleofil, natura restului R și mediul de reacție. Mai puțin importantă este natura halogenului, care are o influență mică.

Astfel, reactanții puternic nucleofili, precum bazele anorganice (HO^-) sau alcoxizii (RO^-) favorizează mecanismul SN2, în timp ce nucleofili mai slabi, dar cu putere mare de solvatare, precum apa (H_2O), alcoolii (ROH) sau acizii carboxilici (RCOOH) favorizează mecanismul SN1. O scurtă diferențiere între cele două mecanisme este prezentată în felul următor:

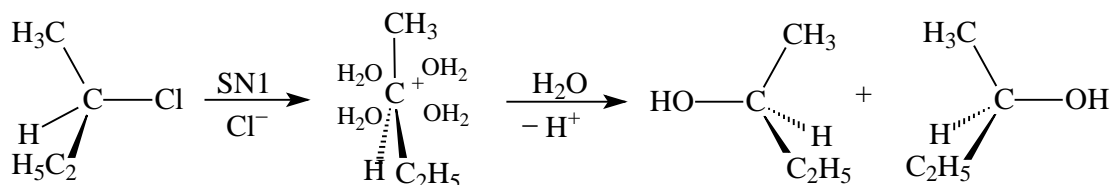


Din punct de vedere al substratului, halogenoderivații cu reactivitate normală *primari* dau mai degrabă reacții de tip SN2, în timp ce cei *terțieri*, SN1. Derivații halogenați *secundari* pot reacționa prin ambele mecanisme.

Spre exemplu, hidroliza clorurii de *sec*-butil are loc în prezență de NaOH, prin mecanism SN2, cu inversia configurației la atomul de carbon asimetric:



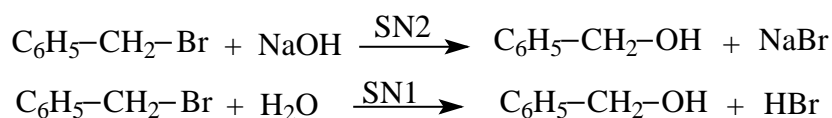
În schimb, în absența bazei, hidroliza are loc prin mecanism SN1, solvatarea intermediarului carbocationic ducând la formarea amestecului racemic:



*compuşii halogenați cu *reactivitate mărită* reacționează foarte ușor cu apa, la fierbere. Întrucât și reacția inversă este posibilă (alcooli reacționează ușor cu hidracizii formând derivați halogenați), este necesar un exces mare de apă.

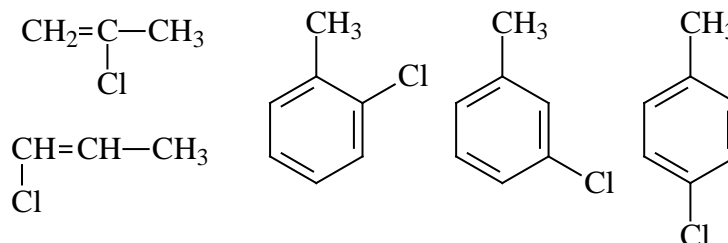
Datorită posibilității de stabilizare a intermediarului carbocationic, hidroliza derivaților halogenați cu reactivitate mărită ar decurge cel mai probabil prin mecanism SN1. Acesta este cazul carbocationilor foarte conjugați (de exemplu, cel provenit din difenil- sau trifenilclorometan; în ceea ce privește clorurile de alil și de benzil, mecanismul depinde de condițiile de reacție (în principal de natura reactantului și a solventului).

P.R.7.4. Scrieți produșii reacțiilor de hidroliză a bromurii de benzil în prezența și în absența hidroxidului de sodiu. Indicați tipul mecanismului. Rezolvare:

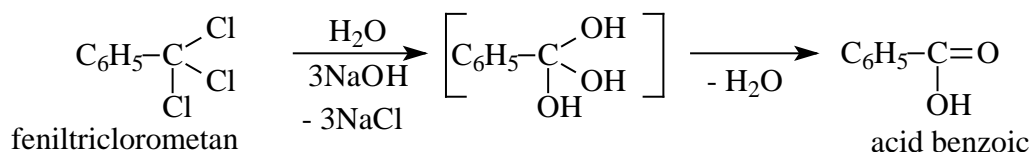
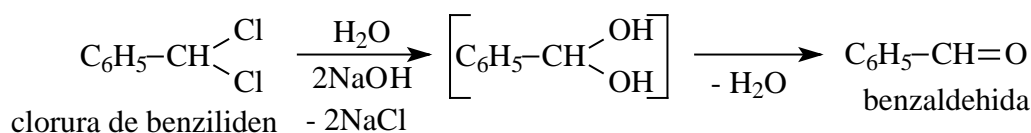


*derivații halogenați cu *reactivitate scăzută* nu reacționează în condițiile menționate mai sus, necesitând condiții de reacție speciale (temperatură ridicată și presiune).

P.R.7.5. Dați exemple de derivați halogenați cu reactivitate scăzută proveniți de la propenă și toluen. Rezolvare:



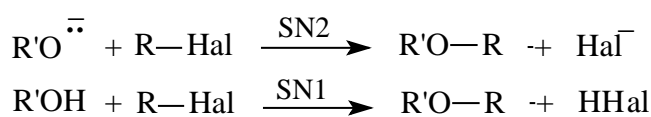
*derivații dihalogenați geminali formează prin hidroliză compuși carbonilici, iar cei trihalogenați geminali conduc la acizi carboxilici. Intermediar se formează dioli vicinali, respectiv trioli vicinali, instabili:



Deși în reacția de substituție apa apare deseori ca reactant, din cauza faptului că derivații halogenați sunt insolubili în apă, în practică se folosește de obicei un amestec de apă și alcool, eter sau acetonă.

2) reacția cu alcozii sau alcoolii (eterificarea)

Derivații halogenați reacționează cu alcoxizii și alcoolii într-o manieră asemănătoare hidrolizei, transformându-se în eteri:

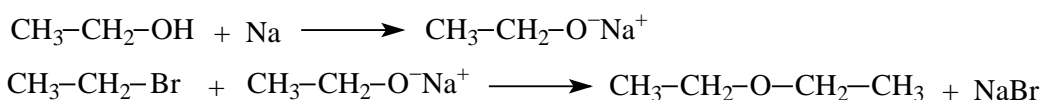


Reacția cu alcoolii poartă numele de alcooliză și decurge după un mecanism SN1, în timp ce reacția cu alcoxizii este o substituție nucleofilă bimoleculară.

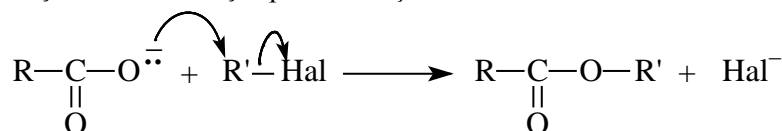
Spre exemplu, bromura de *tert*-butil se transformă în eterul corespunzător la tratarea cu etanol, la 50°C cu o viteză de reacție mult superioară formării dietil-eterului prin reacția bromurii de etil cu etanolul (semn că și în cazul acestui derivat primar mecanismul este tot SN1).

Similar cu alcoxizii reacționează și sărurile fenolilor (fenoxizii), în acest caz obținându-se alchil-aril-eteri.

P.R.7.6. Scrieți ecuația reacției de obținere a dietileterului pornind de la bromura de etil și alcoolul etilic. Rezolvare:



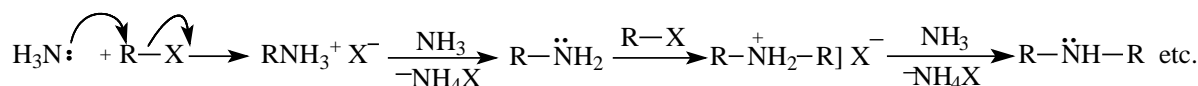
3) reacția cu carboxilații permite obținerea esterilor:



De obicei se utilizează săruri de sodiu sau de argint ale acizilor carboxilici și derivați halogenați primari.

4) reacția cu amoniacul și aminele (alchilarea amoniacului și aminelor)

Alchilarea amoniacului constituie prima metodă de sinteză a aminelor (A.W. Hofmann). De obicei se obține un amestec de amine primare, secundare și terțiare, însă, prin stabilirea unui raport corespunzător între amoniac și derivatul halogenat devine posibilă obținerea preferențială a aminei primare sau a celei terțiare.



Agenții nucleofili sunt amoniacul, respectiv amina, prin perechea de electroni neparticipanți de la atomul de azot.

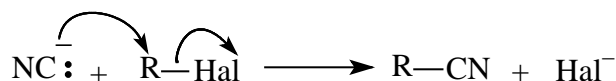
Reacția are loc până la stadiul de amină terțiară și chiar până la sare cuaternară de amoniu, în special în cazul un radical R de dimensiuni reduse (metil sau etil). Aceasta deoarece fiecare rest alchil suplimentar introdus la azot în urma unei reacții de alchilare, prin efectul său inductiv donor de electroni, mărește densitatea electronică la azotul aminic, astfel încât nucleofilicitatea produsului de reacție devine mai mare decât a materiei prime. Astfel, un produs de reacție va fi mai reactiv decât materia primă și va reacționa mai repede cu derivatul halogenat decât amoniacul sau amina inițială.



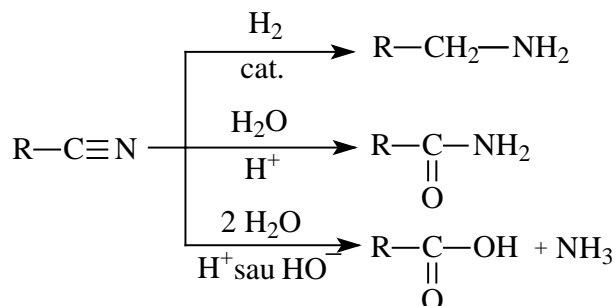
P.R.7.7. Ce compus se obține prin reacția amoniacului cu iodură de etil în exces? Rezolvare:



5) reacția cu cianurile alcaline conduce la nitrili:

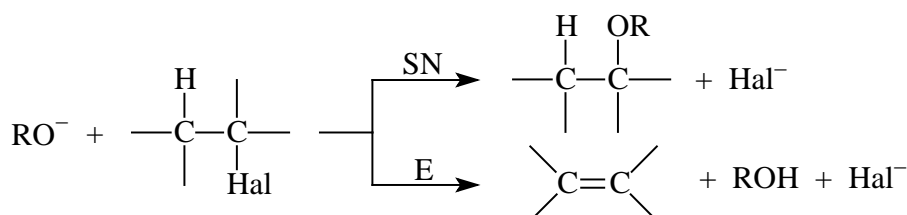


Această reacție este importantă întrucât permite formarea unei legături C-C (este o reacție de lungire de catenă). Nitrilii formați, prin reacții de hidrogenare/reducere sau reacții de hidroliză, conduc la amine primare, respectiv la amide sau acizi carboxilici având un atom de carbon mai mult în moleculă decât derivatul halogenat inițial.



Reacțiile de eliminare de hidracid

Au loc în prezența acelorși reactanți bazici (hidroxizi sau alcoxizi) ca și reacțiile de hidroliză sau solvoliză, pe care de obicei le și însoțesc. Ponderile celor două procese concurente (SN1 vs E1, respectiv SN2 vs E2) depind de condițiile de lucru și de structura substratului halogenat ori a reactantului nucleofil. Producții reacțiilor de eliminare sunt alchene.



În condiții normale, halogenurile de alchil primare dau cu precădere SN (~90%) și doar cca 10% eliminare, halogenoderivații secundari dau peste 80% produs de eliminare, în timp ce derivații terțiari pot duce practic cantitativ la alchena corespunzătoare.

P.R.7.8. Explicați de ce la tratarea 2-bromo-2-metilbutanului cu *t*-butoxid de sodiu se obține majoritar 2-metil-1-butena (alchena marginală) și nu 2-metil-2-butena.

Rezolvare:

Ionul *t*-butoxid are volum mare; prin urmare atacul lui la carbonul C3 este împiedicat steric, având loc în schimb atacul la C1, cu eliminarea protonului și formarea alchenei marginale (eliminare Hofmann).

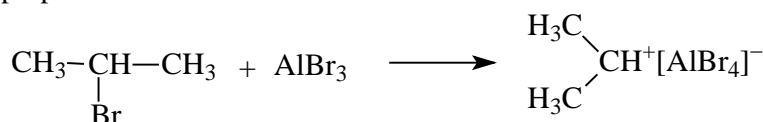


Reacția de alchilare Friedel-Crafts

Deși această reacție este cunoscută mai mult ca o proprietate caracteristică hidrocarburilor aromatice, ea se bazează pe capacitatea derivaților halogenați cu reactivitate normală sau mărită de a genera reactanți electrofili (cationi alchil) în prezența clorurii de aluminiu anhidre. Reacția a fost discutată pe larg în capitolul dedicat hidrocarburilor aromatice.



P.R.7.9. Scrieți structura reactantului electrofil obținut prin reacția bromurii de izopropil cu bromura de aluminiu. Rezolvare:

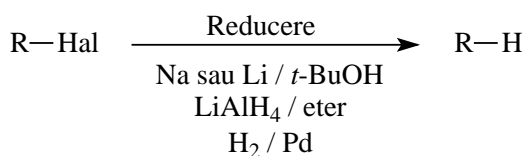


Reacții generale ale compușilor halogenați

Indiferent de reactivitatea lor, halogenoderivații participă la două reacții generale (și importante): reducerea și reacția cu metale (sodiu, magneziu, litiu).



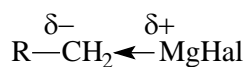
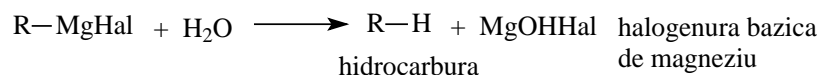
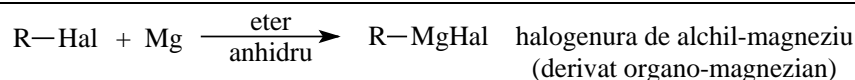
Reacția de reducere



Prin reducerea derivaților halogenați rezultă hidrocarburile corespunzătoare, reacția constituind o metodă practică de laborator pentru obținerea acestora. Sistemele reducătoare uzuale sunt constituite din donori de electroni (metale ca Na, Li) și de protoni (alcooli - etanol, *terț*-butanol), hidruri complexe (LiAlH₄ în eter anhidru) sau hidrogen molecular și catalizatori specifici (H₂/Pd).

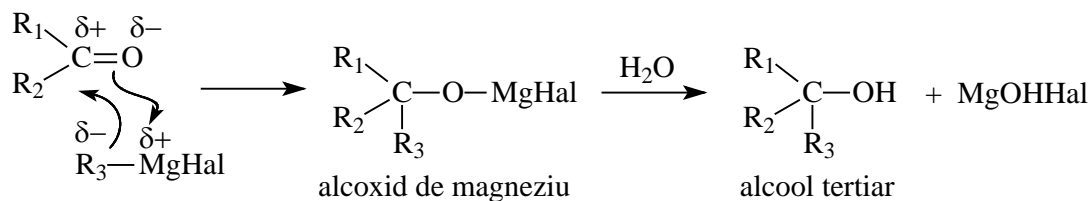
Reacția cu magneziu

Această reacție reprezintă una dintre cele mai valoroase metode sintetice ale chimiei organice, întrucât derivații organomagnezieni obținuți (cunoscuți și sub numele de reactivi Grignard) constituie intermediari pentru obținerea unei palete largi de derivați organici, în special alcooli. Principala condiție de care depinde reușita transformării o reprezintă realizarea unui mediu de reacție anhidru, întrucât atât magneziul cât și derivatul magnezian sunt sensibili la acțiunea apei.



O caracteristică importantă a derivaților organo-magnezieni o reprezintă polarizarea puternică a legăturii carbon-metal, atomul de carbon având polaritate negativă, iar magneziul polaritate pozitivă.

Ca urmare, în reacțiile cu substraturi potrivite (spre exemplu cu compuși carbonilici), legătura C-Mg se poate rupe ușor, restul organic comportându-se ca un carbanion (reactant nucleofil):

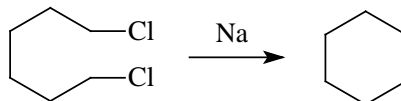
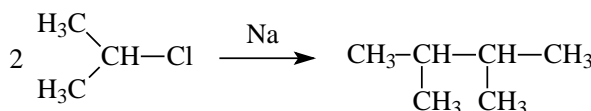


Obținerea alcoolilor prin această metodă va fi descrisă la capitolul “Alcooli”.

Reacția cu sodiu (reacția Wurtz)

Derivații halogenați (mono- și dihalogenați) cu resturi alchil sau cicloalchil reacționează cu sodiu metalic, conducând la hidrocarburi cu molecule simetrice. Această reacție reprezintă o metodă de obținere a alcanilor și cicloalcanilor (v. capitolul respectiv).

P.R.7.10. Să se indice derivații halogenați care, prin reacție Wurtz, conduc la 2,3-dimetil-butan, respectiv ciclohexan. Rezolvare:



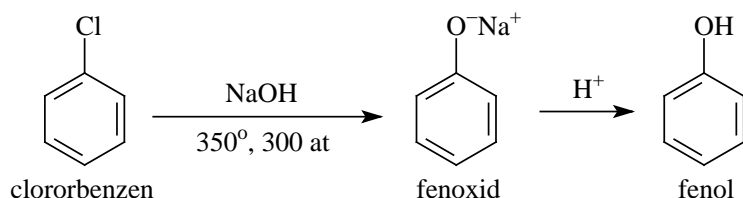
Reacții ale derivaților halogenați aromatici

Majoritatea reacțiilor de mai sus se aplică derivaților halogenați alifatici saturați. Ca urmare a ușurinței cu care se transformă într-un număr mare de alți derivați funcționali, ei se constituie în intermediari cheie pentru sintezele organice.

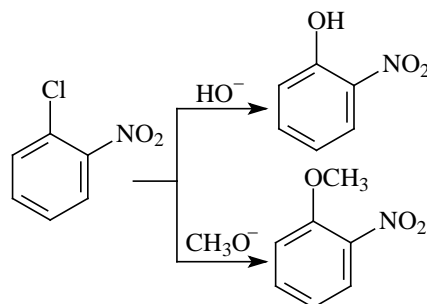
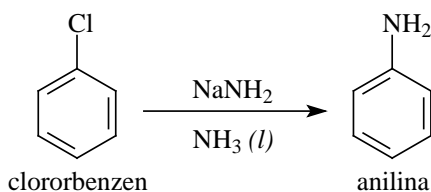
Derivații halogenați aromatici, însă, nu pot fi transformați deloc sau se pot transforma doar în condiții severe de reacție în compuși organici asemănători celor proveniți din halogeno-derivații alifatici, metodele respective fiind rareori aplicate la scară industrială. Acest comportament chimic diferit este cauzat de reactivitatea scăzută a compușilor halogenați aromatici (v. mai sus).

Halogenul aromatic poate fi totuși substituit cu reactanți nucleofili puternici, cum sunt ionii amidură (H_2N^-), hidroxid (HO^-) sau alcoxid (RO^-). Spre exemplu, hidroliza clorobenzenului (înlocuirea clorului cu grupa hidroxil) are loc la tratarea derivatului halogenat cu hidroxid de sodiu, în condiții drastice de temperatură și presiune (350°C , 300 at). Produsul de reacție este fenolul.





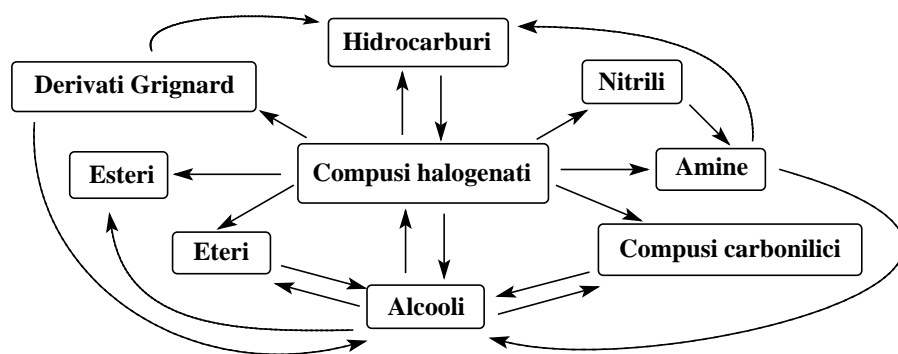
Obținerea anilinei și a altor amine aromatice este posibilă prin reacția clorbenzenului (respectiv a altor derivați halogenați) cu o bază foarte tare – amidura de sodiu, Na^+NH_2^- , în amoniac lichid.



Aceste reacții de substituție a halogenului legat de un nucleu aromatic decurg printr-un mecanism de eliminare-aduție. Există însă cazuri în care substituția halogenului aromatic are loc ușor, unori chiar în condiții foarte blânde. Aceste cazuri sunt datorate prezenței în molecula derivatului halogenat a unor substituenți cu efect atrăgător de electroni de tipul grupelor nitro (v. $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) – cu cât numărul de grupe nitro este mai mare, cu atât mai ușor va avea loc substituția atomului de clor. Astfel, nitroclorobenzenii reacționează cu soluții apoase de hidroxizi sau carbonați alcalini sau cu metoxid de sodiu în metanol, obținându-se nitrofenolii, respectiv eterii corespunzători.

Utilizări ale derivaților halogenați

Compușii halogenați reprezintă intermediari cheie în sinteza organică, din ei putându-se obține aproape toate clasele de substanțe organice. Schema de inter-transformări următoare arată poziția centrală pe care o ocupă derivații halogenați în cadrul clasei de compuși monofuncționali.



Pe lângă aceasta, mulți dintre derivații halogenați au ei înșiși aplicabilitate practică mare, fiind utilizați ca solvenți, monomeri în industria maselor plastice, ca substanțe cu acțiune biologică (medicamente, pesticide), ori în sinteze de coloranți etc.

Iată în continuare câteva exemple de derivați halogenați cu importanță practică, în funcție de utilizările lor:

- *solvenți*: di-, tri- și tetraclorometanul, di- și tricloroetena etc.
- *anestezice*: halotanul $\text{CF}_3\text{-CHBrCl}$ (anestezic general), cloroform (anestezic general în trecut), clorura de etil (kelenul, anestezic local)

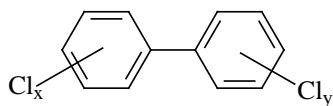


- *agenți de răcire*: freoni (CHCl_3 - Freon 11, CCl_2F_2 - Freon 12), sau *agenți de preluare a căldurii*: bifenili policlorurați; producerea și utilizarea lor este mult redusă și atent monitorizată în prezent din cauza impactului negativ asupra mediului și a toxicității lor ridicate

- *agenți de acoperire*: teflon (polimer de $\text{CF}_2=\text{CF}_2$)

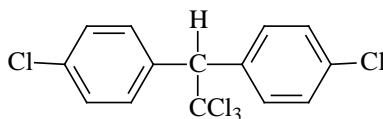
- *pesticide*: DDT, lindan (HCH), aldrin, dieldrin, 2,4-D și 2,4,5-T (acizii 2,4-dicloro-, respectiv 2,4,5-triclorofenoxiacetici) etc. În prezent folosirea DDT și HCH și în general a pesticidelor cu clor este interzisă sau restricționată din cauza efectelor negative asupra mediului și a toxicității asupra organismelor vii

- *mase plastice*: policlorura de vinil (PVC), cloropren



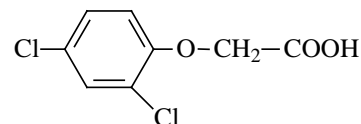
$x, y = 1-5$

bifenili policlorurați



DDT

(diclorodifeniltricloroetan)



2,4-D

(acid 2,4-diclorofenoxiacetic)

T.A. 7.1. Derivații halogenați ai etilbenzenului pot avea atât reactivitate scăzută, cât și normală sau mărită. Dați exemple de derivați monoclorurați ai etilbenzenului din fiecare categorie.

T.A. 7.2. Preparați următorii derivați halogenați:

- 1-cloro-1-feniletan și 2-cloro-1-feniletan
- 1,3-dibromopropan
- 1,4-dibromobutan
- 1,5-dibromopentan



T.A. 7.3. Indicați produșii de reacție ce se obțin în următoarele procese:

- bromură de etil + NaOH, soluție diluată
- clorură de izopropil + KCN, apoi hidroliză
- clorură de metil + acetilură de sodiu

T.A. 7.4. Alegeți răspunsul corect la următoarele întrebări:

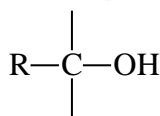
- Care din următorii derivați halogenați **nu** reacționează cu amoniacul: a) iodometanul; b) clorura de etil; c) clorobenzenul; d) 1,2-dicloroetanul; e) bromura de metil; f) clorura de benzil.
- Compusul $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ se obține din: a) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{MgCl}_2$; b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg} + \text{Cl}_2$; c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Mg}$; d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{MgCl}_2$; e) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Mg} + \text{Cl}_2$; f) nici una dintre variantele de mai sus.
- Dintre izomerii compusului $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$, numărul celor care reprezintă derivații halogenați vicinali este: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5; f) 6.
- Care dintre compușii halogenați de mai jos dau prin hidroliză compuși carbonilici: a) clorura de izopropil; b) clorura de benziliden; c) 1,1,1-tricloroetanul; d) 1,2-dicloroetanul; e) clorura de alil; f) toți.
- Se dau reactanții: A. Mg; B. CH_3NH_2 ; C. NaOH/ H_2O ; D. $\text{C}_6\text{H}_6/\text{cat. H}_2\text{SO}_4$; E. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3/\text{AlCl}_3$; F. CH_3COOH . Cu care dintre aceștia reacționează clorura de etil: a) toți; b) A,B,C,E; c) A,B,C,F; d) B,D,E,F; e) A,D,E,F; f) B,C,E,F.
- Care din următorii derivați halogenați **nu** poate forma alchene prin eliminare de hidracid: a) cloroetanul; b) clorura de izopropil; c) bromura de *sec*-butil; d) bromura de *terț*-butil; e) clorura de benzil; f) 1-cloropropanul.

7.2. Compuși organici monovalenți cu oxigen

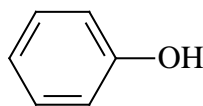
7.2.1. Compuși hidroxilici - alcooli și fenoli

Alcoolii și fenolii fac parte din clasa *compușilor hidroxilici*, substanțe organice care conțin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil, $-OH$.

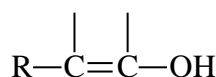
În alcooli, grupa $-OH$ este legată de un atom de carbon saturat (hibridizat sp^3), în timp ce în fenoli, grupa hidroxil este legată de un atom de carbon sp^2 al nucleului aromatic.



alcool



fenol



enol

Compușii hidroxilici în care grupa $-OH$ este legată de un atom de carbon sp^2 altul decât unul aromatic se numesc *enoli* și sunt, în general, instabili (v. capitolul "Alchine", tautomeria ceto-enolică).

Clasificare și nomenclatură

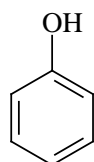
Alcoolii pot fi clasificați, după natura atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil, în *alcooli primari*, *alcooli secundari* și *alcooli terțiari*.

După numărul de grupe $-OH$ din moleculă, compușii hidroxilici pot fi *monohidroxilici* (conțin o grupă OH) sau *polihidroxilici*: dioli (cu două grupe $-OH$), trioli (cu trei grupe $-OH$) etc. până la polioli (n grupe $-OH$).

Denumirea alcoolilor se formează fie prin adăugarea sufixului *-ol*, fie a prefixului *hidroxi-*, la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon. Pentru termenii mai simpli se utilizează o nomenclatură mai veche, mai populară decât celelalte două, incluzând cuvântul *alcool*, urmat de numele radicalului hidrocarbonat și de sufixul *-ic*. Pozițiilor grupei / grupelor OH li se atribuie cele mai mici cifre posibile, iar numărul lor se indică prin prefixe (*di-*, *tri-*, *tetra-* etc.). În alcoolii polihidroxilici, grupele hidroxilice $-OH$ pot ocupa poziții vecine (vicinale) sau izolate. Diolii vicinali se mai numesc și glicoli.

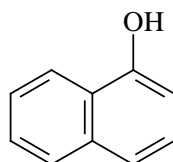
Spre deosebire de polioli vicinali, care sunt stabili, diolii și triolii geminali (cu grupele OH legate de același atom de carbon) sunt instabili (cu rare excepții), ei eliminând apă și transformându-se în compuși carbonilici, respectiv acizi carboxilici. Alcoolii cu structuri mai complexe sunt denumiți ca derivați substituți ai metanolului, numit în trecut și carbinol.

Fenolii sunt hidroxiarene; denumirea de fenoli provine de la cel mai simplu reprezentant al clasei, fenolul. Ca și în cazul alcoolilor, numele lor se formează din numele hidrocarburii la care se adaugă prefixul *hidroxi-*, sau prin adăugarea sufixului *-ol* la rădăcina numelui hidrocarburii.

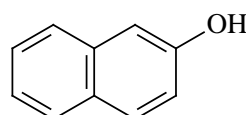


fenol

hidroxibenzen



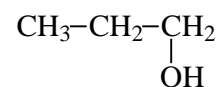
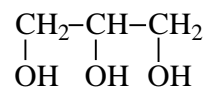
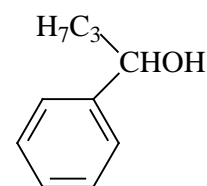
1-hidroxinaftalina

 α -naftol


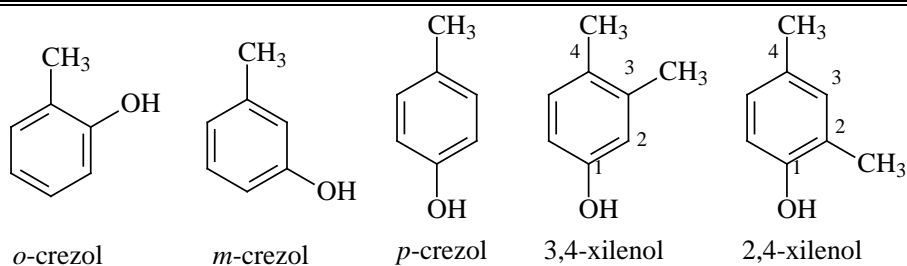
2-hidroxinaftalina

 β -naftol

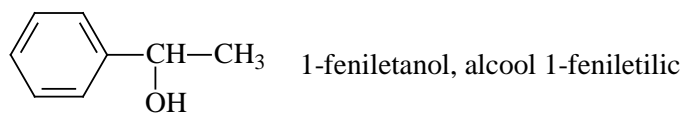
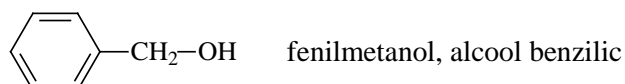
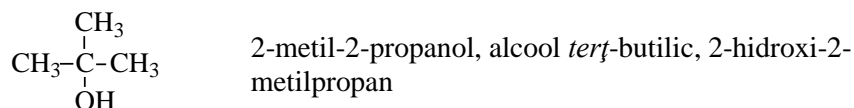
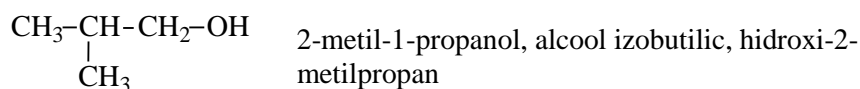
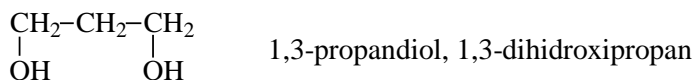
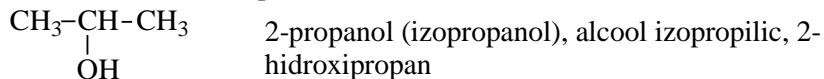
Mulți fenoli au denumiri comune. Astfel, derivații hidroxilici ai toluenului se numesc *crezoli*, iar cei ai xilenilor se numesc *xilenoli*, pozițiile indicându-se prin termenii *orto*, *meta* sau *para*, respectiv prin cifre.


 1-propanol
1-hidroxipropan
alcool *n*-propilic

 1,2,3-propantriol
1,2,3-trihidroxipropan
glicerina (glicerol)


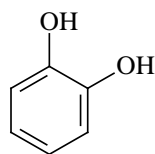
fenilpropilcarbinol



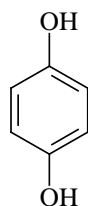
P.R. 7.11. Denumiți compușii hidroxilici următori. Rezolvare:



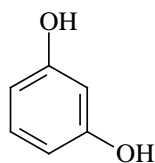
În compușii fenolici polihidroxilici, pozițiile grupelor OH se notează cu cifre sau cu *o*, *m*, *p*. Și în acest caz numeroși termeni au denumiri comune, intrate în uz.



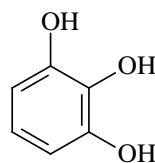
pirocatechina
o-dihidroxibenzen



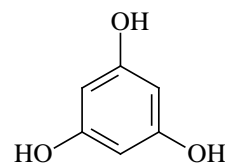
hidrochinona
p-dihidroxibenzen



rezorcina
m-dihidroxibenzen



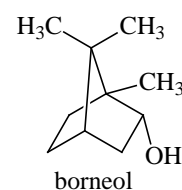
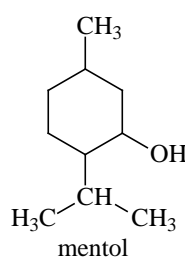
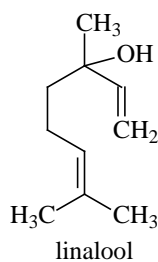
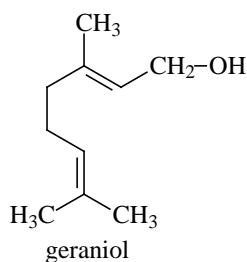
pirogalol
1,2,3-trihidroxibenzen

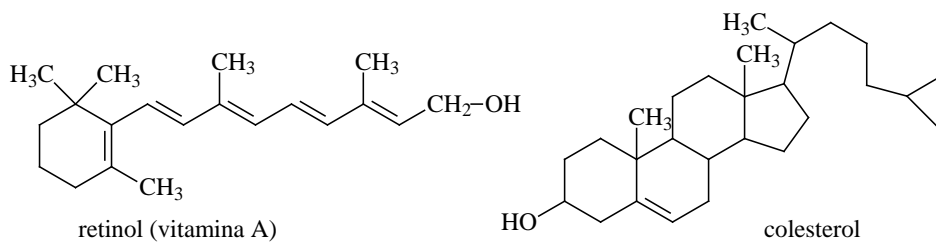


floroglucina
1,3,5-trihidroxibenzen

Obținerea alcoolilor

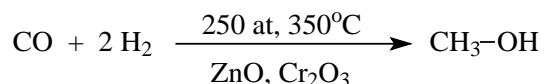
Unii alcooli monohidroxilici, cu structuri complexe și/sau funcțiuni multiple, se găsesc în natură, în plante sau în organismele animale. Printre cei mai cunoscuți alcooli naturali se află și următorii:





Alcoolii cu utilizări practice importante (alcoolii C1–C4 și unii alcoolii superiori) se obțin industrial prin metode specifice. Iată câteva exemple:

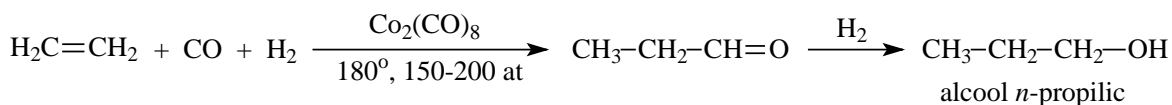
Metanolul se obține din gazul de sinteză:



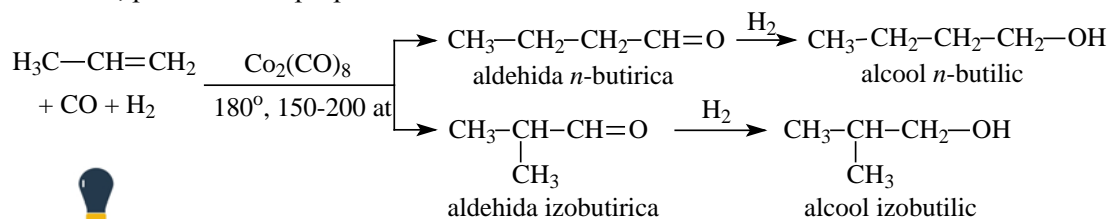
Etanolul, în special cel alimentar, se obține din fermentația alcoolică a zaharurilor, în prezența enzimelor din drojdia de bere (*Saccharomices cerevisiae*). Ca materii prime se folosesc fructe, cereale sau cartofi, din proces rezultând o soluție ce conține 12-18% etanol care se izolează prin distilare fracționată. În urma distilării se obține etanol de concentrație 96%, numit alcool (spirt) rafinat (sau spirt alb); etanolul pur, de concentrație 100%, cunoscut ca *etanol absolut*, se obține în urma unei prelucrări speciale pentru îndepărtarea apei, el neputând fi obținut printr-o distilare simplă sau fracționată (aceasta deoarece etanolul și apa formează un așa-numit *amestec azeotrop* - un amestec intim ce nu poate fi separat prin simplă distilare, cu compoziția 95,6% etanol și 4,4% apă). Etanolul utilizat în scopuri industriale se mai fabrică și prin hidratarea etenei sau prin hidrogenarea catalitică a acetaldehidei obținute din acetilenă.

2-Propanolul (alcoolul izopropilic), *sec-butanolul* (2-butanolul) și *terț-butanolul* (2-metil-2-hidroxiopropanul) se obțin prin hidratarea, respectiv, a propenei, 1- și 2-butenelor și a izobutenei.

Alcoolii primari C3 și C4 se fabrică prin *sinteză oxo*. Acest procedeu utilizează ca materii prime alchenele având un atom de carbon mai puțin, oxidul de carbon și hidrogenul, catalizatorul fiind octacarbonilul de cobalt. Procesul are loc la temperatură și presiune, conducând mai întâi la aldehyde care se hidrogenează mai departe la alcoolii corespunzători:



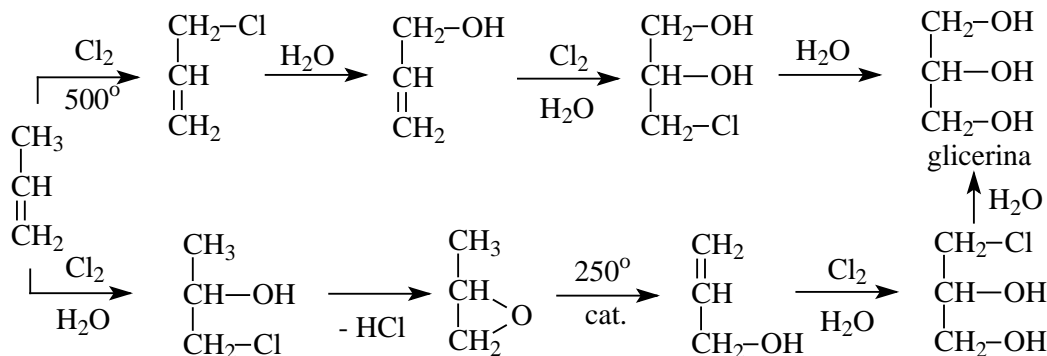
P.R. 7.12. După modelul de mai sus, scrieți reacțiile de obținere a alcoolilor *n*-butilic și izobutilic, pornind de la propenă. Rezolvare:



Glicerina (1,2,3-propantriolul), unul dintre cei mai cunoscuți și utilizați polioli, se poate obține prin mai multe metode. În cantitate mare, glicerina se fabrică prin hidroliza bazică (*saponificarea*) grăsimilor,

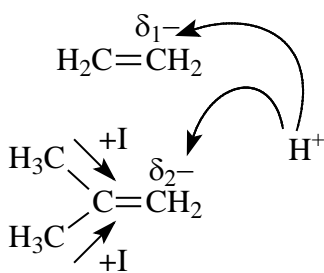
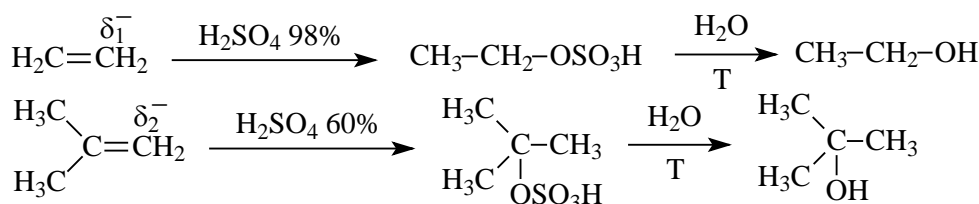


proces prin care se obțin și săpunuri. Alte metode pornesc de la propenă care, în diverse variante, trece prin etape succesive de clorurare (la dubla legătură sau în poziția alilică) și hidroliză/solvoliză. Prezentăm în continuare două posibilități de sinteză a glicerinei din propenă.



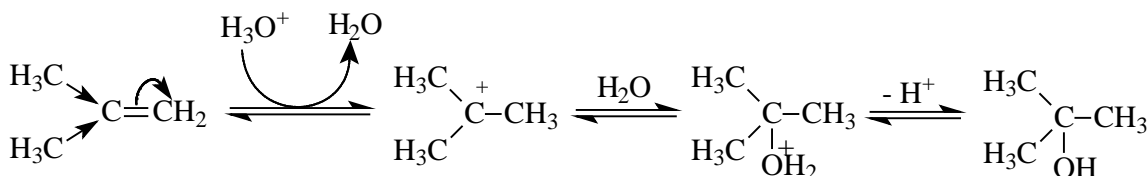
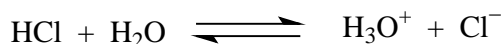
Principalele metode generale de obținere a alcoolilor fac parte din proprietățile chimice ale unor clase de compuși prezentate anterior. Reamintim în continuare cele mai importante dintre ele.

Hidratarea alchenelor (adiția apei la alchene) - se poate efectua fie direct, în prezență de catalizatori acizi, fie indirect, prin adiția preliminară a acidului sulfuric urmată de hidroliza sulfaților acizi rezultați. Ambele reacții decurg printr-un mecanism de adiție electrofilă (AE), conform regulii lui Markovnikov. Adiția acidului sulfuric decurge cu atât mai ușor cu cât alchena este mai substituită; spre exemplu, etena reacționează numai cu H_2SO_4 98%, în timp ce izobutena reacționează cu H_2SO_4 60%.



Această deosebire se explică prin diferența de densitate electronică la cei doi atomi de carbon terminali: δ_2^- este mai mare decât δ_1^- , datorită efectului donor de electroni al celor două grupe metil. Prin urmare, atacul electrofil la izobutenă va avea loc mult mai ușor decât atacul electrofil la etenă.

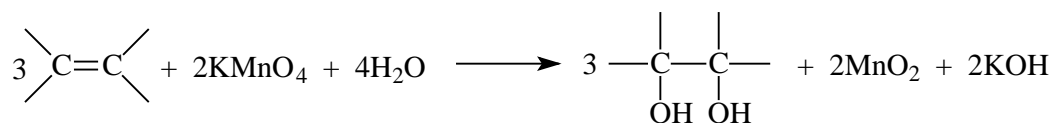
Adiția directă a apei, în cataliză acidă, are drept reactant electrofil ionul de hidroniu (H_3O^+), rezultat prin ionizarea acidului mineral. Spre exemplu, în cazul folosirii acidului clorhidric, formarea reactantului electrofil are loc conform reacției:



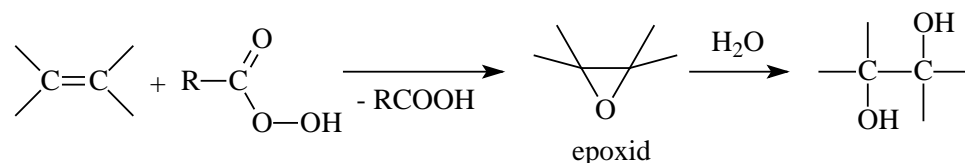
Etena nu reacționează în aceste condiții, ci necesită temperatură înaltă și presiune, reacția având loc în prezență de acid fosforic sau în cataliză heterogenă.



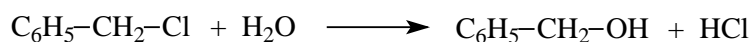
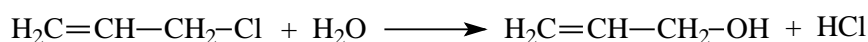
Oxidarea blândă a alchenelor (v. capitolul “Alchene”), cu obținere de dioli vicinali *sin* (*cis*):



Oxidarea cu peracizi a alchenelor conduce tot la dioli vicinali, însă *anti* (*trans*):



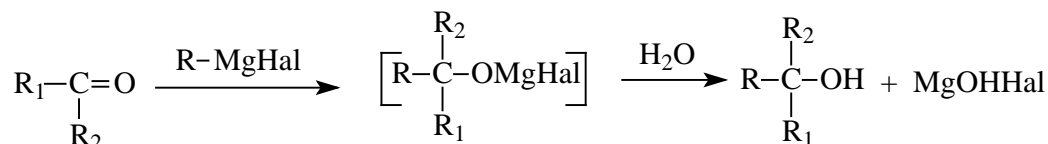
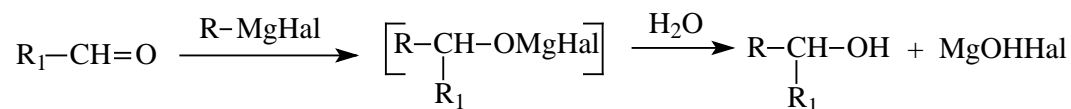
Hidroliza derivaților halogenați cu reactivitate normală și mărită – prin această metodă se pot obține ușor alcoolii alilic și benzilic:



Reacția derivaților organomagnezieni cu compuși carbonilici – această reacție constituie o metodă cu vaste aplicații în sintezele de alcoolii primari, secundari și terțiari. Tipul alcoolilor obținuți depinde de compusul carbonilic utilizat. Astfel:

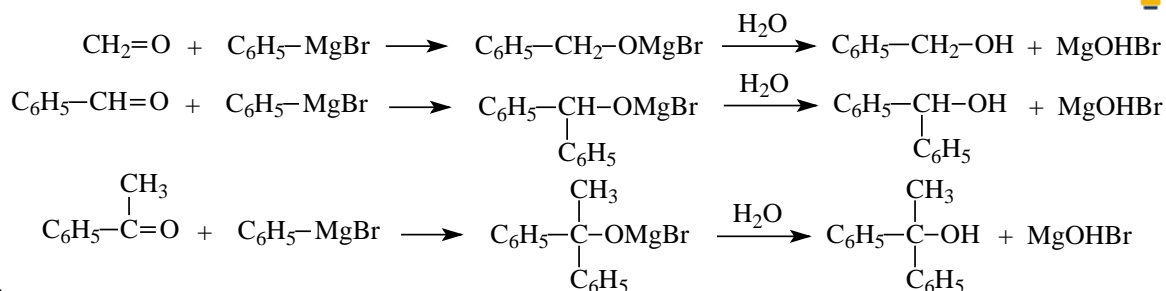
- cu formaldehidă se obțin alcoolii primari
- cu aldehide se obțin alcoolii secundari
- cu cetone sau cu esteri se obțin alcoolii terțiari

Intermediari în această reacție se formează alcoxizi de magneziu, prin adiția nucleofilă a derivatului magnezian la grupa carbonil. La tratarea cu apă, intermediarii hidrolizează, generând alcoolul și halogenura bazică de magneziu.



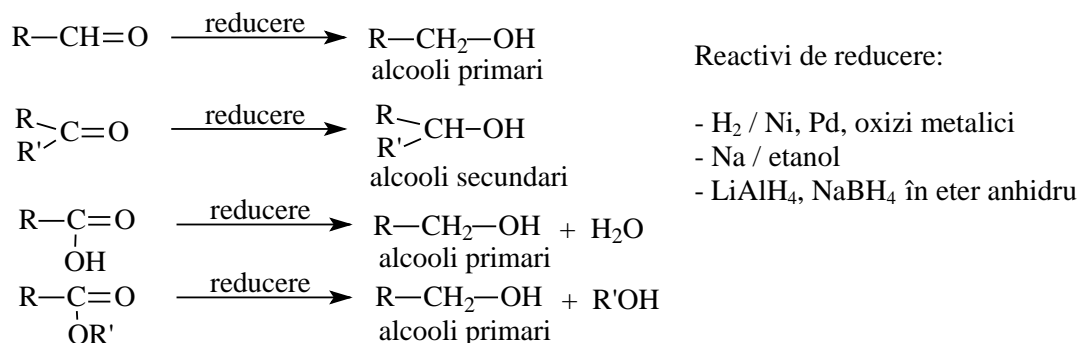
P.R. 7.13. Indicați compușii carbonilici care, prin reacție cu bromura de fenilmagneziu, conduc la alcool benzilic, difenilcarbinol și metildifenilcarbinol.

Rezolvare:

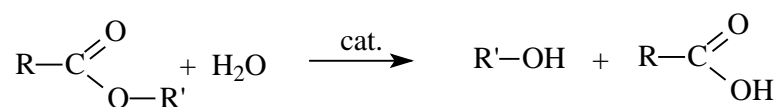


În afara reacțiilor cu formare de alcooli întâlnite în capitolele precedente și reamintite mai sus, există și alte transformări ale unor compuși organici prin care se pot obține compuși hidroxilici. Dintre acestea menționăm următoarele două tipuri importante de procese:

Reducerea – aplicabilă compușilor carbonilici și acizilor carboxilici, precum și unor derivați ai acestora din urmă (esterilor):



Hidroliza esterilor acizilor carboxilici conduce la acizii și alcoolii primari corespunzători. Hidroliza esterilor se poate efectua atât în cataliză acidă cât și în prezență de baze (v. capitolul “Acizi carboxilici și derivați”).



Întrucât această reacție este efectuată mai frecvent în sens invers (reacția de esterificare), în scopul obținerii esterilor, ea are utilitate practică pentru obținerea alcoolilor în situația în care esterul este disponibil din surse naturale (spre exemplu obținerea glicerinei din grăsimi).

Obținerea fenolilor

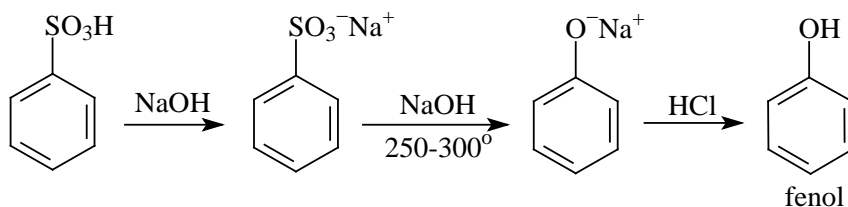
Deși alcoolii și fenolii aparțin aceleiași clase de compuși organici, metodele de obținere a alcoolilor sunt în general inaplicabile pentru fenoli. Diferența provine din natura diferită a radicalilor organici de care este legată grupa funcțională –OH: rest alifatic în cazul alcoolilor, respectiv rest aromatic în cazul fenolilor.

Prin urmare, fenolii nu se pot obține prin reacții de adiție a apei la o dublă legătură și nici prin procese de oxidare. Nici hidroliza derivaților halogenați nu reprezintă o metodă uzuală de obținere a fenolilor, deoarece clorobenzenul utilizat ca materie primă este un derivat halogenat cu

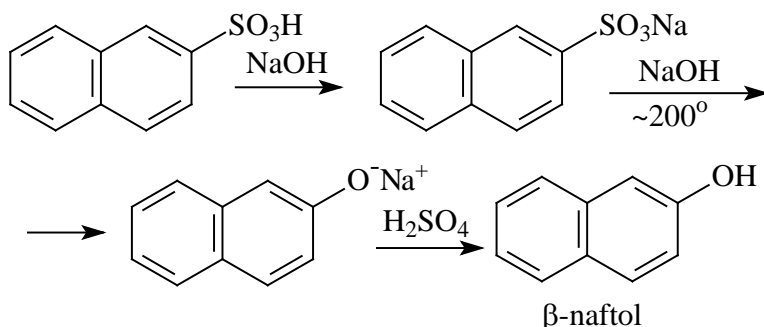
reactivitate scăzută care nu poate reacționa cu apa în condițiile normale ale substituției nucleofile (v. mai sus).

Fenolii se pot obține însă cu randamente bune prin metode specifice.

Printre cele mai vechi metode de obținere a fenolilor se află *topirea alcalină a sărurilor acizilor sulfonici aromatici*. Spre exemplu, sărurile de sodiu ale acizilor sulfonici aromatici derivați de la benzen și naftalină (obținuți prin sulfonare directă cu acid sulfuric în condiții specifice), prin încălzire la 250-300°C cu hidroxizi alcalini (topitură alcalină) formează sărurile fenolilor (fenoxizi) din care, prin acidulare, se obțin fenolul, respectiv naftolii.

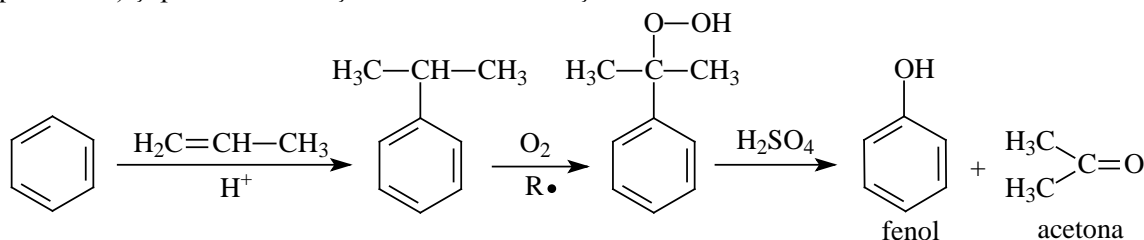


P.R. 7.14. Scrieți reacțiile prin care se obține β -naftolul pornind de la acid β -naftalinsulfonic. Rezolvare:

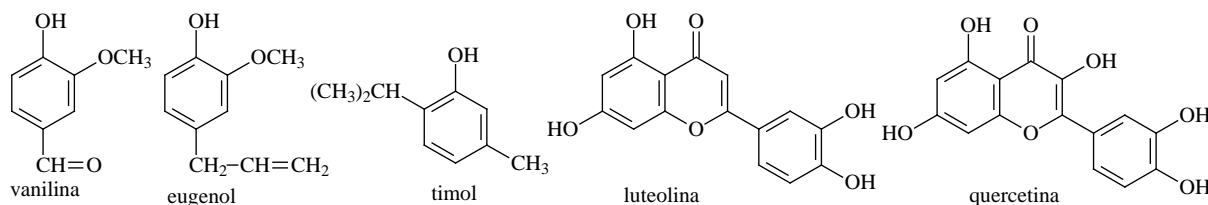


Similar, rezorcina se poate obține din acidul benzen-1,3-disulfonic.

Una dintre cele mai utilizate metode industriale de obținere a fenolului folosește ca materie primă izopropilbenzenul (numit și *cumen*), accesibil prin alchilarea benzenului cu propenă, în mediu acid. Metoda are la bază *reacția de autoxidare a cumenului* (cu aer, în prezență de promotori) și permite atât obținerea fenolului cât și a acetonei.



Așa cum numeroși alcooli se regăsesc în natură, există și mulți *fenoli naturali* (în special polifenoli și derivați ai acestora), răspândiți în regnul vegetal, responsabili de multe ori de mirosul specific sau culoarea plantelor și florilor respective. Unii dintre ei sunt utilizați ca arome alimentare:

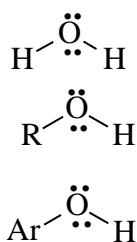




Altă sursă naturală de fenoli o reprezintă *cărbunii*. Prin distilarea uscată a acestora se obțin mai multe fracțiuni, printre ele fiind și cea de ulei mediu, care conține fenoli (alături de alte hidrocarburi aromatice). Această fracțiune se tratează cu hidroxizi alcalini, fenolii transformându-se fenoxizi, (v. mai departe), săruri solubile în apă, în timp ce hidrocarburele sunt insolubile în soluții apoase. Astfel, se pot separa fenolii din această fracție uleioasă. Sărurile fenolilor sunt ulterior tratate cu un acid pentru obținerea fenolilor în stare liberă.

Structură și reactivitate

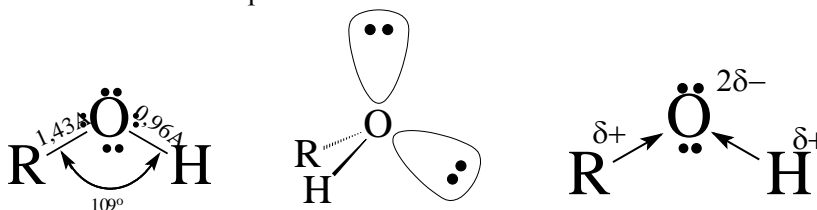
Compușii hidroxilici sunt înrudiți structural cu apa, având în vedere faptul că în structura lor moleculară apare un radical organic (alchil sau aril) în locul unui atom de hidrogen din molecula apei.



Ca și în apă, atomul de oxigen este hibridizat sp^3 , având geometrie tetraedrică. Rolurile celor patru orbitali hibridi ai oxigenului sunt următoarele:

- un orbital se întrepătrunde cu orbitalul s al atomului de hidrogen, formând legătura σ O-H;
- al doilea orbital sp^3 se întrepătrunde cu un orbital sp^3 sau sp^2 al carbonului saturat, respectiv aromatic, de care se leagă grupa -OH;
- ceilalți doi orbitali hibridi sp^3 ai oxigenului sunt ocupați cu câte o pereche de electroni neparticipanți.

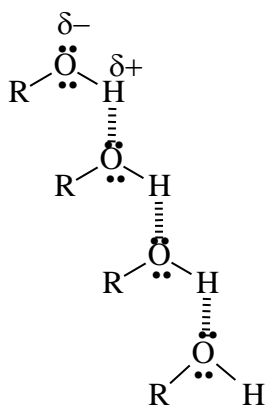
Caracteristicile geometrice ale moleculei de alcool sunt apropiate de cele ale moleculei de apă:



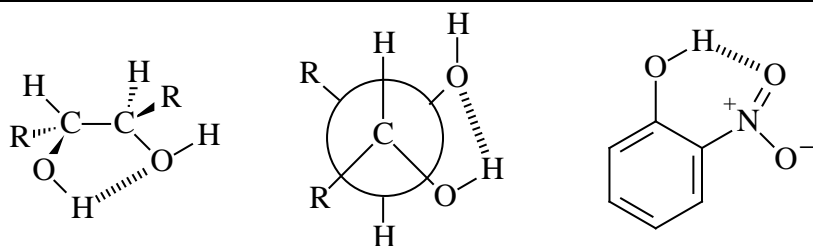
Ca și în cazul derivaților halogenați, proprietățile caracteristice compușilor hidroxilici sunt datorate prezenței în moleculele acestora a heteroatomului (în cazul de față, oxigenul) cu electronegativitate mare. Astfel, în alcooli, legăturile C-O și O-H sunt polare, electronii σ fiind deplasați către atomul de oxigen, ceea ce face ca atât la atomul de hidrogen, cât și la restul alchil, densitatea electronică să fie scăzută, în timp ce atomul de oxigen este polarizat negativ.

Existența unei densități electronice ridicate la atomul de oxigen, respectiv a uneia scăzute la cel de hidrogen, are două consecințe importante:

a) *apariția atracțiilor de natură electrostatică între hidrogenul pozitivat al unei grupe -OH și atomul de oxigen electronegativ al grupei hidroxil din altă moleculă de alcool*; astfel, în stare lichidă și solidă, alcoolii sunt asociați prin **legături de hidrogen**, existând sub forma unor asociații moleculare $(\text{ROH})_n$ formate dintr-un număr n de molecule ce variază permanent.



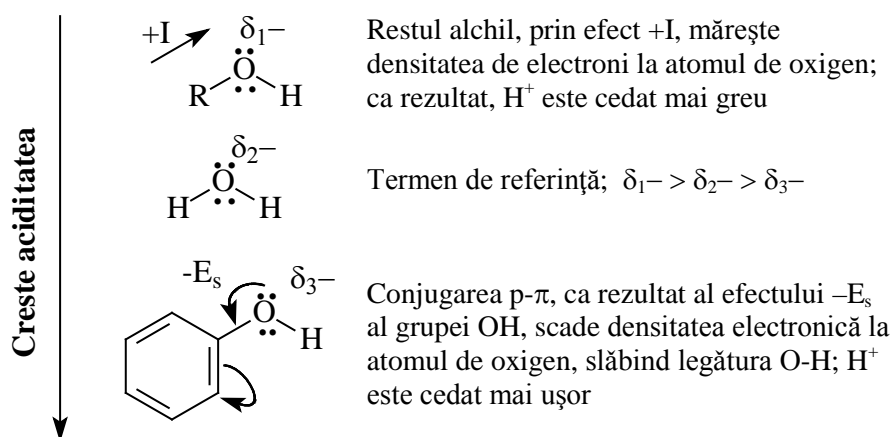
În cazul diolilor vicinali și, de asemenea, în cazul anumitor fenoli substituiți (cu grupe ce conțin atomi electronegativi) devine posibilă formarea de legături de hidrogen intramoleculare, așa cum se poate vedea în exemplele de mai jos:



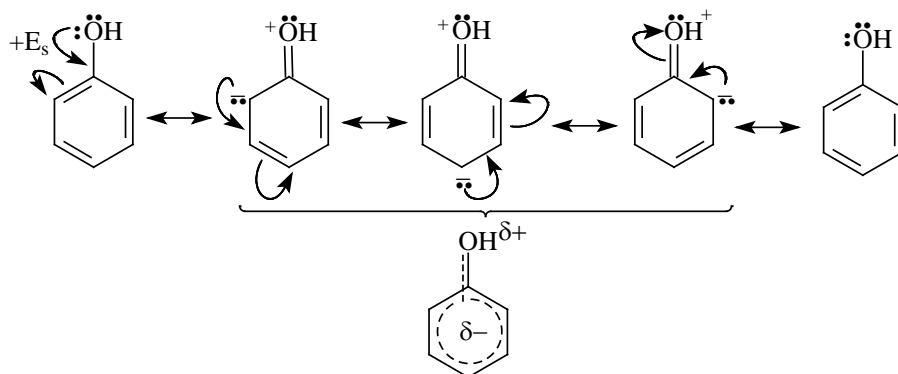
Acest tip de legături de hidrogen intramoleculare se numesc legături chelatrice.

b) acidifierea slabă a atomului de hidrogen hidroxilic

Alcoolii și fenolii au caracter de **acizi slabi**, putând ceda protonul grupei hidroxil în prezența metalelor alcaline și, în cazul fenolilor, a hidroxizilor alcalini. Grupele alchil din alcoolii, prin efect +I donor de electroni măresc densitatea de electroni la atomul de oxigen (conferind totodată alcoolilor și o bazicitate slabă – au capacitatea de a fixa un proton – v. spre exemplu reacția de eliminare a apei în mediu acid), întărind legătura O–H și scăzând astfel aciditatea alcoolilor comparativ cu a apei. Prin urmare, alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa, având un pK_a cuprins între 16 și 19 ($K_a = 10^{-16} - 10^{-19}$), față de apă al cărei pK_a este 15,6.



În cazul fenolilor, situația este diferită din cauza existenței electronilor π ai nucleului aromatic. Astfel, în molecula fenolilor are loc conjugarea între electronii p (neparticipanți) ai oxigenului și electronii π din nucleul aromatic, în urma căreia densitatea de electroni la nucleu crește, în timp ce densitatea de electroni la atomul de oxigen scade. Acest fenomen este evidențiat foarte clar în structurile limită de mai jos:



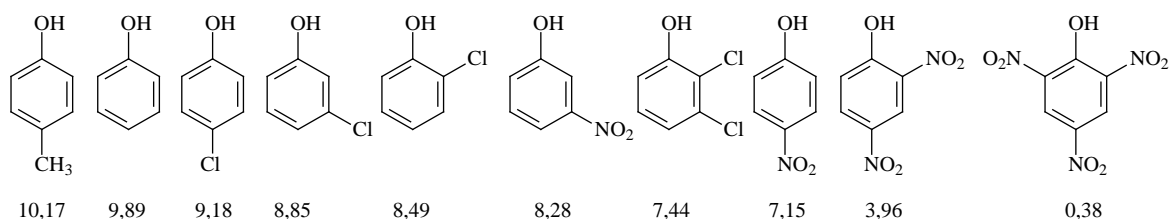


Ca urmare, pe de-o parte, atracția atomului de oxigen pentru electronii σ din legătura O–H crește, stabilitatea ei micșorându-se, fapt ce favorizează cedarea mai ușoară a hidrogenului sub formă de H^+ ; pe e altă parte nucleul aromatic din fenoli, îmbogățit în electroni, reacționează mai ușor cu reactanții electrofili (E^+) decât un benzen nesubstituit.

În concluzie, *fenolii sunt acizi mai tari decât apa și alcoolii* (având pK_a cuprins între 8-10) și *constituie substraturi reactive în reacțiile de SEAr*.

Prezența unor substituenți atrăgători sau donori de electroni în nucleul aromatic va aduce modificări ale acidității fenolului respectiv. Astfel, o grupă electroatrăgătoare, prin diminuarea densității de electroni la atomul de oxigen, va mări aciditatea, în timp ce o grupă electrodoatoare va avea un efect opus, micșorând capacitatea de a dona protonul.

Mai jos sunt prezentate valorile pK_a ale câtorva fenoli substituiți:



Proprietăți fizice și toxicitate

Puncte de fierbere

Alcoolii inferiori sunt substanțe lichide, cei superiori sunt solizi. Fenolii sunt în general solizi, având miros pătrunzător. În stare pură, fenolul se prezintă sub formă de cristale aciculare cu punct de topire scăzut ($43^\circ C$), incolor, dar care, în contact cu aerul, se înroșesc din cauza proceselor de oxidare.

Temperaturile de fierbere ale alcoolilor sunt mult mai ridicate decât cele ale alcanilor corespunzători, din cauza asocierii moleculelor de alcool prin legături de hidrogen. Cu cât numărul de grupe hidroxil este mai mare, cu atât crește și numărul legăturilor de hidrogen și implicit punctul de fierbere. Din aceleași motive crește și vâscozitatea alcoolilor.

Tabel 7.4. Puncte de fierbere ale câtorva alcoolii

Alcool	MeOH	EtOH	PrOH	<i>i</i> PrOH	<i>n</i> BuOH	2-BuOH	ciclohexanol	etilenglicol	glicerina
p.f ($^\circ C$)	64,7	78,3	97,2	82,3	117,7	99,5	140,0	197,5	290,0

De asemenea, punctele de fierbere ale fenolilor sunt mai ridicate decât ale hidrocarburilor cu masă moleculară apropiată, tot datorită formării legăturilor de hidrogen.

Solubilitatea în apă a alcoolilor este determinată de prezența grupei funcționale OH și a restului hidrocarbonat. Dacă grupă hidroxil conferă solubilitate în apă și în solvenți polari, restul hidrocarbonat, prin caracterul său hidrofob, mărește insolubilitatea în aceiași solvenți (apă, solvenți polari), dar permite solubilizarea alcoolilor în solvenți nepolari (hidrocarburi, derivați halogenați, eteri).

Alcoolii inferiori (cu catenă hidrocarbonată scurtă) sunt solubili în apă, solubilitate ce scade odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă.

Metanolul, etanolul și propanolii sunt complet miscibili cu apa. Posibilitatea dizolvării în apă a alcoolilor inferiori este datorată tot legăturilor de hidrogen, legături ce se formează de această dată între

hidroxilul alcoolului și cel al apei. Polioli (cu un număr mai mare de grupe OH, deci cu posibilități mai numeroase de a forma legături de hidrogen), sunt mai solubili în apă.

În cazul fenolilor, prezența nucleului benzenic, nepolar și puternic hidrofob, face ca solubilitatea în apă a acestor derivați hidroxilici să fie scăzută. Solubilitatea poate fi ameliorată prin creșterea temperaturii (la aproximativ 65°C fenolul este miscibil cu apa în orice proporție –, deoarece la această temperatură fenolul este lichid). Prezența unui număr mai mare de grupe hidroxil mărește de asemenea solubilitatea fenolilor – polifenolii sunt mai solubili în apă decât fenolii monohidroxilici.

Se folosește termenul de „miscibil”, adică amestecare intimă a două lichide, nu cel de „solubil”, care înseamnă dizolvarea unui solid într-un lichid.

Toxicitate

Alcoolii inferiori (metanolul, etanolul, propanolii, butanolii) sunt toxici pentru organism, toxicitatea scăzând odată cu creșterea numărului de atomi de carbon și a numărului de grupe hidroxil din moleculă. Toxicitatea acestor alcooli este determinată nu de alcoolul însuși, ci de produșii rezultați prin metabolizarea lor, sub acțiunea enzimei numite *alcool-dehidrogenază*. Astfel, metanolul (lichid incolor, cu miros caracteristic) este foarte toxic, chiar și în cantități mici, din cauza transformării sale în aldehydă formică și acid formic (prin oxidarea aldehydei). Acești compuși acționează la nivelul retinei și al nervului optic provocând orbire.

Etanolul (lichid incolor, cu gust arzător), în cantități mici are acțiune stupefiantă, în cantități mari devine toxic iar la concentrații în sânge mai mari de 0,4% produce comă și moarte. Principalul său metabolit este aldehyda acetică, care în mod normal se transformă în acid acetic, eliminat ulterior prin urină. Ingerat în doze prea mari, etanolul generează cantități mari de acetaldehydă, pe care organismul nu mai reușește să o oxideze la acid acetic, aceasta acumulându-se în organism.

Fenolul și vaporii săi sunt iritanți pentru ochi, piele și sistemul respirator, putând duce până la edem pulmonar dacă este inhalat în cantități mari. Este o substanță caustică; ingerat poate provoca disfuncții gastrice, renale și hepatice.

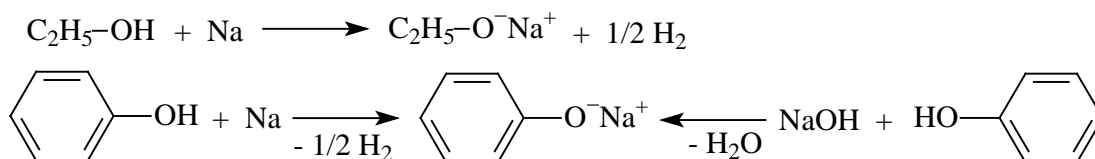
Proprietăți chimice

Reacțiile caracteristice derivaților hidroxilici sunt reacțiile grupei hidroxil. Printre cele mai importante transformări în care sunt implicate grupele hidroxil din alcooli și fenoli se numără următoarele:

Reacții generale

a) *Formarea de săruri* (aciditatea): alcoxizi (sau alcoolăți), respectiv fenoxizi (fenolați).

Alcoolii, respectiv fenolii, datorită caracterului lor acid reacționează cu metalele alcaline (sau cu hidrurile respective), cu degajare de hidrogen, formând săruri numite *alcoxizi* (sau *alcoolăți*), respectiv *fenoxizi* (sau *fenolați*).



Fiind acizi foarte slabi, alcoolii nu pot reacționa cu hidroxizii alcalini, reacția fiind însă posibilă în cazul fenolilor, a căror aciditate este mai mare (v. mai sus). Prin urmare, fenoxidul de sodiu se poate obține

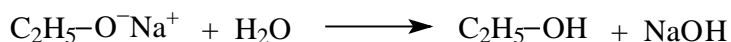




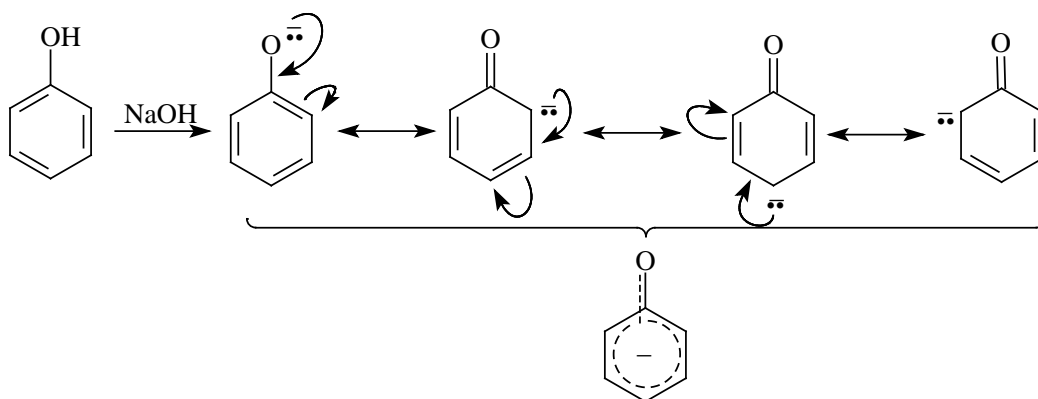
prin reacția fenolului fie cu sodiu, fie cu hidroxidul de sodiu (în practică se preferă a doua variantă, lucrul cu hidroxidul de sodiu fiind mai facil decât cel cu sodiu metalic).

Din cauza acidității lor scăzute, alcoolii și fenolii nu reacționează cu bazele slabe, cum sunt carbonații sau bicarbonații. Fenolii substituiți cu grupe electroatrăgătoare, fiind acizi mai tari (v. mai sus) se dizolvă în soluții de carbonat sau bicarbonat.

Ionii alcoxid sunt bazele conjugate ale unor acizi mai slabi decât apa, prin urmare ei sunt baze mai tari decât anionul hidroxid, pe care îl pot deplasa din apă:

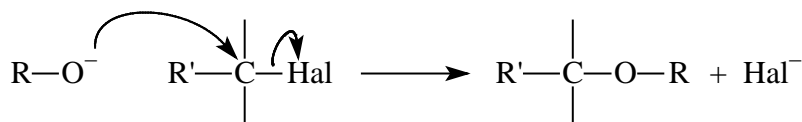


Alcozizii, în calitate de baze tari, sunt frecvent utilizați în reacțiile organice pentru extragerea de protoni cu caracter acid, în vederea generării de carbanioni. Ionul alcoxid este însă nu numai o bază mai tare, ci și un nucleofil mai puternic decât ionul fenoxid. Aceasta ce se explică prin conjugarea electronilor neparticipanți ai oxigenului din fenoxid cu electronii π ai inelului aromatic, fapt ce determină delocalizarea sarcinii negative pe întreaga moleculă, stabilizând-o și, implicit, micșorând nucleofilicitatea anionului fenoxid.



b) formarea de eteri – reacția de eterificare (metoda Williamson)

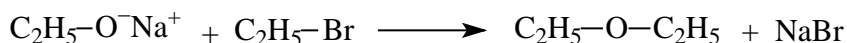
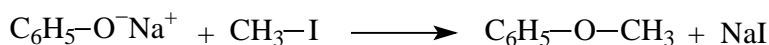
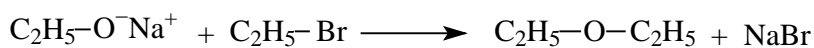
Structura anionică a alcozizilor și fenoxizilor determină caracterul nucleofil al acestora. Prin urmare, ei pot reacționa cu derivații halogenați printr-un mecanism de tip S_N , formând *eteri*.



Metoda este aplicată în special pentru obținere de eteri nesimetrice (pentru care nu există multe alte variante sintetice), cât și pentru eteri simetrici.



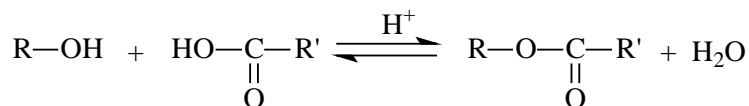
P.R. 7.15. Aplicați metoda Williamson la obținerea dietileterului și a anisolului (metil-fenil-eter). Rezolvați:



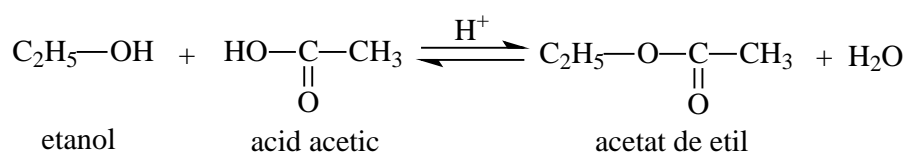
Eterii simetrici ai alcoolilor pot fi obținuți și prin reacția a două molecule de alcool în cataliză acidă, prin eliminare intermoleculară de apă, după un mecanism SN2 sau SN1.



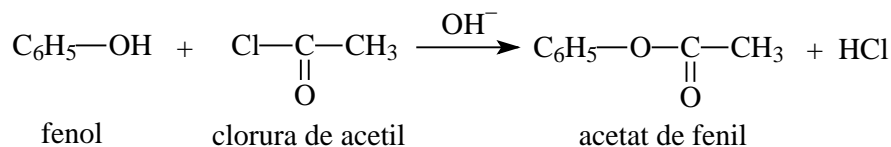
c) formare de esteri – reacția de esterificare (reacția dintre alcooli și acizi carboxilici):



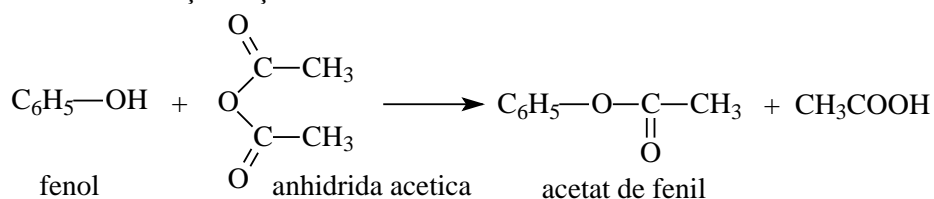
Alcoolii (în special cei primari și secundari) reacționează cu acizii carboxilici, în cataliză acidă, ori (mai bine) cu derivații acestora (cloruri acide sau anhidride), formând **esteri**.



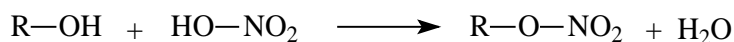
Fenolii nu reacționează cu acizii pentru a forma esteri, ci doar cu cloruri acide (cu sau fără catalizator bazic – baze organice sau NaOH), sau cu anhidride acide (în prezență de acid sulfuric sau de baze organice).



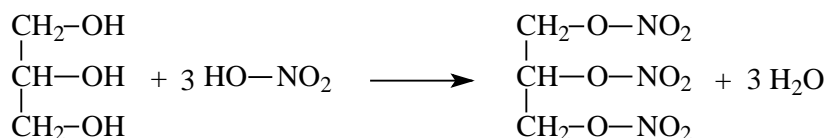
P.R.7.16. Scrieți reacția fenolului cu anhidrida acetică. Rezolvare:



Alcoolii formează esteri atât cu acizii organici cât și cu acizii anorganici (ester micști). Spre exemplu, prin reacție cu acidul azotic, alcoolii alifatici formează azotați de alchil:

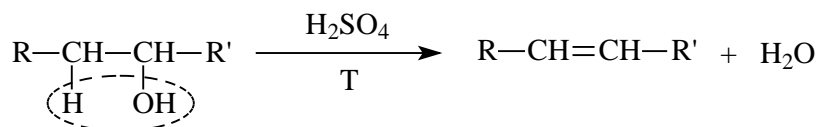


Prin reacția glicerinei cu acidul azotic se formează trinitratul de glicerina care, impregnat în kiselgur reprezintă un puternic exploziv, folosit și cunoscut sub denumirea de *dinamită*:





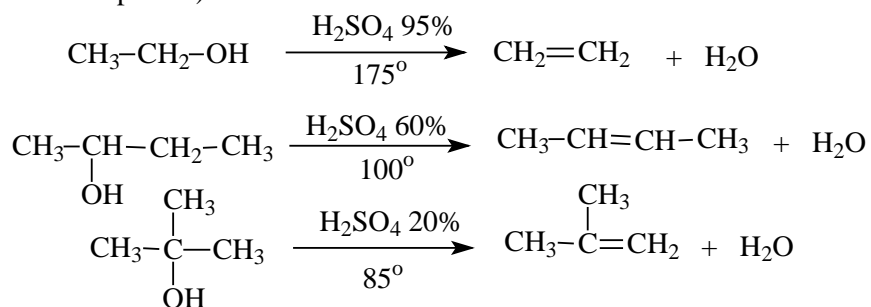
a) eliminarea apei



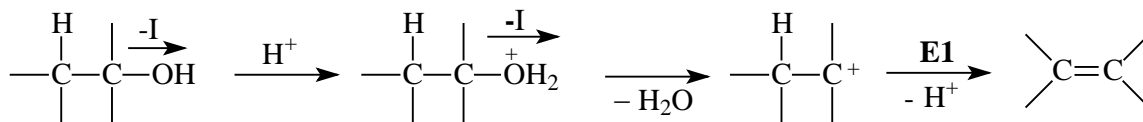
Eliminarea intramoleculară a apei din alcooli constituie o metodă importantă de sinteză a alchenelor și a fost prezentată la capitolul "Alchene". Așa cum a fost menționat mai sus, reacția concurentă este eliminarea intermoleculară de apă, cu formare de eteri.

Reacția poate avea loc în cataliză acidă, omogenă, sau în cataliză eterogenă, pe oxizi sau silicați de aluminiu, la temperaturi ridicate (300-400°C).

Ușurința cu care se elimină apa din alcooli depinde de natura alcoolului. Alcoolii terțiari se deshidratează cel mai ușor, urmați de cei secundari și de cei primari, care elimină apa cel mai greu. Acest lucru se poate constata din condițiile de reacție, mai precis din concentrația acidului folosit și din temperatura la care are loc procesul (acești parametri având valori din ce în ce mai mari în seria alcool terțiar-secundar-primar).



Acest lucru se explică prin stabilitatea diferită a intermediarului carbocationic format prin fixarea protonului la atomul de oxigen urmată de eliminarea apei (reacția de eliminare a apei din alcooli este de tip E1):



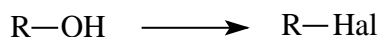
Eliminarea apei din alcooli decurge respectând regula lui Zaitsev, adică atunci când există două poziții de unde se poate elimina hidrogenul, eliminarea are loc astfel încât să rezulte alchena cea mai substituită.

T.A. 7.5. Scrieți structurile alcoolilor prin a căror deshidratare se obțin alchenele următoare:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| a) 1- și 2-pentenă | b) izobutenă |
| c) 2,3-dimetilbutenă | d) stiren |
| e) ciclohexenă | f) metilciclohexenă |
| g) 3- și 4-metilciclohexenă | g) metilenciclohexenă |

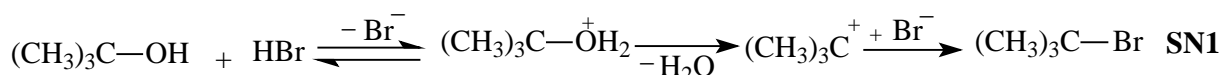
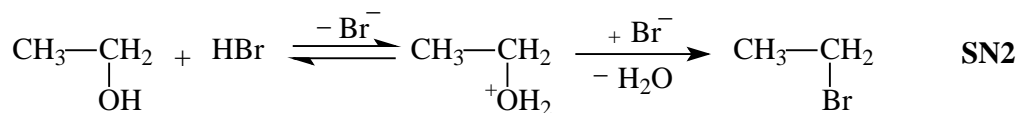


b) substituția grupei hidroxil cu halogen



Deși legătura C-OH este polară, grupa hidroxil din alcooli nu poate fi substituită nucleofil, într-un mod similar cu substituția grupei halogen din

derivați halogenați. Aceasta deoarece gruparea hidroxil nu are aceeași calitate de grupă fugace ca și anionul de halogen (HX este un acid mai tare decât H₂O și, deci, X⁻ este o bază mai slabă decât HO⁻, deci este nucleofug mai bun). Totuși, grupa hidroxil poate fi deplasată din moleculele alcoolilor, sub formă de apă, printr-o protonare prealabilă. Efectul -I al grupei H₂O⁺ devine mult mai puternic decât efectul -I al grupei -OH inițiale, polarizând suficient de mult legătura C-O astfel încât ea să se rupă heterolitic la atacul anionului halogenură (proces de tip SN2 sau SN1):

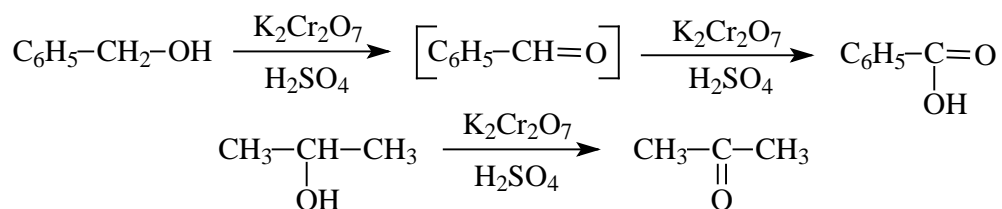


Hidracidul cel mai reactiv este acidul iodhidric, iar cel mai puțin reactiv acidul clorhidric – în acest caz este necesar adaosul unui catalizator de tip acid Lewis (ZnCl₂).

c) oxidarea

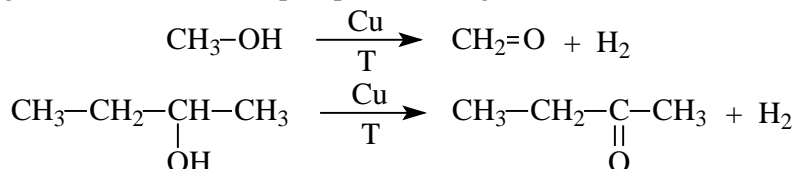
Alcoolii primari și secundari sunt sensibili la acțiunea agenților oxidanți puternici de tipul CrO₃ / CH₃COOH, K₂Cr₂O₇ / H⁺ sau KMnO₄ / H⁺.

În urma reacției de oxidare, alcoolii primari sunt transformați în acizi carboxilici, iar alcoolii secundari în cetone.



În prezența unor agenți oxidanți energici (KMnO₄/H₂SO₄), oxidarea alcoolilor primari nu se poate opri la stadiul de aldehydă, ci duce la acid carboxilic, în timp ce în cazul alcoolilor secundari și terțiari, procesul decurge cu ruperea catenei și formare de acizi carboxilici, apă și degajare de CO₂.

Oxidarea alcoolilor primari și secundari poate fi condusă și ca o *dehidrogenare*, această variantă având aplicații industriale pentru obținerea unor compuși carbonilici importanți. Reacția de dehidrogenare are loc în fază de vapori, în cataliză eterogenă, pe catalizator de cupru sau de oxid de cupru. În proces se folosesc cantități controlate de aer, oxigenul având rol de acceptor pentru hidrogen:



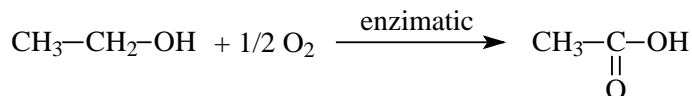
T.A. 7.6. Scrieți produșii de oxidare a următorilor alcooli:

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| a) <i>n</i> -propanol | b) izobutanol |
| c) alcool benzilic | d) 1- și 2-feniletanol |
| e) ciclohexanol | f) <i>terț</i> -butanol |





Etanolul obținut prin fermentație alcoolică, în prezența sistemului enzimatic existent în mediul de reacție, poate reacționa mai departe cu oxigenul atmosferic, oxidându-se lent la acid acetic. Acesta este procesul de *fermentație acetică*, ce duce la oțetirea vinului.



Un alt proces important de oxidare a etanolului este reacția de ardere, etanolul obținut din surse naturale prin procese fermentative, așa-numitul bio-etanol, putând reprezenta o soluție de viitor în industria combustibililor, având o putere calorică mare (cca 7000 kcal/kg).

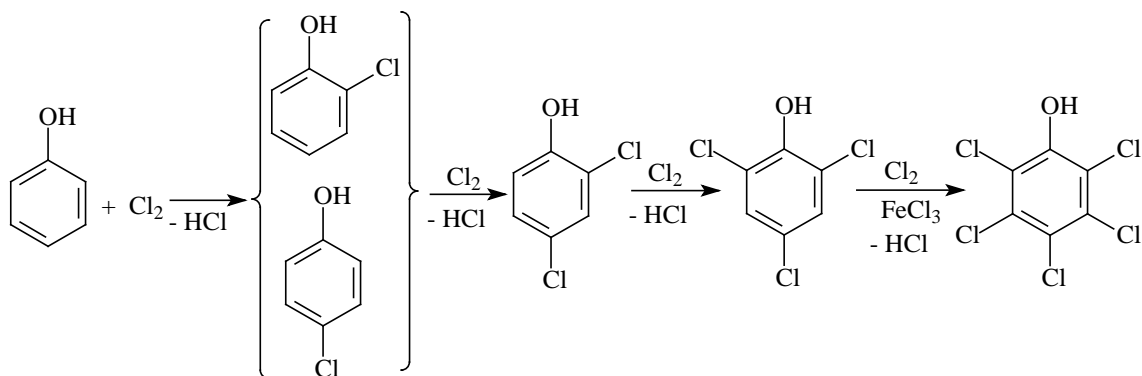
Reacții specifice fenolilor

Prezența inelului benzenic este determinantă pentru reacțiile specifice fenolilor (reacții de tip substituție electrofilă aromatică).

Fenolii sunt substraturi reactive, mai reactive decât benzenul nesubstituit, reactivitatea fiind și mai mare în cazul anionului fenoxid. Această reactivitate ridicată a fenolilor se reflectă în condițiile de reacție mult mai blânde în care au loc reacțiile de substituție și chiar și în natura produșilor de reacție (v. spre exemplu reacția de bromurare).

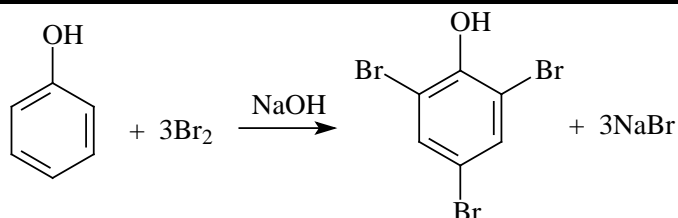
a) halogenarea fenolului

Spre deosebire de halogenarea benzenului, substituția cu halogeni a atomilor de hidrogen din nucleul aromatic al fenolului nu necesită catalizatori – în prezența acestora se obțin produși de polisubstituție, respectiv derivați tetra- și pentahalogenați. Clorurarea și bromurarea fenolului se fac la rece, în diferiți solvenți. Grupa hidroxil este un substituent de ordinul 1, prin urmare orientează noii substituenți în pozițiile *orto* și *para*.



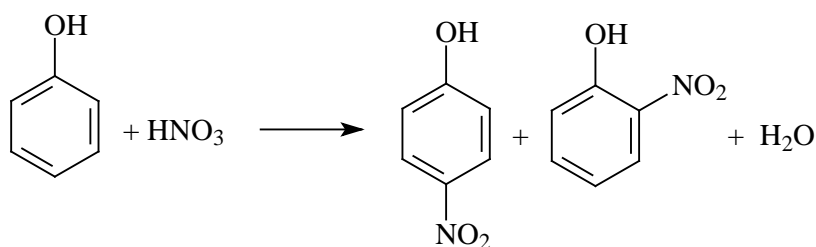
2,4-Diclorofenolul obținut în etapa a doua a procesului este un important intermediar în sinteza unuia dintre cele mai folosite erbicide, 2,4-D (acidul 2,4-diclorofenoxiacetic), în timp ce pentaclorofenolul este utilizat pentru protejarea obiectelor din lemn împotriva acarienilor.

Dacă bromurarea fenolului se efectuează cu apă de brom, în prezență de hidroxizi alcalini (NaOH), rezultă direct 2,4,6-tribromofenolul, sub forma unui precipitat alb. Această reacție este folosită la dozarea cantitativă a fenolului:



b) nitrarea

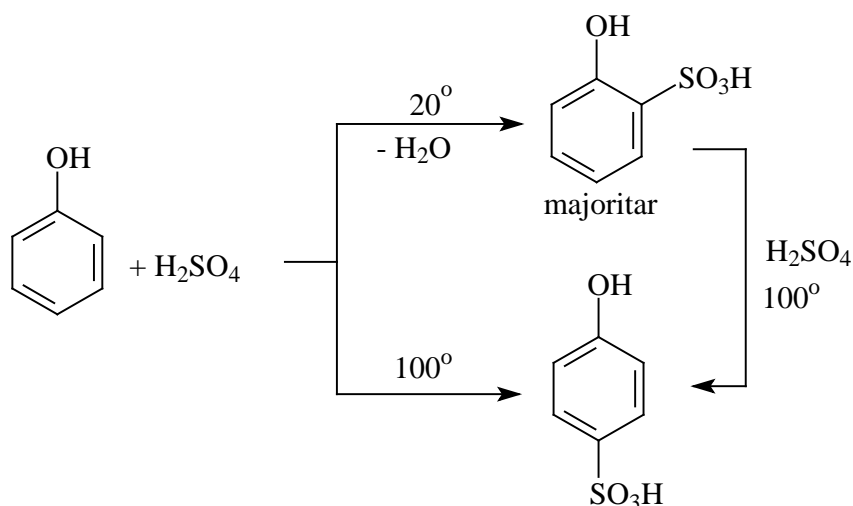
În timp ce benzenul se nitrează numai cu amestec sulfonitric ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), fenolul reacționează cu acidul azotic diluat, formând *orto*- și *para*-nitrofenol:



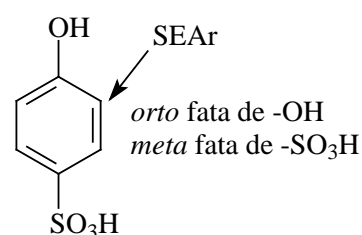
c) sulfonarea

În prezența acidului sulfuric concentrat fenolii suferă un proces de substituție electrofilă la nucleu, în urma căruia se formează acizii *orto*- și *para*-hidroxibenzensulfonici.

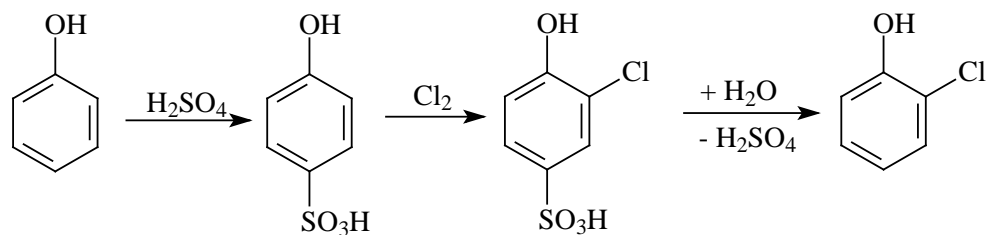
Reacția de sulfonare este reversibilă, putând fi condusă, în cazul unui nucleu substituit (și deci și în cazul fenolului) astfel încât să se obțină preferențial fie izomerul *orto*, fie cel *para*. Astfel, lucrându-se la temperatura de cca 20°C și timp de contact scurt (control cinetic) se obține un amestec de acizi *orto*- și *para*-fenolsulfonici în care predomină izomerul *orto*. La timp de contact mai lung sau la temperatură de 100°C (control termodinamic) se obține exclusiv izomerul *para*.



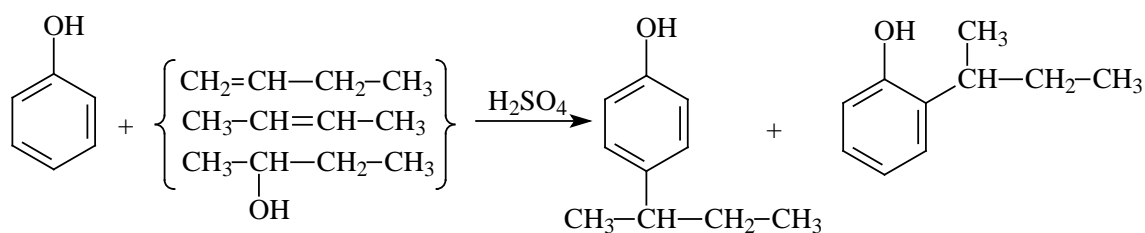
Întrucât grupa sulfonică poate fi îndepărtată ușor prin încălzire cu apă, reacția de sulfonare a fenolului este utilizată în sinteza chimică la blocarea poziției *orto* sau *para* (de obicei *para*) a nucleului aromatic în scopul introducerii unui nou substituent doar în una din aceste poziții (cea rămasă liberă). Acest lucru este favorizat de faptul că gruparea sulfonică este substituent de ordinul 2, orientând substituția electrofilă în *meta* există deci o cumulare a efectelor de orientare ale grupelor sulfonice și hidroxil.



Exemplu: prin clorurarea fenolului se obține un amestec de *o*- și *p*-clorobenzen; pentru a obține numai izomerul *orto*, se blochează poziția *para* prin sulfonare, grupa sulfonică fiind apoi eliminată:



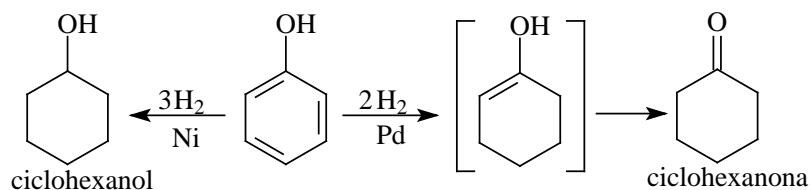
d) *alchilarea* – prezența activatoare a grupei hidroxil se vede și în procesul de alchilare a fenolului, reacția având loc cu alcoolii sau alchene, în cataliză acidă:



O serie de produse farmaceutice și de pesticide conțin în structura lor astfel de structuri fenolice alchilate cu un rest de *sec*-butil, de multe ori plasat în poziția *orto*. Pentru a obține exclusiv acest izomer, se procedează ca mai sus, folosind o etapă prealabilă de sulfonare în control termodinamic pentru orientarea alchilării în poziția *orto*.

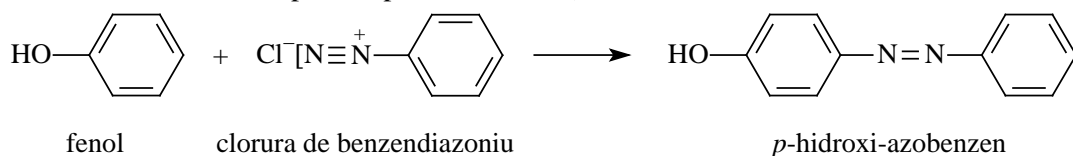
e) *hidrogenarea* – reprezintă reacția de adiție a hidrogenului la fenol, în urma căreia are loc reducerea inelului benzenic, cu formarea ciclohexanolului sau a ciclohexanonei, în funcție de catalizatorul folosit.

Atât ciclohexanolul cât și ciclohexanona sunt materii prime utilizate la obținerea fibrelor de tip nylon:



f) reacția de cuplare cu sărurile de diazoniu

Cuplarea fenolilor cu sărurile de diazoniu (obținute prin diazotarea aminelor) constituie o reacție de bază în sinteza de coloranți azoici (v. mai departe capitolul “Amine”):



Importanță și utilizări

Alcoolii inferiori sunt folosiți ca solvenți, diluanți în industria lacurilor și vopselelor, combustibili, precum și ca intermediari în sinteze chimice. Etanolul este folosit și în industria alimentară, dar și ca dezinfectant. De la ciclohexanol începe sinteza fibrelor textile de tip nylon. Etilenglicolul este folosit ca solvent, lichid antigel, fluid hidraulic, la obținerea plastifiantilor, a poliesterilor etc. Diolii terminali superiori (spre exemplu 1,6-hexandiol) sunt folosiți în sinteza fibrelor sintetice de

tip poliester. Glicerina are numeroase aplicații în industriile cosmetică și farmaceutică. Fenolii și polifenolii sunt intermediari importanți în sinteza de pesticide, medicamente sau coloranți. Fenolul a fost mult timp utilizat ca dezinfectant, antiseptic și germicid.

T.A. 7.7. Obțineți, pornind de la hidrocarburi, următorii alcooli:
a) alcool propilic; b) alcool izopropilic; c) alcool alilic; d) *n*-butanol;
e) alcool benzilic; f) *terț*-butanol.



T.A. 7.8. Obțineți, prin adăugarea unui compus organomagnezian la un compus carbonilic, următorii alcooli
a) 1- și 2-fenil-etanol; b) difenilcarbinol; c) 1-metil-ciclopentanol; d) 3-metil-2-butanol;
e) 2- și 3-metilpentanol; f) 2- și 3-fenilpentanol

T.A. 7.9. Cum se pot realiza următoarele transformări:
a) etenă → etilenglicol; b) propenă → glicerină; c) ciclohexan → *cis*-1,2-ciclohexandiol
d) etenă → *n*-propanol; e) *n*-propanol → 2-metil-2-pentanol f) 1-butanol → 2,3-dibromobutan

T.A. 7.10. Alegeți răspunsul corect la întrebările

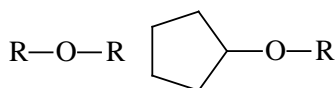
1. Care dintre următorii alcooli **nu** se poate deshidrata: a) etanolul; b) 1-butanolul; c) 2-butanolul; d) alcoolul benzilic; e) 2-pentanolul; f) alcoolul izopropilic.
2. Prin reacția glicerinei cu acidul azotic rezultă: a) un eter; b) un ester; c) un nitroderivat; d) o amidă; e) o amină; f) nu reacționează.
3. Aciditatea mai mare a fenolilor comparativ cu a alcoolilor poate fi demonstrată prin: a) reacția cu NaOH; b) reacția cu Na; c) reacția cu H₂O; d) reacția cu HCl; e) reacția cu H₂SO₄; f) reacția cu O₂.
4. Prin oxidarea cu K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ a unui alcool secundar se obține: a) o aldehydă; b) o cetonă; c) un acid; d) doi acizi; e) o cetonă și un acid; f) două cetone.
5. Care din următorii compuși hidroxilici este un alcool secundar: a) etanolul; b) ciclohexanolul; c) alcoolul benzilic; d) 1,2-etandiolul; e) 1-butanolul; f) 1,3-propandiolul.
6. Care din următorii compuși are punctul de fierbere cel mai ridicat: a) etan; b) clorură de etil; c) etilamină; d) etanol; e) etenă; f) glicerină.
7. Alcoolii primari cu formula C₅H₁₂O (fără izomerii optici) sunt în număr de: a) 3; b) 4; c) 5; d) 6; e) 2; f) 1.
8. Se dau următorii alcooli: A. CH₃OH; B. C₂H₅OH; C. CH₃CH₂CH₂OH; D. CH₃CH(OH)CH₃; E. (CH₃)₂CHCH₂-OH; F. (CH₃)₃C-OH; G. C₆H₅-CH(OH)-CH₃. Care dintre ei **nu** se pot obține prin adăugarea apei la o alchenă: a) B,D; b) B,F; c) A,F,G; d) A,D,E; e) B,D,F; f) A,C,E.

T.A. 7.11. Completați tabelul:

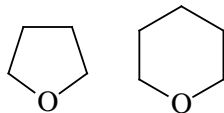
Fenolul reacționează cu	la nucleu	la grupa -OH
HNO ₃		
NaOH		
Br ₂		
HCl		



7.2.2. Eteri



eteri aciclici



eteri ciclici

Eterii sunt compuși organici ce conțin în moleculă un atom de oxigen legat de doi radicali organici. Întrucât radicalii pot fi alchil sau aril, identici sau diferiți, eterii se pot clasifica în:

- simetrici $R-O-R$, $Ar-O-Ar$
- nesimetrice $R-O-R'$, $Ar-O-Ar'$, $R-O-Ar$

În funcție de structura aciclică sau ciclică a moleculelor, eterii pot fi aciclici sau ciclici.

Nomenclatură

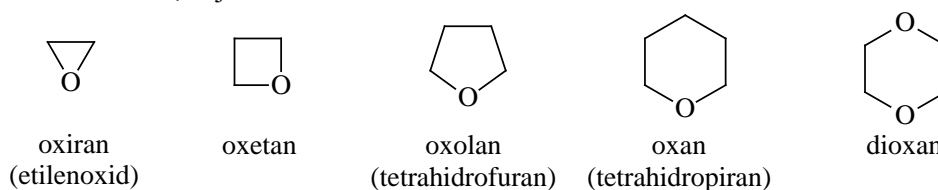
Numele eterilor se formează considerându-i ca hidrocarburi substituie cu grupe $RO-$, numite alcoxi, și grupe $ArO-$, numite ariloxi. Concret, numele acestor radicali oxigenați derivă de la numele radicalilor hidrocarbonați în care se înlocuiește sufixul *-il* cu cel de *-oxi*. Exemple: metoxi (CH_3O-), etoxi (C_2H_5O-), fenoxi (C_6H_5O-) ș.a.m.d.

Pentru eterii simetrici se poate folosi și numele radicalului alchil sau aril, precedat de prefixul *di-* și urmat de cuvântul “*eter*”, sau se folosește denumirea comună alcătuită din termenul “*eter*”, urmat de numele radicalului căruia i se atașează sufixul *-ic*. Exemple:

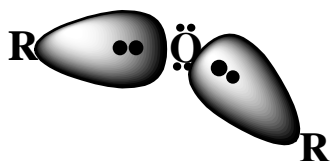
CH_3-O-CH_3	$C_2H_5-O-C_2H_5$	$CH_3-O-C_2H_5$	$CH_3-O-C_6H_5$
metoximetan	etoxietan	metoxietan	metoxibenzen
dimetil-eter	dietil-eter	etil-metil-eter	fenil-metil-eter
eter metilic	eter etilic		anisol

Numeroși eteri ai fenolilor și polifenolilor pot fi întâlniți în natură, având denumiri specifice (v. mai departe).

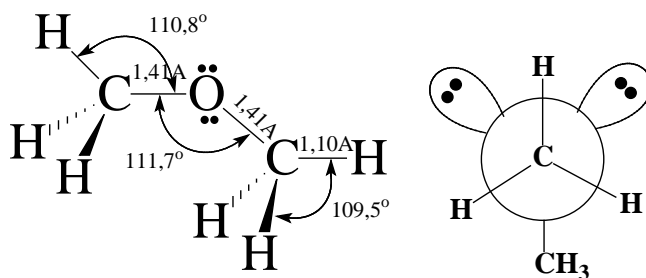
Pentru eterii ciclici există de asemenea mai multe posibilități de denumire. Cei mai uzuali eteri ciclici sunt cunoscuți după denumirea lor comună, deja intrată în uz:



Pentru eterii cu ciclu de 3 atomi (cunoscuți și sub denumirea de *epoxizi*) se preferă denumirea ce pornește de la numele radicalului alchilen corespunzător, la care se adaugă sufixul *-oxid*: etilenoxid, propilenoxid etc.

Structură și izomerie

Structura eterilor este asemănătoare cu a alcoolilor, diferența constând în faptul că și cea de-a doua covalență a oxigenului este realizată tot cu un atom de carbon și nu cu unul de hidrogen. Prezența celor două perechi de electroni neparticipanți la atomul de oxigen (aflat în stare de hibridizare sp^3) îi conferă acestuia un caracter slab bazic.



Eterii sunt izomeri de funcțiune ai alcoolilor – au aceeași formulă moleculară, dar conțin grupe funcționale diferite.

P.R. 7.17. Scrieți izomerii corespunzători formulelor moleculare C_2H_6O și C_7H_8O

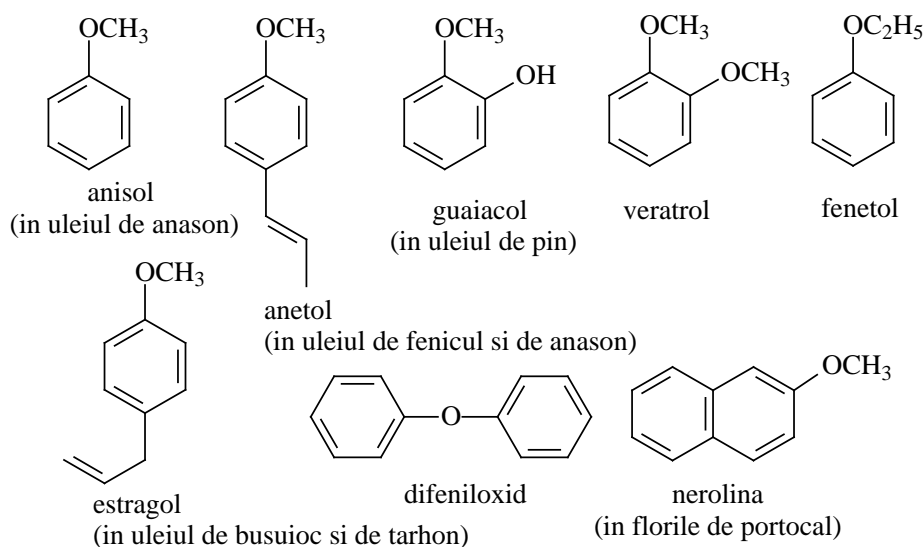
Rezolvare:

Formulă moleculară:	eter	alcool
C_2H_6O	CH_3-O-CH_3	CH_3-CH_2-OH
C_7H_8O	$C_6H_5-O-CH_3$	$C_6H_5-CH_2-OH$ sau $CH_3-C_6H_4-OH$



Reacții de obținere a eterilor

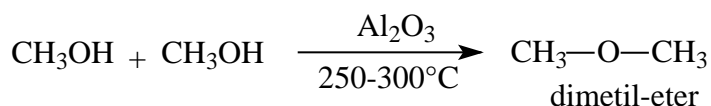
Mulți eteri fenolici se găsesc în plante, sub formă de uleiuri eterice, putându-se izola prin distilare cu vapori de apă. Exemple de astfel de eteri sunt:



În capitolul “Compuși hidroxilici” au fost prezentate posibilitățile de eterificare a grupei hidroxil. Mai multe detalii referitoare la aceste reacții sunt prezentate în continuare.

a) Reacția de eliminare intermoleculară de apă din alcooli (eterificarea)

Eterii alifatici simetrici se obțin prin combinarea în mediu acid, cu eliminare intermoleculară de apă, a doi echivalenți de alcool. Reacția poate fi efectuată atât în cataliză omogenă, în mediu acid, cât și eterogenă, cu catalizator de oxid de aluminiu. Astfel se obțin, spre exemplu, dimetil- și dietil-eterul.

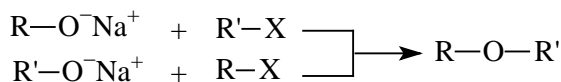




Eliminarea intermoleculară de apă din alcooli în cataliză acidă este de obicei însoțită de eliminarea intramoleculară de apă, cu formare de alchenă. De aceea condițiile de reacție trebuie modificate pentru a favoriza formarea eterilor – se lucrează cu exces de alcool și la temperatură joasă.

b) *Reacția Williamson*

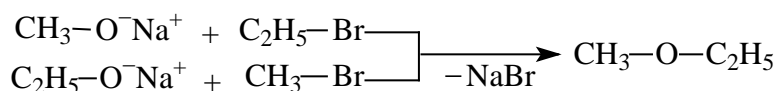
Metoda principală de sinteză a eterilor, în special a eterilor nesimetrice, este reacția Williamson, dintre un anion alcoxid sau fenoxid și un derivat halogenat cu reactivitate normală sau mărită. Mecanismul reacției este de tip SN₂.



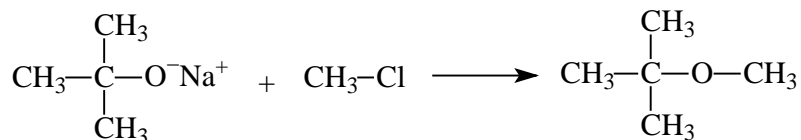
Alegerea materiilor prime se face după următoarele criterii:

- 1) derivatul halogenat să aibă reactivitate normală sau mărită (să nu fie nereactiv)
- 2) derivatul halogenat să nu sufere ușor reacție de eliminare (cu formare de alchenă), ținând cont de prezența în masa de reacție a unei baze tari (alcoxidul).

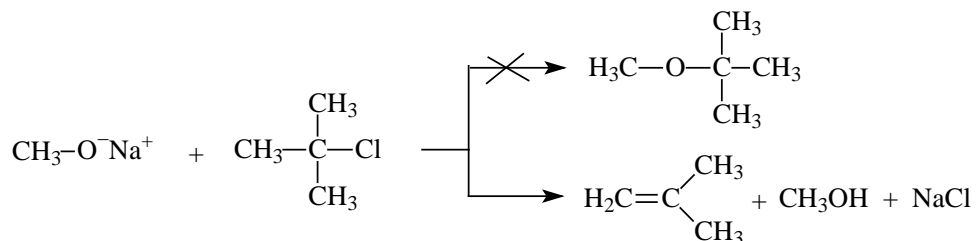
P.R. 7.18. Să se obțină etil-metil-eterul prin cele două variantele posibile.
Rezolvare:



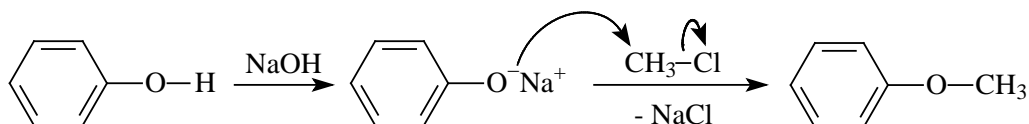
Dacă în cazul etil-metil-eterului, ambele variante pot fi utilizate cu același succes, în schimb, la obținerea *terț*-butil-metil-eterului, reacția trebuie să aibă loc între anionul *terț*-butoxid și clorura de metil:



Dacă s-ar face alegerea inversă (anion metoxid și clorură de *terț*-butil), reacția principală nu ar fi SN₂, ci E2, cu formare de izobutenă:

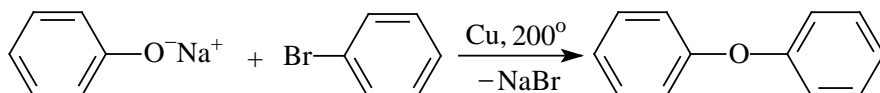


Pentru obținerea anisolului numai o singură variantă este posibilă, anume fenoxid și clorură de metil (cealaltă variantă, folosind metoxid și clorobenzen este net dezavantajată de lipsa de reactivitate a clorobenzenului).



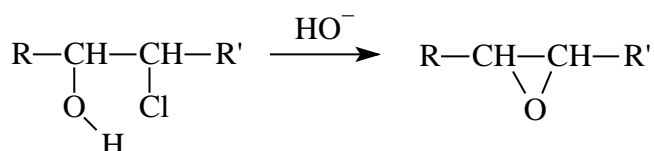
Aceasta este reacția generală prin care se obțin eterii fenolici, o reacție folosită pe scară largă la obținerea de intermediari valoroși pentru industria de pesticide și farmaceutice.

Eterii aromatici se pot obține printr-o reacție asemănătoare, din fenoxid de sodiu și halogenuri de fenil (ioduri sau bromuri – în care legătura C–Hal este ceva mai reactivă), în prezență de cupru și lucrând la temperatură ridicată (sinteza Ullmann¹). Astfel se poate prepara difenileterul (difeniloxidul):

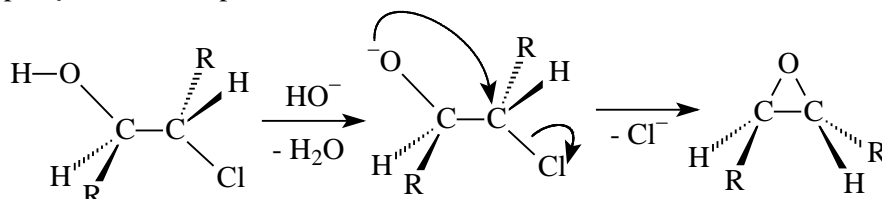


c) Obținerea eterilor ciclici

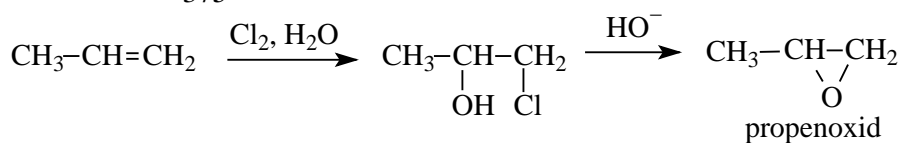
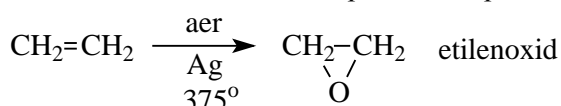
Eterii ciclici pot fi obținuți, în parte, prin metodele generale de sinteză ale eterilor aciclici. Alții, printre care și epoxizii, au metode speciale de obținere. O metodă generală de obținere a acestor heterocicluri cu inel de trei atomi o reprezintă tratarea halohidrinelor (sintetizate spre exemplu prin adăugarea solvolică a halogenilor la alchene) cu baze.



Reacția are loc după un mecanism SN₂ intramolecular, existând însă și restricții de ordin stereochimic: grupele –OH și –Cl trebuie să se afle în poziții diametral opuse:



Cei mai importanți epoxizi, etilenoxidul și propilenoxidul, se fabrică industrial din alchenele corespunzătoare prin reacțiile de mai jos:



Proprietăți fizice

Stare de agregare – dimetil-eterul și etilenoxidul sunt substanțe gazoase, însă termenii superiori sunt lichizi.

Solubilitate – eterii aciclici sunt puțin solubili în apă (eterul etilic, deși substanță higroscopică, se dizolvă în proporție de doar 10% în apă), dar sunt miscibili cu alți solvenți organici. Eterii ciclici sunt solubili în apă și de asemenea în alți solvenți organici.

Punctele de fierbere – sunt mai mici decât ale alcoolilor corespunzători, din cauza absenței asocierii prin legături de hidrogen (spre exemplu, eterul etilic fierbe la 35°C).

Densitatea eterilor este în general mai mică decât a apei.

¹ Fritz Ullmann (1875-1939), chimist organician german.



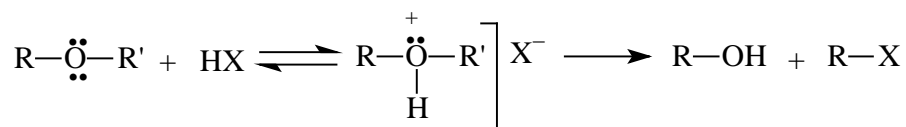
Eterii au *miros specific*, “eterat”; unii eteri fenolici au miros plăcut, floral, fiind deseori utilizați în parfumerie. Din cauza compoziției chimice și a punctului de fierbere scăzut, eterii sunt extrem de *inflamabili*.

Proprietăți chimice

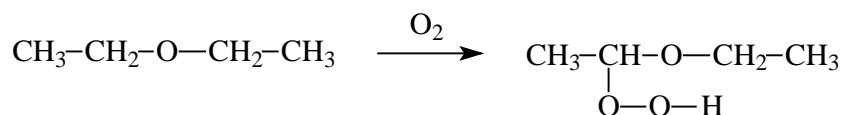
Eterii (cu excepția epoxizilor) au o mare inerție chimică, fiind stabili față de majoritatea reactanților chimici. Această proprietate stă de altfel la baza utilizării eterilor inferiori ca solvenți în multe reacții organice.

Puținele reacții ale acestei clase de compuși sunt datorate:

- *atomului de oxigen* care, prin electronii săi neparticipanți, poate forma săruri cu acizii minerali sau cu acizii Lewis (spre exemplu BF_3). La încălzire, aceste săruri disociază.



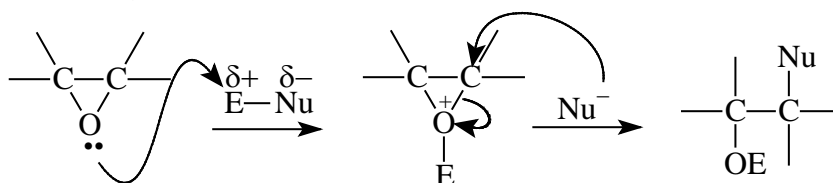
- *atomilor de hidrogen* învecinați cu oxigenul (aparținând atomilor de carbon direct legați de oxigen), care pot da cu ușurință reacții de substituție radicalică. Spre exemplu, prin autoxidare, eterii formează hidroperoxizi, care ulterior se transformă în peroxizi, explozivi, reacție absolut nedorită în practică. De aceea, înainte de utilizarea eterilor, peroxizii se îndepărtează printr-o prelucrare adecvată.



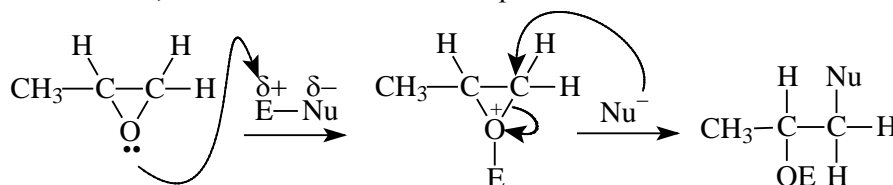
- *nucleului aromatic* din eterii fenolici. Acesta dă cu ușurință reacții de SEAr, substituentul alchiloxi- fiind unul activator; într-adevăr, datorită efectului electromer donor de electroni al atomului de oxigen, nucleul aromatic este îmbogățit în electroni.

Reacțiile etilenoxidului

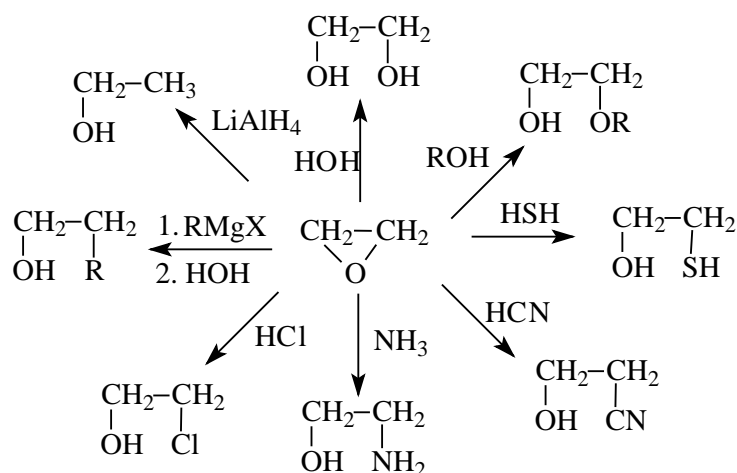
Etilenoxidul, fiind un epoxid (un compus cu inel tensionat de trei atomi) este deosebit de reactiv, reacțiile sale având deseori importanță practică sau de laborator. Reacțiile pe care le suferă epoxizii pot fi considerate ca adiiții nucleofile, deși în primă etapă oxigenul din inel, prin perechea sa de electroni neparticipanți, poate fixa partea electrofilă a reactantului, facilitând atacul nucleofil:



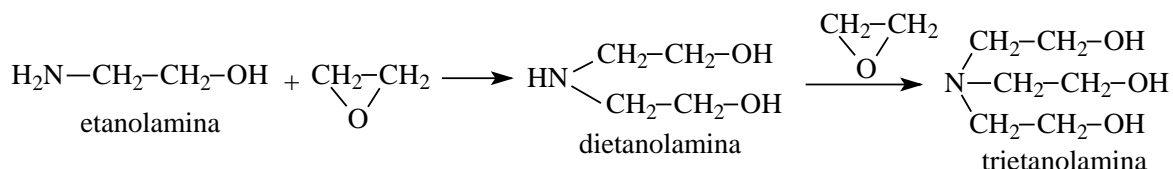
Atunci când substratul este un epoxid nesimetric (cum este cazul propilenoxidului), atacul nucleofilului se produce pe partea cea mai puțin substituită, care este mai accesibilă din punct de vedere steric.



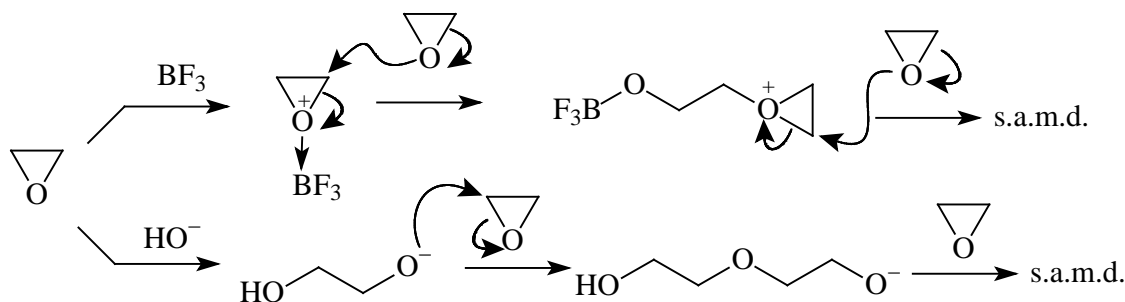
Reacțiile de adiție la etilenoxid pot fi rezumate astfel:



Multe din reacțiile de mai sus pot continua prin adiția produșilor la o nouă moleculă de etilenoxid. Spre exemplu, din etanolamină se pot obține în continuare dietanol- și trietanolamina.



Un proces aparte, deși este tot o adiție, este polimerizarea epoxizilor cu formare de polietilenglicoli. Procesul poate fi considerat o poliadiție, dar poate avea loc cu mecanism cationic sau anionic.



Importanța eterilor

Numeroși eteri sunt utilizați ca solvenți, cel mai folosit în acest scop fiind dietil-eterul; la acesta se adaugă unii eteri ciclici, cum sunt tetrahidrofuranul (cel mai simplu oxolan) sau dioxanul. Difenil-eterul este folosit în principal ca agent de transfer termic, în timp ce eterii fenolici sunt fie folosiți ca atare în industria cosmetică, fie în calitate de intermediari în industriile de medicamente și pesticide.

Etilenoxidul constituie o materie primă de preț pentru sinteza a numeroși compuși cu utilitate practică (etanolamine, etilenclorhidrina ș.a.), dar este utilizat și ca monomer pentru obținerea rășinilor epoxidice. Propenoxidul, este folosit ca monomer la fabricarea rășinilor, fiind în același timp și materie primă în sinteza glicerinei.



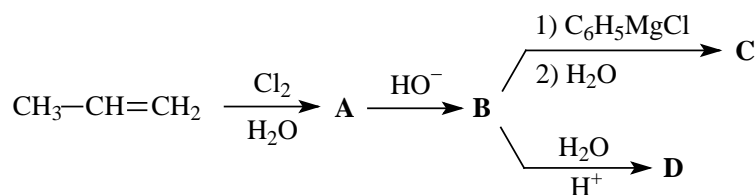
T.A. 7.12. Să se scrie formulele de structură ale eterilor cu formula moleculară $C_5H_{12}O$.

T.A. 7.13. Să se obțină prin sinteză Williamson: 1-metoxipropan, *t*-butil-metil-eter și fenil-propil-eter.

T.A. 7.14. Să se obțină următorii eteri, prin cea mai convenabilă metodă:

- a) etoxibenzen b) di-*terț*-butil-eter c) metil-vinil-eter
d) divinil-eter e) tetrahidrofuran (din butadienă) f) oxetan (din propenă)

T.A. 7.15. Să se determine structura compușilor A, B, C și D din următoarea succesiune de reacții:



T.A. 7.16. Alegeți răspunsul corect la întrebările de mai jos:

- Etilenoxidul se obține prin oxidare cu aer în prezență de: a) HCl; b) AlCl₃; c) AgCl; d) Ag; e) Ni.
- Atomul de oxigen din eteri este: a) nehibridizat; b) hibridizat sp^3 ; c) hibridizat sp^2 ; d) hibridizat sp ; e) ionizat.
- Prin reacție Ullmann se obțin: a) dialchil-eteri; b) alchil-aril-eteri; c) eteri vinilici; d) diaril-eteri; e) eteri metilici; f) alcooli
- Sinteza Williamson este o reacție cu mecanism de tip: a) SE; b) SEAr; c) E1; d) SN2; e) SN1.
- Prin autoxidarea eterilor se obțin: a) alcooli; b) acizi carboxilici; c) peroxizi; d) CO₂ și H₂O' e) alchene.

T.A. 7.17. Alegeți varianta corectă

	adevărat	fals
Eterii sunt inflamabili.		
Eterii au puncte de fierbere ridicate.		
Dioxanul este un eter heterociclic cu șase atomi.		
Etilenoxidul nu reacționează cu amoniacul.		
<i>t</i> -Butil-metil-eterul se obține pornind de la clorura de <i>terț</i> -butil.		
Propenoxidul poate da reacție de polimerizare.		
Atomul de oxigen din eteri are caracter slab bazic.		

7.3. Compuși organici cu sulf - tioli, tiofenoli, tioeteri și alți derivați

Tiolii, tiofenolii și tioeterii sunt echivalenții sulfurați ai alcoolilor, fenolilor, respectiv eterilor. Există foarte multe asemănări între cele două categorii de compuși, însă și multe deosebiri, datorate celor doi heteroatomi. Astfel, în timp ce oxigenul nu poate exista liber decât ca moleculă diatomică, în care atomii de oxigen sunt legați prin două covalențe, (număr de covalențe ce se păstrează în toți compușii săi), sulful diatomic nu este stabil decât în anumite condiții. În stare cristalină, sulful există în mai multe forme alotrope, cum ar fi S₆ sau S₈. Prin urmare, în unii compuși organici ai sulfurii există sulf divalent (în tioli, tiofenoli sau tioeteri), dar în alți compuși sulful formează mai mult de două covalențe, cum ar fi 4 sau 6 - în compuși de tipul sulfoxizilor sau sulfonelor.

Tiolii pot fi priviți ca derivați ai acidului sulfhidric, H₂S, în care sulful are două valențe. Există însă și compuși organici cu sulf înrudiți cu acidul sulfuros (H₂SO₃) și acidul sulfuric (H₂SO₄), în care sulful formează 4, respectiv 6 covalențe. Este vorba despre acizii sulfinici (mai puțin răspândiți) și sulfonici (mult mai cunoscuți). Formarea acestor ultimi compuși este posibilă datorită afinității pe care sulful o are pentru oxigen. Astfel, dacă sulfoxidul, respectiv sulfona, pot fi considerați ca produși de oxidare ai tioeterilor, acizii sulfinici, respectiv sulfonici, pot fi priviți ca produșii de oxidare ai tiolilor (tiofenolilor).

Dar sulful nu are afinitate numai pentru oxigen, ci și pentru sulf, după cum o demonstrează și existența formelor alotrope mai sus amintite. Astfel, există compuși organici ai sulfurii în care se formează "punți de sulf", structuri de tipul R-S-S-R' (inclusiv compuși naturali cum sunt aminoacidul cistina, peptide, proteine).

După cum se poate constata, există foarte mulți derivați organici ai sulfurii, însă puțini dintre ei au importanță practică.

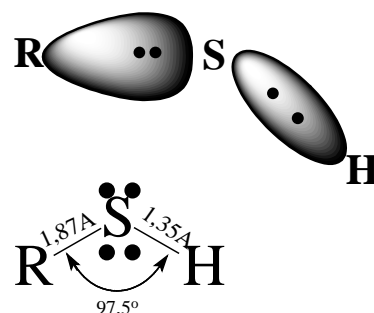
Nomenclatură

Numele tiolilor, al tiofenolilor și al tioeterilor se formează foarte ușor, pornind de la numele alcoolilor, fenolilor și eterilor corespunzători pe care se grefează doar prefixul *tio-*. Există și denumiri mai vechi, folosite în paralel cu cele actuale: astfel, pentru tioli mai este folosită denumirea de *mercaptani*, iar pentru tioeteri, cea de *sulfuri*.

Dintre ceilalți derivați ai sulfurii, o anumită importanță o au acizii sulfonici, al căror nume se formează intercalând prefixul corespunzător radicalului hidrocarbonat între "acid" și "sulfonic": *acid alchil(aril)-sulfonic*.

Structură și izomerie

Structura (dar și reactivitatea) compușilor cu sulf, comparativ cu cea a omologilor lor oxigenați, depinde foarte mult de mărimea și electronegativitatea atomului de sulf. Astfel, din cauza volumului mai mare al sulfurii decât al oxigenului, pentru o întrepătrundere adecvată la formarea orbitalilor moleculari între orbitalii săi hibridizați *sp*³ și cei *sp*³ ai carbonului ori s ai hidrogenului, unghiul de valență este mult deformat, scăzând sub valoarea de 100° (în tioeteri se poate apropia chiar de 90°. Diferența de electronegativitate nu foarte mare dintre sulf și hidrogen face ca, pe de o parte, legătura S-H să nu fie la fel de polară ca legătura O-H și, pe de altă parte, ca



legăturile de hidrogen formate de tioli să fie mult mai slabe decât în cazul alcoolilor (principalele forțe ce se exercită între moleculele compușilor cu sulf sunt cele de tip van der Waals, tiolii având un moment de dipol mai mic decât al alcoolilor).

Tiolii prezintă aceleași tipuri de izomerie ca și ceilalți derivați monofuncționali.

Reacții de obținere

a) Tioli

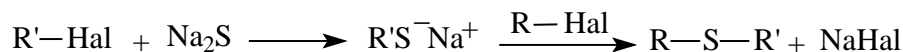
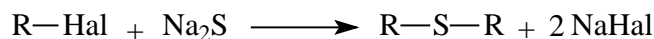
Tiolii se obțin prin reacții de substituție nucleofilă, nucleofilul fiind de regulă o hidrosulfură alcalină (NaSH), iar substratul un derivat halogenat:



O altă cale, mai puțin folosită, este adăugarea hidrogenului sulfurat la alchene. Tiofenolii se obțin pe alte căi.

b) Tioeteri

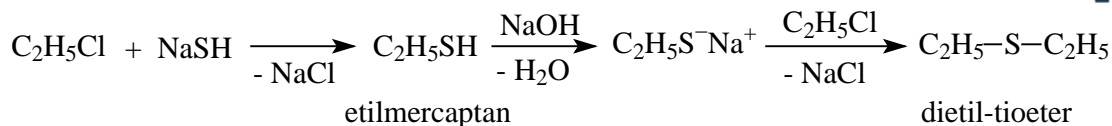
Principala metodă de obținere a tioeterilor este alchilarea tiolilor (a sărurilor acestora) cu derivați halogenați, o altă reacție de tip SN, sau dubla reacție de substituție nucleofilă a unei sulfuri metalice cu două molecule de derivați halogenați.



Tioeteri se pot obține și prin adăugarea unui tiol la o alchenă, adăugare care decurge mai degrabă după un mecanism de AR, decât unul de AE.

P.R. 7.19. Să se obțină etilmercaptanul și dietilmercaptanul pornind de la clorura de etil.

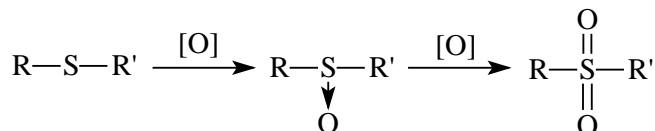
Rezolvare:



c) Sulfoxizi și sulfone

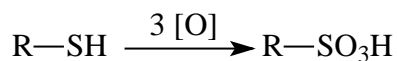


Acești derivați ai sulfurii se obțin prin simpla oxidare a tioeterilor, utilizând diferiți agenți de oxidare (apă oxigenată, acid azotic concentrat, hipoclorit ș.a.).



d) Acizi sulfonici

O metodă de sinteză a acizilor sulfonici alifatici o constituie oxidarea energetică a tiolilor, cu permanganat de potasiu spre exemplu.



O importanță deosebită pentru industria medicamentelor și cea a coloranților o prezintă acizii sulfonici aromatici. Aceștia se obțin prin sulfonarea directă a hidrocarburilor aromatice, o reacție de SEAr discutată la capitolul "Hidrocarburi aromatice".

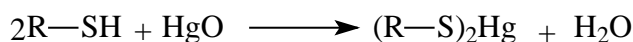
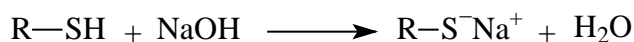
Proprietăți fizice

Datorită slabei tendințe de a forma legături de hidrogen, tiolii, tiofenolii și chiar tioeterii au puncte de fierbere mult mai scăzute decât ale corespondenților lor oxigenați. Termenii inferiori ai tiolilor și tioeterilor sunt gazoși, distingându-se (la fel ca și tiofenolii, care sunt în general lichizi) printr-un miros pătrunzător, caracteristic și neplăcut. Sulfonele și sulfoxizii sunt în general lichizi, la fel ca și acizii sulfonici alifatici inferiori. Acizii sulfonici aromatici sunt de obicei solizi.

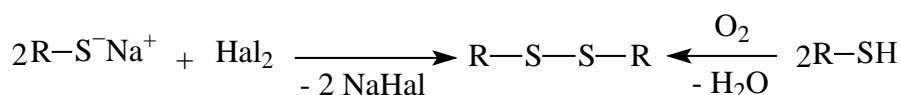

Proprietăți chimice

a) Tioli

Proprietățile chimice ale tiolilor se apropie mai degrabă de cele ale acidului sulfhidric, H_2S , decât de cele ale alcoolilor – mercaptanii au o aciditate mai pronunțată decât alcoolii (așa cum și H_2S este mai acid decât apa). Prin urmare, tiolii reacționează ușor cu metalele sau cu hidroxizii alcalini, și chiar și cu oxidul de mercur (de unde provine și vechea denumire de *mercaptan* – “*mercurius captans*”).

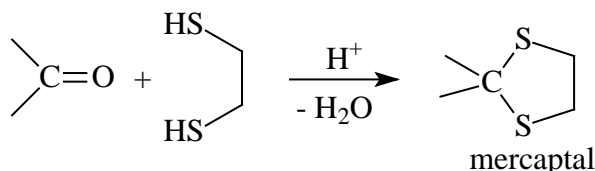


Sărurile metalice ale tiolilor (*tiolații*) funcționează ca agenți nucleofili, prin intermediul lor realizându-se obținerea de tioeteri (v. mai sus). Prin reacția tiolaților cu o moleculă de halogen se obțin disulfuri:



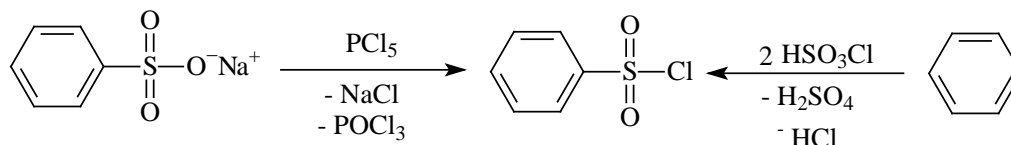
Formarea unei astfel de punți de sulf mai poate avea loc și prin autoxidare, o reacție cu importanță biologică deosebită pentru chimia proteinelor, în special în realizarea structurilor lor terțiare și cuaternare.

Tiolii se pot adăuga la dubla legătură din alchene și derivați carbonilici, generând tioeteri, respectiv *mercaptali* (aceasta este o formă de protecție a grupei carbonilice în anumite procese).

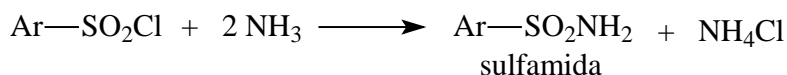
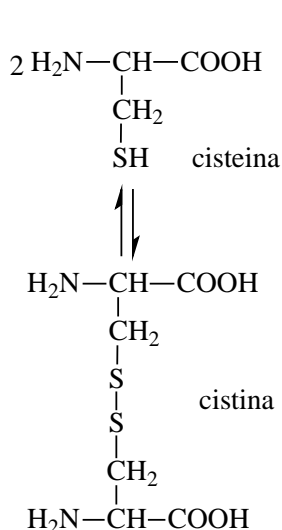


b) Acizii sulfonici

Una dintre proprietățile grupei sulfonice (întâlnită anterior) este înlocuirea ei cu o grupă hidroxil, prin topire alcalină. Alte reacții importante sunt transformările grupei sulfonice (în special din derivații aromatici) în cloruri acide (sulfocloruri) și amide (sulfonamide). Clorurile acizilor sulfonici pot fi obținute pornind de la acizii sulfonici, prin tratare cu PCl_5 , sau direct, printr-o reacție de sulfoclorurare a benzenului cu acid clorosulfonic (o altă reacție de tip SEAr):



Tratarea sulfoclorurilor cu amoniac duce la formarea de sulfonamide (sau *sulfamide*), compuși importanți în special prin proprietățile lor antimicrobiene :

Importanța derivaților cu sulf

Tiolii inferiori (în special etilmercaptanul dar și *terț*-butilmercaptanul) sunt folosiți ca aditivi în gazul de consum, servind, datorită mirosului lor caracteristic și ușor decelabil, la detectarea scurgerilor de gaz. Prezența grupelor SH, ca și formarea punților de sulf sunt de o deosebită importanță pentru lumea vie, ele contribuind la realizarea structurii și la îndeplinirea funcțiilor biologice ale proteinelor și enzimelor. Echilibrul cistină – cisteină explică multe dintre problemele referitoare la structura și proprietățile proteinelor, dar este implicat și în chimia macromoleculară - procesul de vulcanizare a cauciucului implică tocmai formarea unor astfel de punți de sulf. Descoperirea și utilizarea sulfamidelor a reprezentat un pas important în medicină și chimioterapie. Tioesterii (R-CO-SR), un alt tip de derivați funcționali ai sulfului, joacă roluri cheie în numeroase procese metabolice.

T.A. 7.18. Scrieți ecuația reacției 1,4-dibromobutanului cu Na₂S.



T.A. 7.19. Obțineți, pornind de la benzen și, respectiv, toluen, acizii 2-cloro-5-nitrobenzensulfonic, respectiv 4-nitro-2-toluensulfonic.

T.A. 7.20. Alegeți răspunsul corect la întrebările de mai jos;

1. Tiolii se aseamănă din punct de vedere al structurii și comportamentului chimic cu: a) alchenele; b) derivații clorurați; c) alcoolii; d) eterii; e) hidrogenul sulfurat.
2. Tiolii se pot obține prin reacția bisulfurii de sodiu cu: a) diene; b) benzen; c) derivați halogenați; d) alcani; e) eteri.
3. Denumirea de “*mercaptan*” este în general folosită pentru: a) tioli; b) acizi sulfonici; c) sulfone; d) sulfoxizi; e) tiofenoli.
4. Tiolii și tioeterii se remarcă prin: a) culoarea plăcută; b) starea de agregare solidă; c) mirosul lor neplăcut; d) totala inerție chimică; e) faptul că sublimă.
5. La tratarea cu amoniac a unei sulfocloruri se obține: a) o amină; b) o sulfonă; c) un nitril; d) o sulfonamidă; e) un acid sulfonic.

T.A. 7.21. Propuneți metode de obținere adecvate pentru:

- a) dialilsulfură b) propilmercaptan c) dimetilsulfură
d) acid 2,4-dinitrobenzensulfonic e) metil-fenil-sulfură f) α-naftilsulfonamida

T.A. 7.22. Alegeți varianta corectă

	adevărat	fals
Sulfonamidele conțin grupa funcțională SONH ₂ .		
Tiolii și mai ales tiofenolii au caracter acid.		
Puntea de sulf obținută prin oxidarea tiolilor conține un singur atom de sulf.		
Într-o sulfonă, valența sulfului este 5.		
Obținerea acizilor sulfonici aromatici este un proces de tip SEAr.		
Tiolii formează legături de hidrogen mai puternice decât alcoolii.		
Reacția de sulfoclorurare se efectuează cu acid clorsulfonic.		
În acidul clorsulfonic, valența sulfului este 6.		

7.4. Compuși organici cu azot – amine și nitroderivați

Definiție, clasificare și nomenclatură

Aminele sunt compuși organici care conțin în moleculă funcțiunea amino, $-\text{NH}_2$.

Ele pot fi considerate ca derivați ai amoniacului în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu radicali organici. În funcție de numărul radicalilor organici legați de atomul de azot se disting amine primare, secundare și terțiare.

- amine primare	$\text{R}-\text{NH}_2$
- amine secundare	$\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$
- amine terțiare	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R}'' \\ \\ \text{R}' \end{array}$

Atomul de azot din amoniac sau amine, prin perechea sa de electroni neparticipanți, mai poate lega, prin legătură covalent-coordinativă, un al patrulea substituent, formând o *sare cuaternară de amoniu*. Exemple: $\text{R}-\text{NH}_3^+ \text{X}^-$, $\text{R}_2\text{NH}_2^+ \text{X}^-$, $\text{R}_3\text{NH}^+ \text{X}^-$, $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$.



După tipul radicalului hidrocarbonat din moleculă, aminele pot fi clasificate astfel:

- *alifatică* – atomul de azot este substituit doar cu resturi alchil
- *aromatică* – toți substituenții atomului de azot sunt radicali aromatici
- *mixte* – conțin atât resturi alifatică cât și resturi aromatice

În funcție de numărul grupelor amino din moleculă, există monoamine și poliamine, iar după natura ciclică/aciclică a moleculei, aminele pot fi *ciclice*, respectiv *aciclice*.

Denumirea aminelor se formează astfel:

* conform regulilor IUPAC, pornind de la numele hidrocarbunii la care se adaugă următoarele prefixe:

- pentru amine primare: *amino-*
- pentru amine secundare și terțiare, înaintea termenului “amino” se adaugă *N-*, respectiv *N,N-*, urmate de prefixele corespunzătoare numărului și tipului radicalilor organici legați de azot. Poziția grupei amino în catena principală se indică prin cifre.

Exemplu:



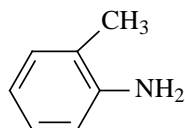
* în mod curent, prin adăugarea sufixului *amină* la numele radicalilor organici, menționați în ordine alfabetică. Astfel, compusul de mai sus mai poate fi numit metilpropilamină.

* unele amine, în special cele aromatice, au denumiri uzuale. Spre exemplu, fenilamina este cunoscută ca *anilină* în timp ce toluenul substituit la nucleu cu o grupă amino este numit *toluidină*. Pentru aminele aromatice substituite la nucleu trebuie indicate numărul radicalilor substituenți și pozițiile (prin cifre sau prin termenii *orto*, *meta* sau *para*).

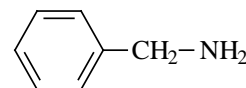
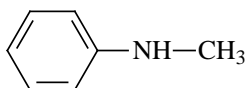
* în cazul aminelor mixte, de tipul alchil-arilaminelor, înaintea numelui radicalului alchil se precizează *N-* (azot) pentru a indica faptul că alchilul este legat de azotul aminic și nu de nucleul aromatic.

P.R. 7.20. Denumiți aminele izomere cu formula moleculară C_7H_9N .

Rezolvare:



izomer cu



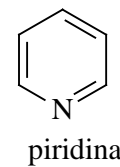
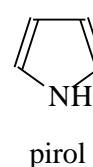
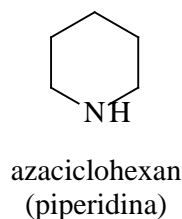
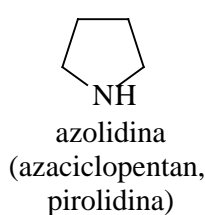
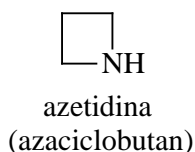
2-metilfenilamina (*o*-metilanilina, *o*-toluidina)

N-metilfenilamina (*N*-metilanilina)

benzilamina

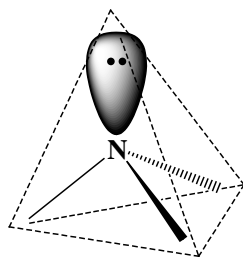


În cazul aminelor ciclice, denumirea IUPAC este mai complexă, ținând cont de numărul de atomi ai ciclurilor, de numărul heteroatomilor și de gradul de nesaturare a ciclurilor. În cazul termenilor mai simpli sau al celor mai uzuali, există denumiri comune (nesistematice sau semistematice).

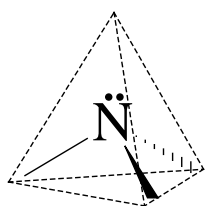
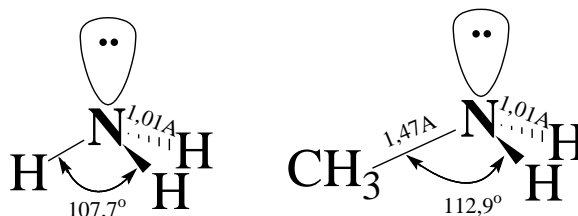


Structură și proprietăți caracteristice

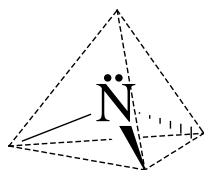
Geometria moleculei unei amine este asemănătoare geometriei amoniacului. Atomul de azot este hibridizat sp^3 , având o geometrie apropiată de cea a unui tetraedru. Trei dintre orbitalii săi hibridi participă la formarea de legături cu atomi de carbon sau hidrogen, iar al patrulea orbital hibrid conține perechea de electroni neparticipanți. Datorită neechivalenței dintre cei patru orbitali hibridi (3 orbitali de legătură și unul de nelegătură), geometria tetraedrică este deformată. Termenul “tetraedric” ar fi aici impropriu folosit, deoarece el se referă la descrierea așezării a 4 substituenți, ori în cazul aminelor cel de-al patrulea orbital este ocupat cu o pereche de electroni. De aceea, este mai corect să asemuim geometria amoniacului și aminelor cu a unei *piramide* cu baza triunghiulară, în vârful căreia se află atomul de azot cu electronii neparticipanți.



Între covalențele din amoniac, există un unghi de circa 107° . Acest unghi începe însă să crească odată cu apariția substituenților, ajungând la circa $112-113^\circ$, fapt ce conduce la o geometrie de piramidă trigonală aplatizată. Aplatizarea se accentuează pe măsură ce crește numărul de substituenți, volumul lor împingându-i în spațiu cât mai departe unul de celălalt.



NH_3



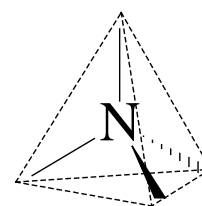
$R-NH_2$



$R-NH-R$

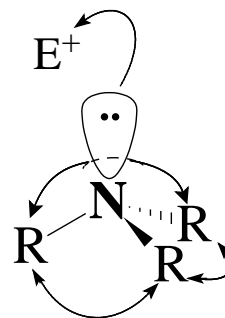


$R-N-R$



NR_4^+

De aceea, când la atacul unui electrophil (voluminos) asupra unei amine terțiare se spune că aceasta este “împiedicată steric”, nu înseamnă că electrophilul nu ar avea loc pe partea orbitalului de nelegătură. Explicația ar fi că în urma atacului său și a transformării orbitalului de nelegătură într-unul de legătură (corespunzător legării covalente a noului substituent E), ceilalți trei substituenți sunt împinși unul către celălalt, unghiurile de valență micșorându-se către valoarea de 109°. În mod evident, substituenții inițiali se opun schimbării geometriei celei mai favorabile și adoptării geometriei tetraedrice, fapt ce conduce la “împiedicare sterică”.



Proprietățile specifice aminelor sunt determinate de prezența electronilor neparticipanți la atomul de azot, precum și de electronegativitatea acestuia. Datorită perechii de electroni neparticipanți, aminele (ca și amoniacul) au un caracter slab bazic – ele pot fixa un proton. În urma acceptării protonului se formează o sare cuaternară de amoniu.

Bazicitatea aminelor alifaticе

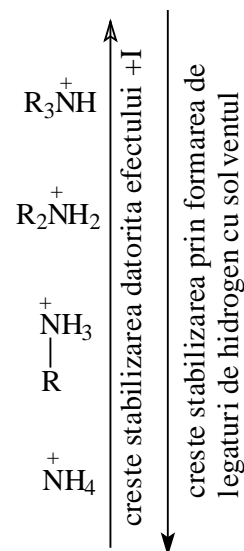
Bazicitatea aminelor alifaticе este puțin mai mare decât a amoniacului.

Ea este determinată de doi factori:

- efectul inductiv respingător al grupelor alchil care stabilizează ionul amoniu format; cu cât numărul acestora este mai mare cu atât bazicitatea crește

- solvatarea ionului amoniu prin formarea legăturilor de hidrogen între atomul (atomii) de hidrogen din ionul amoniu și moleculele de apă; cu cât numărul grupelor alchil este mai mare (și implicit numărul atomilor de hidrogen mai mic), cu atât efectul solvătării scade și odată cu el și bazicitatea.

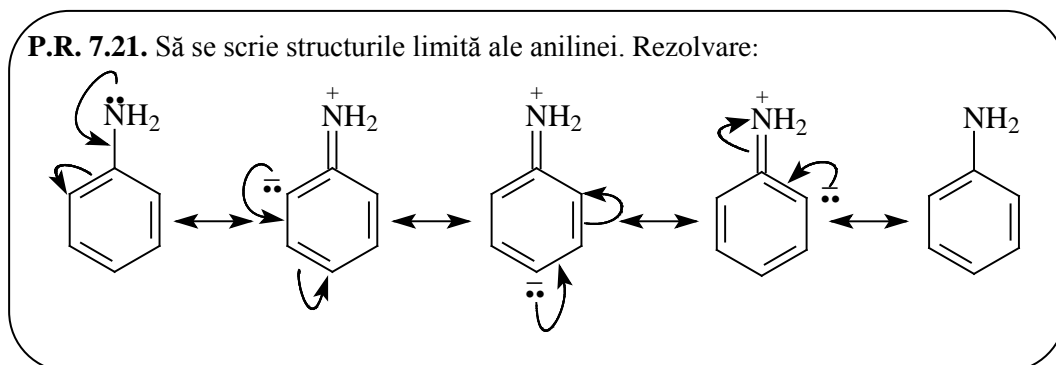
Ca urmare, aminele secundare sunt baze mai tari decât cele primare. În cazul aminelor terțiare, bazicitatea este diferită de la caz la caz (v. Tabelul 7.5).



Bazicitatea aminelor aromaticе

Bazicitatea aminelor aromaticе este mai mică decât a aminelor alifaticе, din cauza implicării electronilor neparticipanți ai atomului de azot în conjugarea cu electronii π ai inelului aromatic.

P.R. 7.21. Să se scrie structurile limită ale anilinei. Rezolvare:



Ca urmare a conjugării, atomul de azot se pozitivează, fiind mai puțin apt pentru a fixa un proton, iar nucleul aromatic se îmbogățește în electroni, devenind mai reactiv în reacțiile de SEAr. Aminele aromaticе substituite la nucleu pot avea o bazicitate mai mare sau mai mică decât amina nesubstituită (anilina), în funcție de natura substituenților: substituenții cu efect inductiv sau electromer donor de electroni măresc



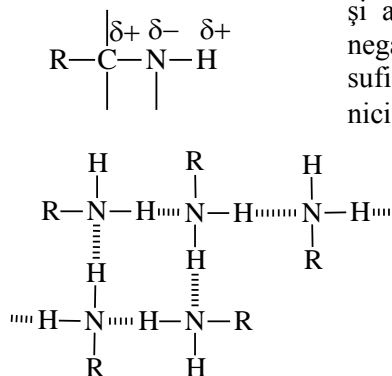
bazicitatea, în timp ce substituenții cu efect atrăgător de electroni o micșorează (v. și capitolul dedicat efectelor electronice). Pentru exemplificare sunt prezentate mai jos constantele de bazicitate (sub formă de pK_b) ale unor amine alifactice și aromatice (o bază este cu atât mai tare cu cât pK_b este mai mic; $pK_a + pK_b = 14$)

Tabel 7.5. Bazicitatea unor amine alifactice și aromatice

Amină	pK_b	Amină	pK_b
NH ₃	4,76		4,76
CH ₃ -NH ₂	3,36		
C ₂ H ₅ -NH ₂	3,36		8,71
(CH ₃) ₂ NH	3,28		
(C ₂ H ₅) ₂ NH	3,01		<i>orto</i> - 9,48
(CH ₃) ₃ N	4,26		<i>meta</i> - 10,80
(C ₂ H ₅) ₃ N	3,25		<i>para</i> - 9,79
	9,4		12,99

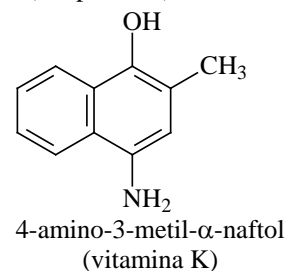
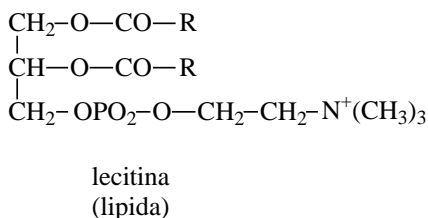
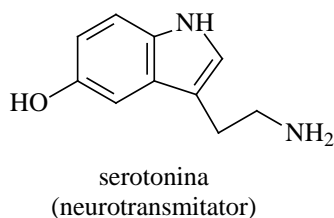
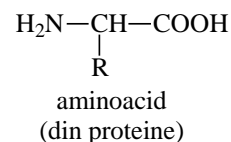
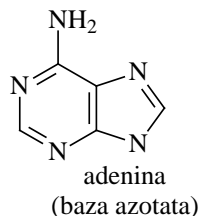
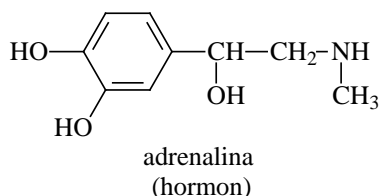
Electronegativitatea atomului de azot, mai mare decât a hidrogenului și a carbonului, determină polarizarea legăturilor C–N și N–H, polul negativ fiind la atomul de azot. Polarizarea legăturilor nu este însă suficientă pentru a favoriza cedarea hidrogenului sub formă de proton și nici ruperea legăturii C–N. Ca urmare, aciditatea grupei –NH₂ (aciditatea aminelor) este foarte mică; aminele nu cedează protonul decât în prezența unor baze foarte tari, cum sunt spre exemplu carbanionii hidrocarburilor – Bu[–]Li⁺, Ph[–]Li⁺ ș.a.

Asemenea alcoolilor, atomii de azot și hidrogen din aminele primare și chiar și din cele secundare pot forma legături de hidrogen, cu consecințe asupra proprietăților fizice ale acestora.

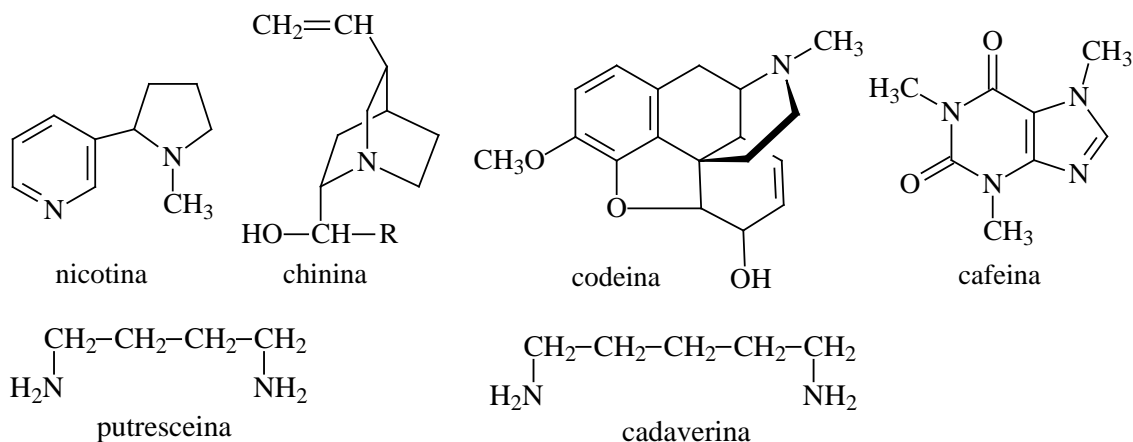


Răspândire în natură

Compușii cu grupa funcțională amino sunt larg răspândiți în natură, atât în regnul vegetal cât și în cel animal; gruparea amino este cel mai adesea întâlnită în compuși polifuncționali cu structuri complexe și extrem de variate. Astfel, grupa amino este prezentă în organismele animale în aminoacizi (contituenții proteinelor), în bazele azotate din acizii nucleici, în structura unor neurotransmițători (acetilcolina, serotonina), în hormoni (adrenalina), în unele lipide (cefalină, lecitină), în vitamine ș.a.m.d.

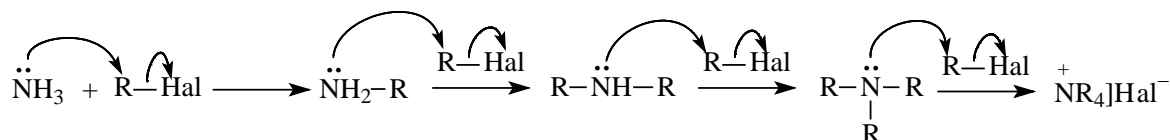


Alte amine rezultă în natură din descompunerea organismelor animale, a alimentelor și furajelor, fiind cunoscute sub denumirea de amine biogene sau ptomaine (de exemplu, putresceina, cadaverina ș.a.). În lumea vegetală există o importantă clasă de compuși azotați, în care grupele amino sunt extrem de numeroase: alcaloizii (de exemplu, nicotina, chinina, codeina, cafeina ș.a.).



Reacții de obținere a aminelor

Metoda cea mai cunoscută de obținere a aminelor o constituie alchilarea Hofmann (întâlnită la proprietățile chimice ale derivaților halogenați). Aceasta constă în reacția amoniacului sau aminelor cu compuși halogenați, într-o transformare de tip SN2:



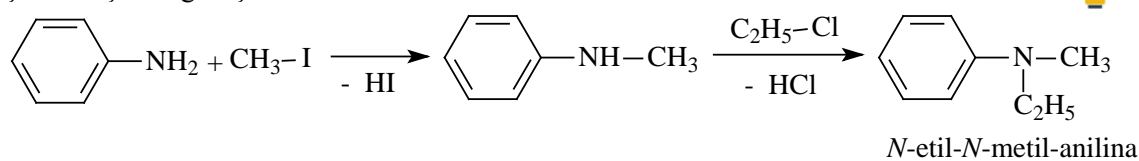
Ca intermediari se formează săruri cuaternare de amoniu (halogenuri de alchil-amoniu):



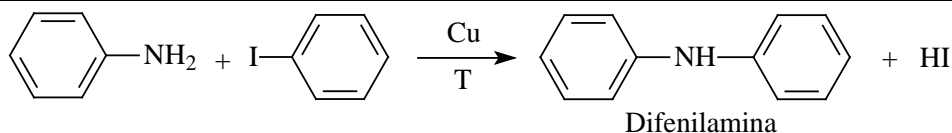
Metoda are aplicabilitate limitată întrucât se obține un amestec de amine primare, secundare și terțiare. Se pot obține însă majoritar amine primare dacă se lucrează cu exces de amoniac, sau amine terțiare dacă se folosește exces de derivat halogenat.

Alchilarea aminelor cu derivați halogenați rămâne însă o metodă utilă pentru obținerea aminelor substituie cu radicali diferiți.

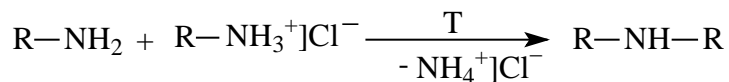
P.R. 7.22. Să se indice reacțiile de obținere a *N*-etil-*N*-metilanilinei utilizând anilină și derivați halogenați. Rezolvare:



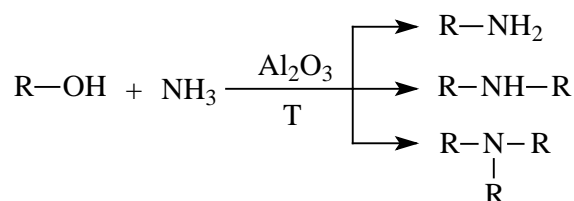
Derivații halogenați aromatici (nereactivi) nu reacționează în condițiile de mai sus, ci doar în prezența catalizatorului de cupru (specific reacțiilor cu compuși halogenați aromatici), la temperatură ridicată. Chiar și în aceste condiții se folosesc numai iodo- sau bromobenzenul, ceilalți halogenoderivați aromatici având reactivitate prea mică.



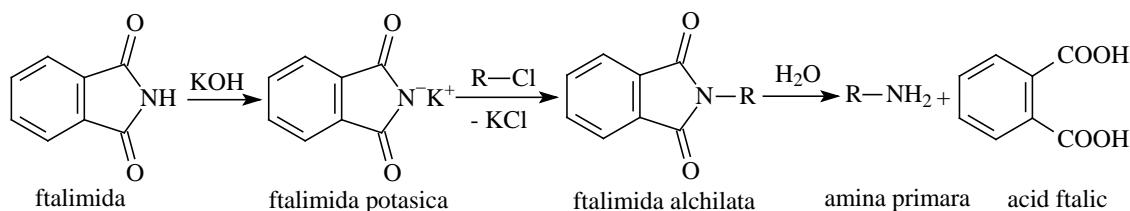
O metodă specifică de obținere a aminelor secundare simetrice este încălzirea unei amine primare cu clorhidratul ei, reacție în care se elimină clorura de amoniu:



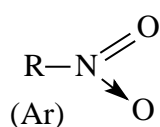
Introducerea unuia sau mai multor resturi alchil în molecula amoniacului se poate realiza și cu ajutorul alcoolilor – aceasta constituie o metodă industrială, aplicată la obținerea aminelor inferioare (primare, secundare și terțiare). Se lucrează în cataliză eterogenă (alumină, Al_2O_3), la temperatură ridicată (cca 300°C).



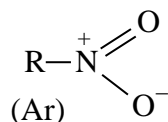
O reacție frecvent utilizată pentru obținerea de amine primare pure (inclusiv a aminoacizilor) este alchilarea sării de potasiu a ftalimidei cu derivați halogenați. Metoda este cunoscută ca *reacția Gabriel*.



O altă metodă uzuală de sinteză industrială sau în laborator a aminelor primare o reprezintă **reducerea**. Această reacție poate fi aplicată mai multor clase de compuși organici, dintre care menționăm:



sau



a) nitroderivații

Nitroderivații sunt derivați funcționali ai hidrocarburilor alifatiche sau aromatice ce conțin grupa nitro, $-\text{NO}_2$. Cei mai accesibili sunt nitroderivații aromatici, care se pot obține ușor prin nitrarea compușilor aromatici (v. spre exemplu nitrarea benzenului, naftalinei sau fenolului).

Sistemele reducătoare folosite sunt în general cele cunoscute:

- donori de electroni (metale: Fe, Zn, Sn) și de protoni (acizi: HCl, H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{-COOH}$)
- hidrogen molecular (H_2) în prezență de catalizatori (Ni, Pd, Pt)

În afara acestor reducători puternici mai pot fi folosite și sulfuri acide (NaSH , NH_4SH), acestea fiind mai blânde și putând reduce selectiv doar una din mai multe grupe nitro prezente în moleculă.



Proprietăți fizice și toxicitate

Stare de agregare: la temperatura camerei, aminele alifatice sunt gaze sau lichide volatile, iar cele superioare sunt solide.

Punctele de fierbere ale aminelor primare și secundare sunt mai mari decât ale hidrocarburilor cu masă moleculară asemănătoare, dar mai mici decât ale alcoolilor corespunzători. Acest lucru se datorează legăturilor de hidrogen pe care aminele primare și secundare le pot forma: existența lor face ca punctele de fierbere ale acestor amine să fie mai mari decât ale alcanilor, însă tăria lor mai scăzută (azotul este mai puțin electronegativ decât oxigenul) face ca aminele să prezinte puncte de fierbere mai mici decât ale alcoolilor.

Solubilitate: aminele inferioare sunt solubile în apă, datorită formării legăturilor de hidrogen cu moleculele de apă. Solubilitatea însă scade odată cu creșterea numărului de atomi din restul hidrocarbonat, care este hidrofob.

Densitatea aminelor este subunitară sau supraunitară, în funcție de masa lor: aminele alifatice inferioare sunt mai ușoare decât apa, în schimb anilina are densitate mai mare decât a apei.

Mirosul: multe amine (în special cele inferioare) au un miros pătrunzător, caracteristic (de pește și chiar de pește stricat). Prin reacție de autoxidare cu oxigenul atmosferic sunt generați *N*-oxizii aminelor, al căror miros neplăcut este ușor decelabil și a căror toxicitate este ridicată.

Toxicitatea: multe amine sunt toxice, în special cele aromatice și diaminele. Multe diamine sunt generate în mod natural, în procesele de putrefacție a materialului animal sau vegetal (ce conține proteine); dintre aceste diamine amintim: cadaverina, putresceina și agmatina. Dintre aminele aromatice, anilina este toxică prin inhalare și ingerare, iar 2,4-diaminotoluenul este un compus cancerigen. În general aminele afectează funcțiile hepatice și renale.

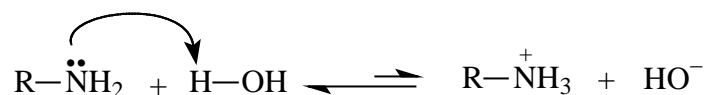
Proprietăți chimice

Principalele reacții ale aminelor sunt cele caracteristice grupei funcționale amino. Aminele aromatice dau reacții specifice, la nucleul aromatic.

A. Reacții ale grupei –NH₂

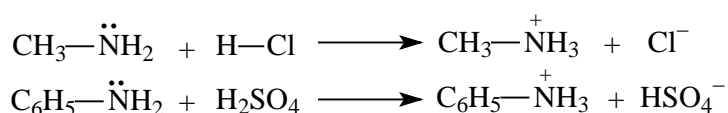
a) bazicitatea – reacția cu apa și acizii

Caracterul bazic (slab) al aminelor (explicat anterior) se manifestă prin reacția cu apa și cu acizii minerali. În prezența apei are loc o reacție reversibilă, al cărei echilibru este însă mult deplasat spre stânga din cauza bazicității slabe a aminelor. Spre exemplu, în cazul unei amine primare:



Aminele reacționează la temperatura camerei cu soluții apoase de acizi, dând săruri de amoniu, solubile în apă. Cel mai ușor se formează săruri din amine și acizii minerali tari, în cazul aminelor alifatice (mai bazice) fiind posibilă și reacția cu acizii organici (de exemplu cu acidul acetic).

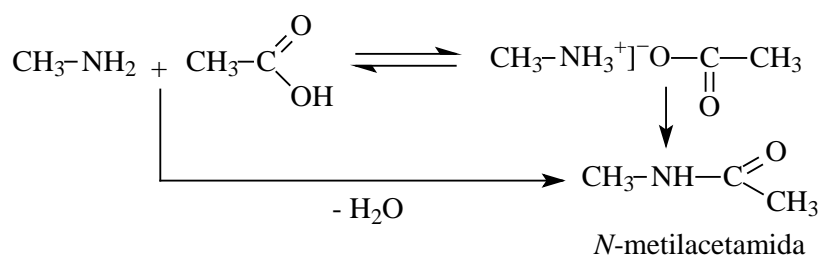
P.R. 7.25. Scrieți produșii reacțiilor metilaminei și anilinei cu acidul clorhidric, respectiv sulfuric. Rezolvare:



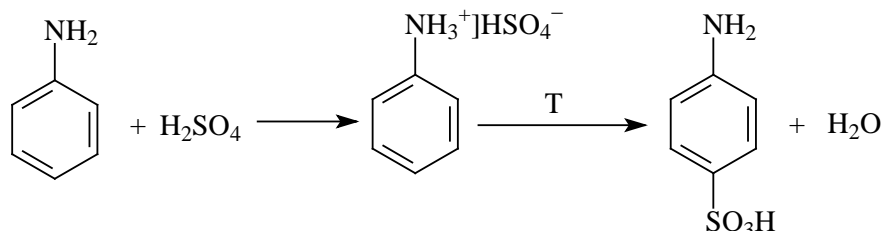
Transformarea aminelor în sărurile lor solubile în apă servește la separarea aminelor din amestecuri și, de asemenea, la solubilizarea aminelor insolubile. Acest lucru își găsește o aplicație în utilizarea medicamentelor cu structură de amină, administrarea putându-se face fie în formă solidă, fie solubilizată (sarea aminei dizolvată în apă sau ser fiziologic).



Prin reacția aminelor alifaticе, la cald, cu acizii organici sau prin încălzirea peste 200°C a sărurilor de amoniu respective, are loc eliminarea unei molecule de apă și formarea de *amide* (amine acilate):

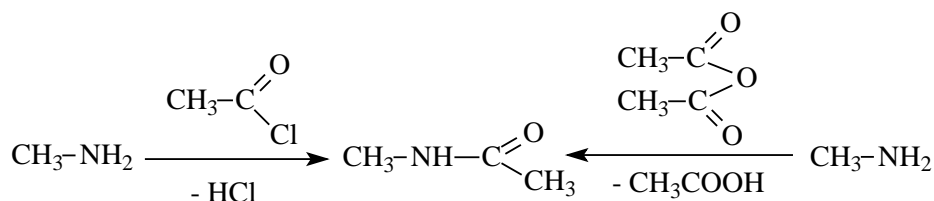


Prin tratarea anilinei cu acid sulfuric, la temperatura camerei, se formează sulfatul de anilină. Prin încălzire, are loc migrarea restului sulfonic la nucleul aromatic, formându-se astfel produsul de sulfonare al anilinei, acidul *p*-anilinsulfonic (acid sulfanilic):



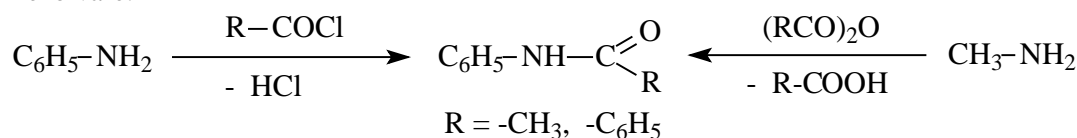
b) acilarea

Acilarea aminelor cu acizi carboxilici, la cald, conduce la produșii de acilare ai acestora. Din cauza temperaturii ridicate de lucru, metoda are aplicații limitate. Acilarea grupei amino se efectuează cel mai bine cu cloruri acide (în prezență unei baze care poate fi amina însăși) sau cu anhidride ale acizilor carboxilici. Datorită faptului că reactivitatea acestor derivați ai acizilor carboxilici este superioară acizilor, reacția are loc la temperatura camerei sau la ușoară încălzire. Astfel, *N*-metilacetamida se poate obține mai ușor din metilamină și clorură de acetyl sau anhidridă acetică:



P.R. 7.26. Scrieți reacțiile de acilare care duc la obținerea acetanilidei (*N*-acetilfenilamina sau *N*-acetilanilina) și benzanilidei (*N*-benzoilfenilamina sau *N*-benzoilanilina), prin reacția anilinei cu clorurile acide ori cu anhidridele corespunzătoare.

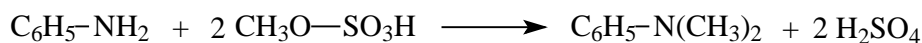
Rezolvare:



c) alchilarea

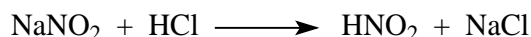
Alchilarea aminelor constituie o metodă de obținere a aminelor secundare și terțiare (v. reacția derivaților halogenați cu amoniacul sau aminele). Prin alchilarea aminelor terțiare se obțin săruri cuaternare de amoniu.

În afara derivaților halogenați și a alcoolilor, ca agenți de alchilare mai pot fi folosiți și sulfatii de alchil, de exemplu dimetilsulfatul, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (acest compus însă este toxic, având și potențial cancerigen).



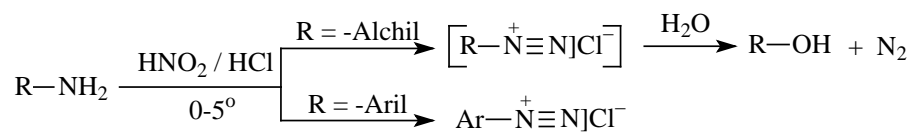
d) reacția cu acidul azotos

Acidul azotos, fiind un acid foarte slab, nu există în stare liberă ci este generat chiar în masa de reacție (*in situ*) dintr-o sare a sa (nitrit de sodiu sau potasiu) și un acid mineral tare (acid clorhidric sau sulfuric):

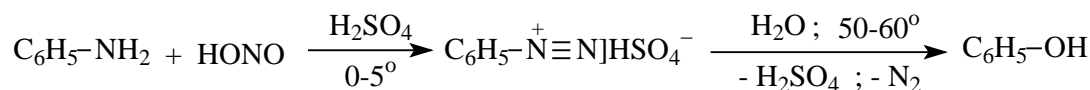


Din punct de vedere aplicativ, cele mai importante reacții cu acidul azotos sunt reacțiile aminelor primare, în special ale celor aromatice.

Aminele primare, prin tratare cu acid azotos, la temperaturi joase (0-5°C), formează *săruri de diazoniu*. Sărurile de diazoniu provenind de la amine primare alifatică sunt instabile chiar și la temperaturile scăzute la care se efectuează reacția. Ele se descompun generând un cation alchil care reacționează imediat cu apa din mediul de reacție, formând alcooli:



Sărurile de diazoniu aromatice sunt stabile la temperaturi de 0-5°C, ceea ce face ca acestea să poată fi tratate mai departe cu diverși reactivi. La temperaturi mai ridicate, sărurile de diazoniu aromatice se comportă la fel ca și cele alifatică, descompunându-se cu formarea fenolului corespunzător.



Sărurile de diazoniu aromatice sunt intermediari de mare importanță în chimia organică, putându-se transforma în diverși derivați funcționali greu accesibili pe alte căi. Poate cea mai însemnată aplicație a lor o reprezintă utilizarea ca materii prime la obținerea unei clase extrem de bogate de coloranți, numiți coloranți azoici.

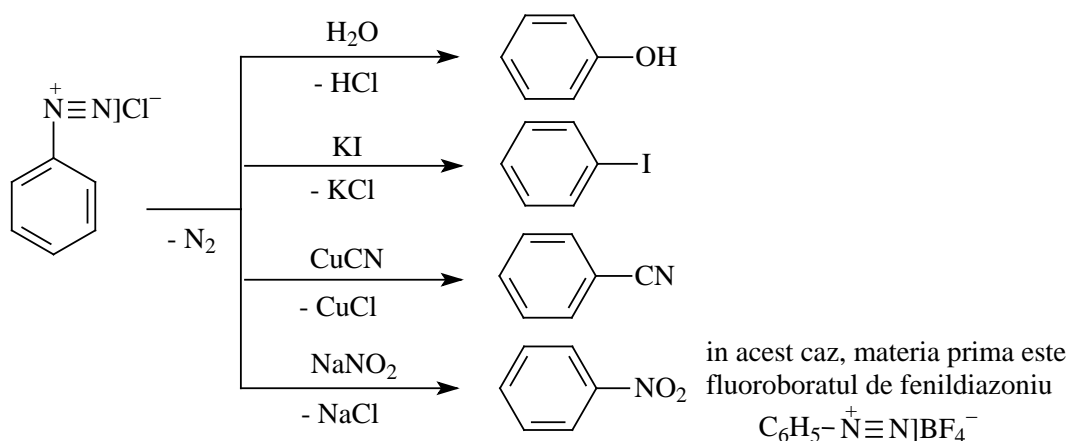
Mai jos sunt prezentate câteva dintre cele mai interesante reacții ale sărurilor de diazoniu aromatice, împărțite în două categorii: reacții cu înlocuirea grupei diazo și reacții de cuplare.



d1. reacții cu înlocuirea grupei diazo (cu eliminare de azot)

Prin tratarea sărurilor de diazoniu cu reactivi specifici se pot obține numeroși derivați organici. Dintre aceștia menționăm:

- fenol – v. mai sus
- fluoro- și iodobenzen – obținerea acestora prin reacția directă de SEAr a benzenului cu fluor, respectiv iod nu se efectuează în mod uzual (din cauza reactivității prea mari a fluorului și prea mici a iodului). De asemenea, prin această metodă se pot obține și ceilalți halogenobenzeni.
- benzonitril – reacția uzuală de obținere a nitrililor este cea de SN a cloro- sau bromoderivaților cu cianura de potasiu; în acest caz însă, reacția cianurii de potasiu cu cloro- sau bromobenzenul nu este posibilă, aceștia fiind derivați halogenați cu reactivitate scăzută.
- β -nitronaftalina și alți nitroderivați aromatici – prin nitrarea directă a naftalinei nu se poate obține decât α -nitronaftalina.



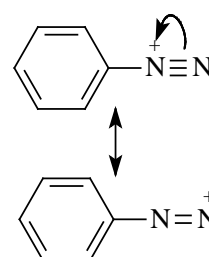
Aceste reacții decurg după un mecanism de substituție nucleofilă aromatică, favorizată de existența sarcinii pozitive la atomul de azot vecin cu nucleul aromatic (v. mai sus).

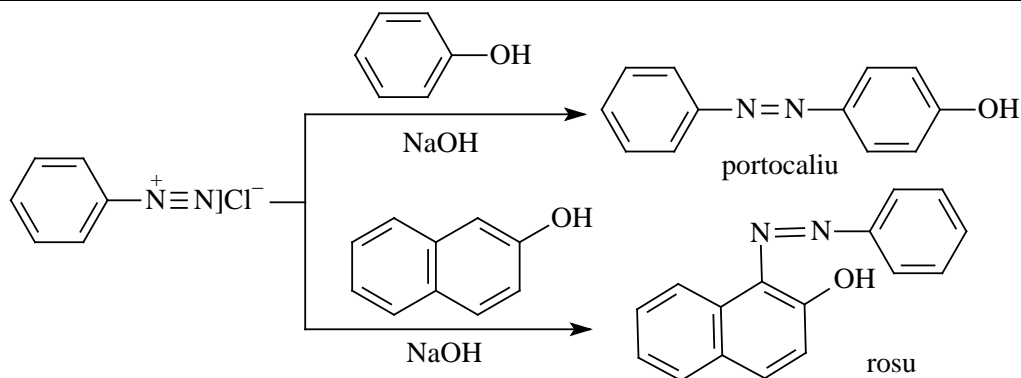
d2. reacții de cuplare - cu păstrarea azotului în moleculă

La baza acestei reacții se află structura particulară a grupei diazo, în care sarcina pozitivă este delocalizată pe cei doi atomi de azot. Existența structurii limită cu sarcină pozitivă la azotul terminal face din această specie una electrolilă (dar un electrolil slab). Din acest motiv, sărurile de diazoniu aromatice dau reacții de cuplare cu fenoli și amine terțiare aromatice, acestea fiind substraturi aromatice reactive (cu densitate electronică mărită la nucleu).

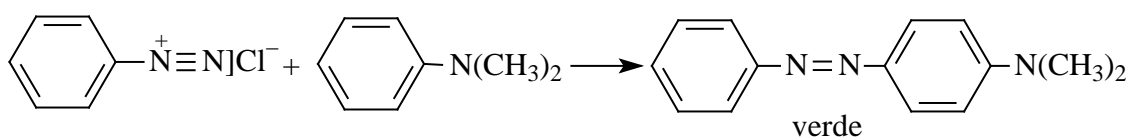
Prođușii de reacție conțin două nuclee benzenice unite printr-o grupă azo $-N=N-$, grupă numită grupă *cromoforă* întrucât determină apariția culorii (prin absorbția de radiație UV cu lungime de undă specifică). Acești produși de reacție sunt folosiți drept coloranți (coloranți azoici).

Reacțiile de cuplare au loc în mediu omogen: halogenura de fenildiazoni, fiind o sare, este solubilă în apă (de altfel, ea se și obține în mediu apos); iar cuplările vor avea loc într-un mediu care să permită și solubilizarea celorlaltor parteneri de reacție: mediu slab acid pentru amine, respectiv bazic pentru fenoli. Cuplarea cu fenoli decurge în poziția *para* a fenolului, respectiv α' în cazul α -naftolului. β -Naftolul cuplează în poziția α .

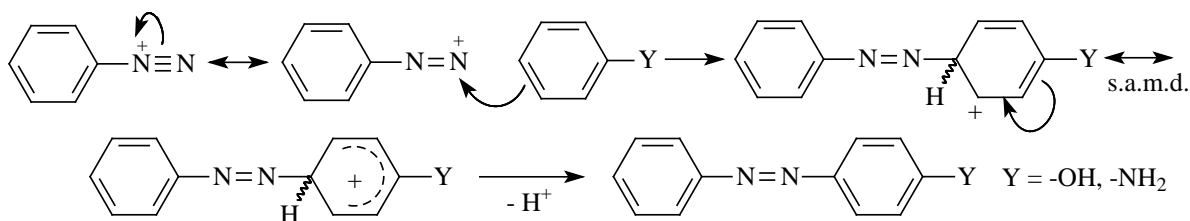




Cuplarea cu amine aromatice are loc în mediu slab acid, de obicei fiind utilizat acidul acetic. Spre exemplu, cuplarea sării de fenildiazoniu cu *N,N*-dimetilaniлина, în acid acetic, are loc de asemenea în poziția *para*, conducând la *N,N*-dimetilazobenzen.

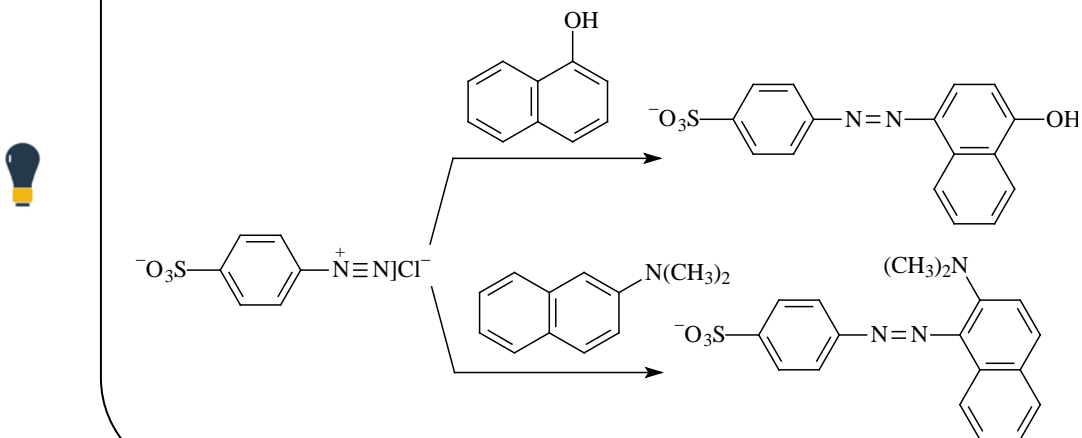


Reacția de cuplare are loc după un mecanism de substituție electrofilă aromatică, SEAr.



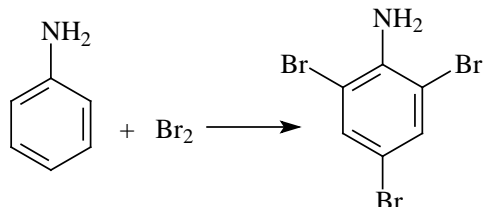
P.R. 7.27. Indicați produșii reacțiilor de cuplare dintre sarea de diazoniu a acidului sulfanilic și α -naftol, respectiv β -*N,N*-dimetilnaftalina.

Rezolvare:



B. Reacții ale aminelor aromatice (ale nucleului aromatic)

La fel ca și inelul aromatic din fenol, nucleul aminelor aromatice este mai reactiv decât benzenul în reacțiile de SEAr. Acest lucru este datorat efectului electromer donor de electroni al grupei $-NH_2$, care duce la creșterea densității de electroni în nucleul aromatic. Astfel, bromurarea cu apă de brom conduce, chiar în absența vreunui catalizator, la 2,4,6-tribromoanilină.

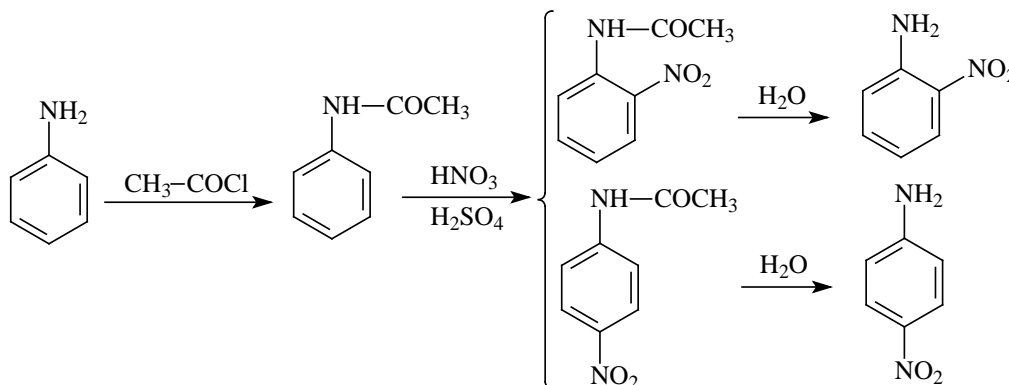


Sulfonarea decurge prin intermediul sulfatului de anilină (v. mai sus).

Nitrarea anilinei nu se poate efectua direct, din cauza efectului oxidant al acidului azotic asupra grupei amino. În acest caz este necesară protejarea în prealabil a grupei amino prin acetilare, ea refăcându-se ulterior nitrării, prin hidroliză.

Aminele terțiare aromatice pot fi nirate cu acid azotic (nu mai au hidrogen oxidabil la atomul de azot aminic) în acid acetic, obținându-se *orto*- și *para*-nitroderivați.

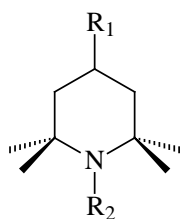
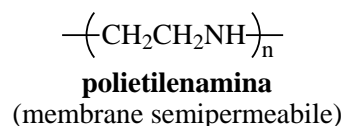
P.R. 7.28. Să se indice reacțiile prin care se obțin *o* și *p*-nitroanilina pornind de la anilină.
Rezolvare:



Utilizările aminelor

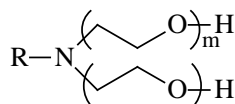
Pe lângă importanța biologică a unor aminoderivați, compușii conținând una sau mai multe grupe amino (primare, secundare sau terțiare) pot fi întrebuințați drept:

- coloranți
- stabilizatori în alimente, produse cosmetice, polimeri sintetici:



R_1 = rest ester acid gras
 R_2 = -H

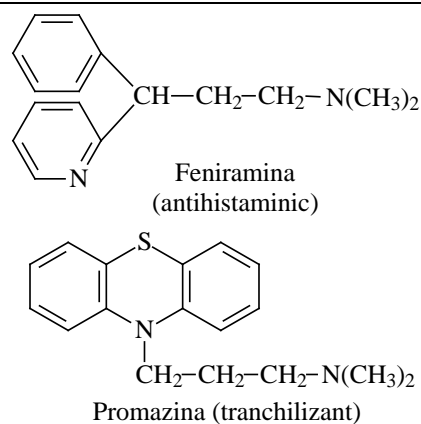
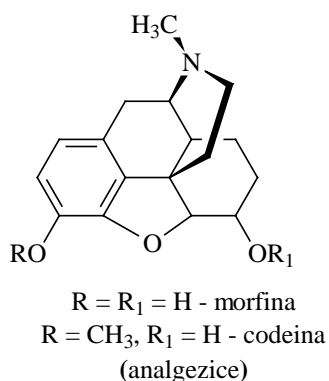
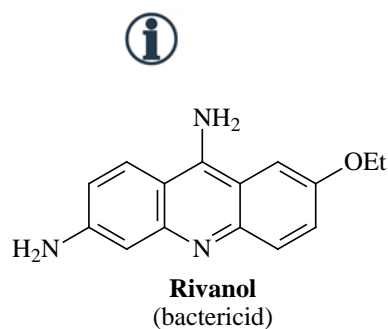
HALS (amine împiedicate steric, fotostabilizatori în polimeri)



R = rest acid oleic
 n

Oleilamina polietoxilata
(surfactant în produse cosmetice)

- medicamente, spre exemplu antihistaminice, tranchilizante, analgezice, bactericide:



- materii prime pentru obținerea de pesticide și medicamente
- materii prime pentru obținerea de fibre sintetice și materiale plastice (poliamide, poliuretani)

Din punct de vedere practic, cea mai importantă amină este anilina, ea reprezentând una din primele 100 de substanțe de bază din chimia organică. Este amina cu cea mai mare producție industrială, datorită importanțelor sale utilizări în industria coloranților, medicamentelor sau pentru obținerea acceleratoarelor de vulcanizare.

T.A. 7.23. Preparați 2- și 3-bromotoluidina.

T.A. 7.24. Scrieți, denumiți și obțineți aminele $C_4H_{11}N$.

T.A. 7.25. Propuneți metode de obținere adecvate pentru:

- | | | |
|------------------------|---------------------------|---|
| a) <i>p</i> -anisidina | b) <i>m</i> -nitroanilina | c) <i>o</i> -, <i>m</i> - și <i>p</i> -fenilendiamina |
| d) 2-feniletilamina | e) ciclopentilamina | f) α - și β -naftilamina |

T.A. 7.26. Alegeți răspunsul corect la întrebările următoare:

- Care dintre aminele următoare este cea mai bazică: a) amoniacul; b) anilina; c) difenilamina; d) metilamina; e) dietilamina; f) metilanilina.
- Numărul de amine secundare alifactice cu masa moleculară egală cu 87 este de: a) 2; b) 3; c) 4; d) 5; e) 6; f) 7.
- Se dau compușii: A. HCl; B. NaOH; C. H_2SO_4 ; D. CH_3COCl ; E. CH_3Br ; F. KCN. Cu care dintre ei va reacționa dietilamina: a) A,B,C,D; b) A,B,D,E; c) A,B,D,F; d) A,C,D,F; e) A,C,D,E; f) B,C,D,E.
- Dintre aminele izomere $C_4H_{11}N$ nu reacționează cu CH_3COCl un număr de compuși egal cu: a) 5; b) 4; c) 3; d) 2; e) 1; nici unul.
- Reducerea nitrobenzenului la anilină se face cu: a) Zn + NaOH; b) C_2H_5OH + NaOH; c) Fe + HCl; d) Zn + NH_4Cl ; e) Na + NH_3 ; f) $KMnO_4$ + H_2SO_4 .
- Prin hidroliza cărui compus se obține anilina: a) C_6H_5-CN ; b) $C_6H_5-NO_2$; c) $C_6H_5-NHCOCH_3$; d) $C_6H_5-NH-C_6H_5$; e) $C_6H_5-NH-OH$; f) $C_6H_5-N=N-C_6H_5$.

T.A. 7.27. Alegeți varianta corectă:

	adevărat	fals
Aminele au caracter bazic.		
<i>p</i> -Toluidina este o altă denumire a benzilaminei.		
În amine, atomul de azot este hibridizat sp^3 .		
Aminele terțiare au caracter electrofil.		
Aminele primare nu formează legături de hidrogen.		
Amine secundare se obțin prin încălzirea unei amine primare cu clorhidratului ei.		
Difenilamina se obține din reacția anilinei cu fluorobenzenul.		
Metoda Gabriel folosește drept materie primă ftalimida de potasiu.		
Nitrilii nu se pot reduce cu $LiAlH_4$.		
Aminele se acilează cu cloruri acide.		
Alchilarea aminelor cu derivați halogenați este o reacție de tip SN.		
Benzonitrilul se obține din clorura de benzendiazoni cu cianură de sodiu.		
Aminele aromatice dau greu reacții de SEAr.		

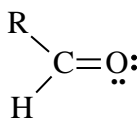
7.5. Derivați carbonilici (aldehide și cetone)



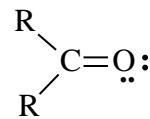
Grupa carbonil $O=C<$ este o funcțiune organică bivalentă.

Dacă de grupa carbonil se leagă *un radical organic și un atom de hidrogen*, se obține molecula unei **aldehide**.

Când de grupa carbonil sunt legați *doi radicali organici*, se obține molecula unei **cetone**.



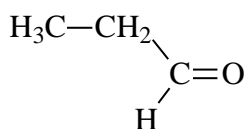
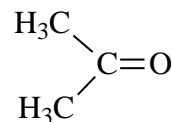
aldehida



cetona

De obicei numele aldehidei se formează prin adăugarea sufixului *al* la numele hidrocarbunii care alcătuiește restul hidrocarbonat al moleculei, iar cel al cetonei prin adăugarea sufixului *ona*.

Astfel, pentru compușii cu $n = 3$ (unde $n = \text{numărul atomilor de carbon din moleculă}$):

propanal
(aldehida propanoica)

propanona sau acetona

În spectrele de infraroșu (IR), gruparea carbonil prezintă o vibrație de valență caracteristică la o valoare cuprinsă între $\lambda = 1650-1800 \text{ cm}^{-1}$.

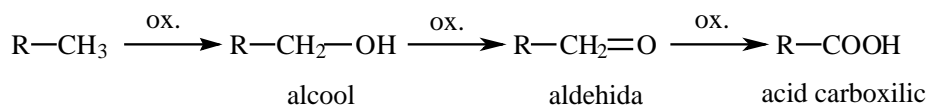
În spectrele $^1\text{H-RMN}$ protonul grupei aldehydice este foarte dezecranat și dă un semnal la $\delta = 9.20-10.10 \text{ ppm}$.

În spectrele de UV-VIS grupa carbonil prezintă două benzi de absorbție: o bandă de intensitate mare ($\epsilon \approx 10000$, $\lambda \approx 185 \text{ nm}$) atribuită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ și o bandă de intensitate mică ($\epsilon \approx 15$, $\lambda \approx 275 \text{ nm}$) atribuită unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$.

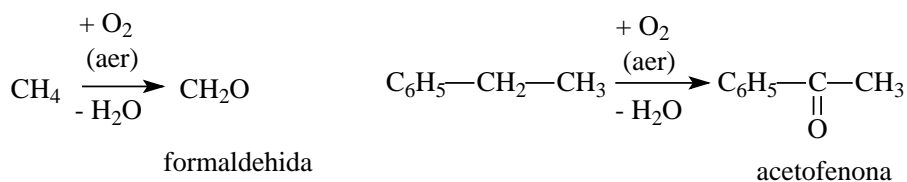
Obținerea derivaților carbonilici

1. Oxidarea hidrocarburilor

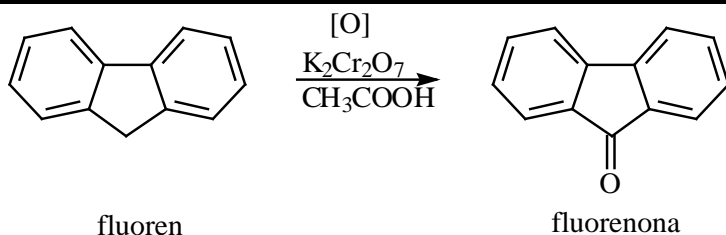
Aldehidele și cetonele pot fi considerate trepte intermediare în oxidarea hidrocarburilor:



Oxidarea se poate realiza cu aer, în fază gazoasă sau lichidă, la temperaturi variind între $100 - 400^\circ\text{C}$ și la presiuni ponderate, în prezența unor catalizatori metalici (Co, Mn):



Se pot utiliza și alți agenți oxidanți de tipul bicromat de potasiu în acid acetic:



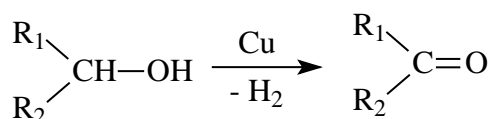
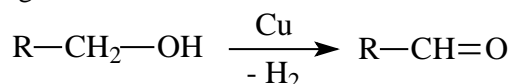
fluoren

fluorenona

2. Sinteze din alcooli:

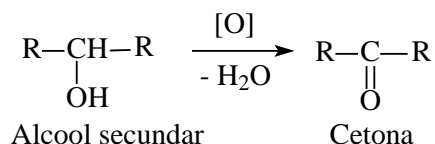
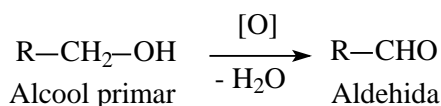
2.1. Prin dehidrogenare catalitică

În industrie alcoolii primari și secundari se dehidrogenază catalitic, utilizând Cu sau Ag:



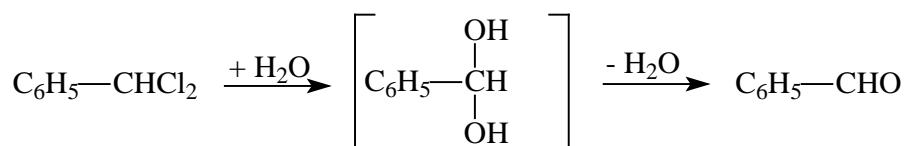
2.2. Prin oxidare

Oxidarea alcoolilor la compuși carbonilici este o metodă aplicată în laborator pentru obținerea lor. Agenții de oxidare utilizați sunt fie un amestec de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și acid sulfuric, fie CrO_3 în piridină. În urma oxidării unui alcool primar se obține o aldehydă și, corespunzător, în urma oxidării unui alcool secundar rezultă o cetonă.



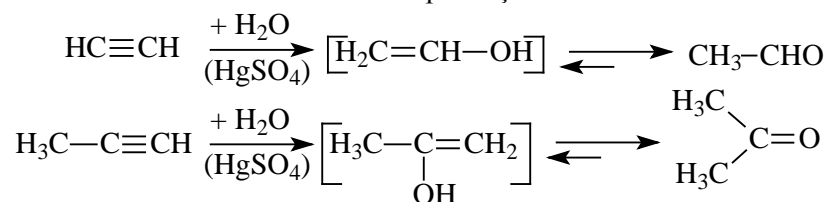
3. Hidroliza derivaților halogenați cu halogeni geminali

Este metoda principală de sinteză a benzaldehidei din clorură de benziliden. Metoda se aplică și industrial.

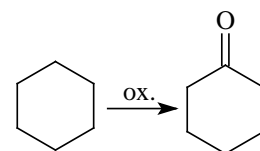


4. Adiția apei la tripla legătură - reacția Kucerov

Reacția este catalizată de sulfatul de mercur (HgSO_4). În funcție de structura hidrocarburii alchinate se pot obține aldehyde sau cetone.

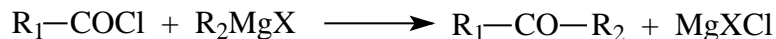


PR. 7.29. Care este cetona ce se obține prin oxidarea ciclohexanului?

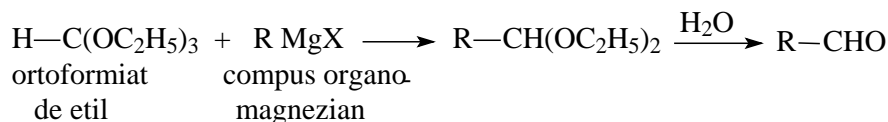
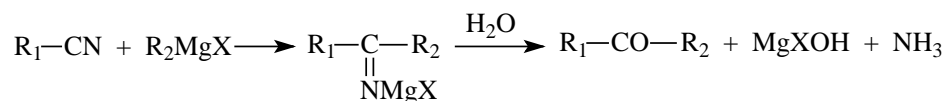


T.A. 7.28.
Ce se obține prin adiția apei la:
a. 1-butină;
b. 2-butină?

5. Din compuși organomagnezieni și derivați funcționali ai acizilor carboxilici (cloruri acide, nitrili, ester ortoformic)

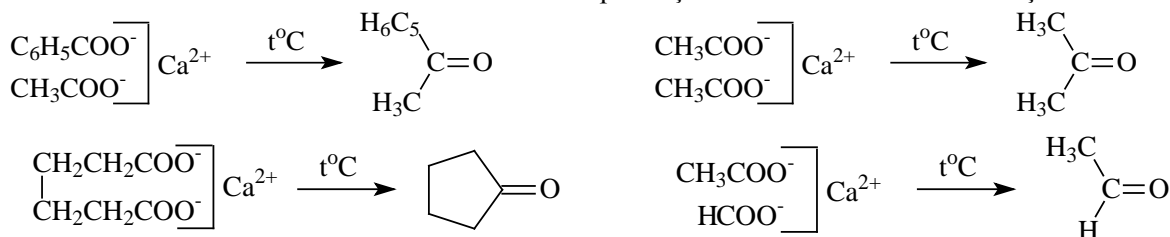


Se adaugă $CdCl_2$ pentru a împiedica formarea de alcooli terțiari.



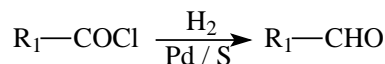
6. Distilarea uscată a sărurilor de calciu ale acizilor carboxilici

Prin această metodă se pot obține cele mai variate aldehyde și cetone.



7. Hidrogenarea clorurilor acide

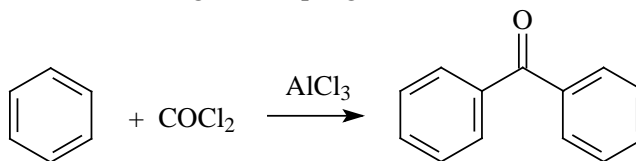
Clorurile acide se pot reduce la aldehyde dacă se lucrează în xilen, la temperatura de fierbere a acestuia, cu un catalizator de Pd otrăvit cu sulf (reducere *Rosenmund*):



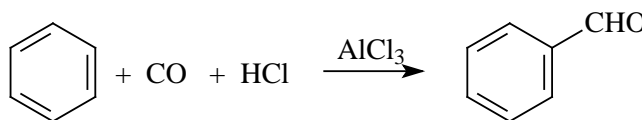
8. Acilarea hidrocarburilor aromatice (reacții *Friedel - Crafts*)

Acilarea hidrocarburilor aromatice se poate face folosind diverse cloruri acide, fosgen sau un amestec de monoxid de carbon și acid clorhidric.

- acilarea naftalinei a fost discutată în capitolul 6.
- acilări folosind fosgenul drept agent de acilare:

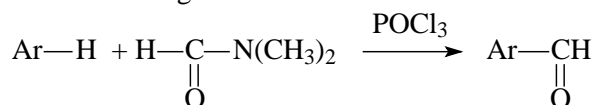


- sinteza Gattermann-Koch a benzaldehidei:



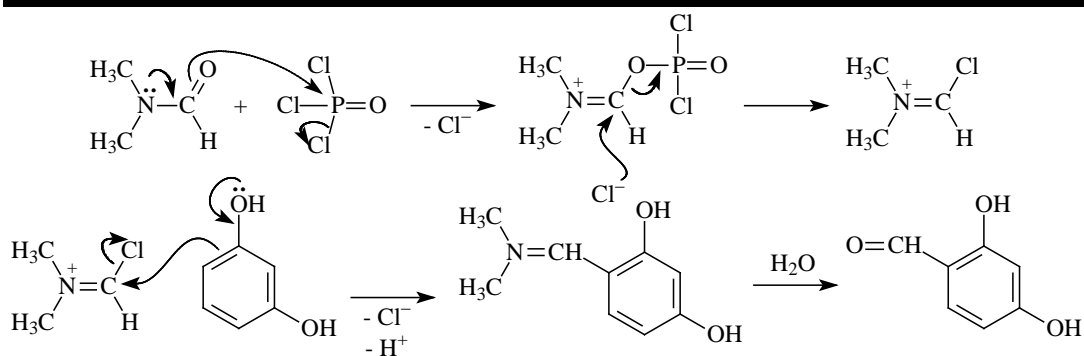
9. Sinteza *Vilsmeier* a aldehydelor

Reacția se mai numește și „formilarea compușilor aromatici” și decurge conform schemei generale:



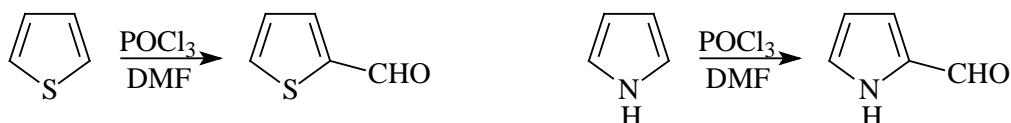
Dimetilformamida, în prezență de oxiclură de fosfor și o hidrocarbură aromatică, de exemplu rezorcină, conduce la formare de aldehyde aromatice:

Fosgenul este foarte toxic – a fost folosit drept gaz de luptă în Primul Război Mondial. Prezența lui se identifică cel mai ușor prin schimbarea gustului fumului de țigară!



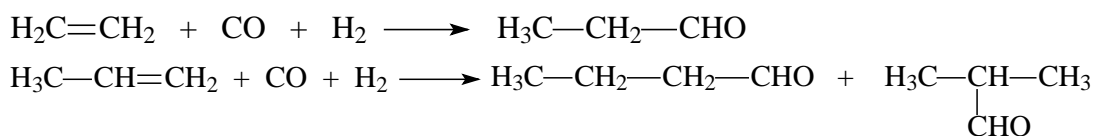
Fiind o metodă blândă, poate fi folosită pentru monosubstituirea substraturilor aromatice reactive sau sensibile.

Reacția își găsește aplicații pentru multe substraturi aromatice, dar și la prepararea alchidelor unor heterocicli - pirol, tiofen *etc.*



10. Hidroformilarea alchenelor

Hidroformilarea alchenelor este o metodă industrială cunoscută și sub denumirea de “*sinteza oxo*” și constă în încălzirea unei alchene cu un amestec echimolecular de CO și H₂, în prezența de dicobalt-octacarbonil, la 120-140°C și 150-200 at. Cu excepția hidroformilării etenei când se obține numai propionaldehida, în urma reacțiilor se obține un amestec de alchide primare și secundare care, prin reducere dau alcoolii corespunzători.



Cu mare probabilitate, în prima etapă are loc reducerea catalizatorului, urmată de adiția acestuia la dubla legătură.

Proprietăți fizice

Primul termen al seriei, formaldehida, este un gaz la temperatura obișnuită, termenii mijlocii sunt lichizi iar cei superiori sunt solizi.

Cetonele inferioare sunt lichide, iar cele superioare sunt solide.

Primii termeni (formaldehida, acetona) sunt miscibili cu apa în orice proporție.

Reacțiile compușilor carbonilici

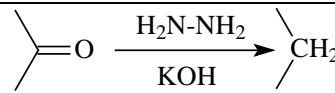
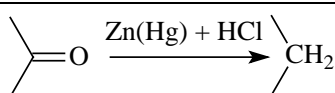
1. Prin hidrogenarea sau prin reducerea compușilor carbonilici se obțin alcooli primari sau secundari din alchide, respectiv cetone.

Hidrogenarea derivaților carbonilici are loc folosind catalizatori de tip Ni Raney.

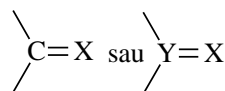


Prin reducere avansată, în mediu acid sau bazic, din alchide și cetone se pot obține hidrocarburile respective. Se lucrează cu zinc amalgamat (Zn (Hg)) și acid clorhidric (reducere *Clemmensen*) sau cu hidrazină în mediu bazic (reducere *Kijner – Wolff*).

T.A. 7.29.
Care ar fi criteriul după care ați alege lucrul în mediu acid sau bazic?

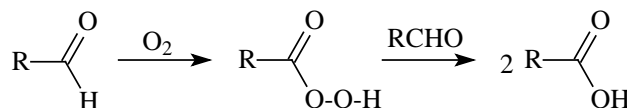


Același comportament este comun tuturor combinațiilor ce conțin legături multiple de tip carbon-heteroatom, în care heteroatomul este mai electronegativ decât atomul de carbon.

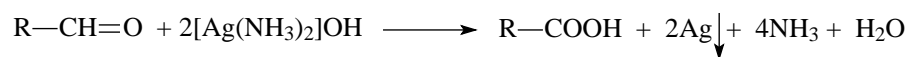


2. Oxidarea aldehydelor cu amestecuri oxidante conduce la acizi carboxilici, în timp ce în cazul cetonelor oxidarea conduce la ruperea catenelor atașate de grupa carbonil.

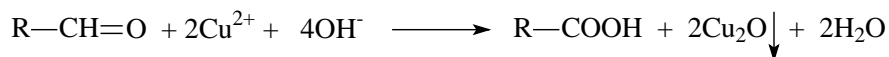
Aldehidele se pot autooxida în prezența aerului, ceea ce conduce la degradarea în timp a acestora. Intermediar al acestei reacții este un hidroperoxid.



Aldehidele se pot oxida la acizi carboxilici în prezența reactivilor Tollens și respectiv Fehling, aceste reacții fiind considerate reacții de identificare a prezenței grupei carbonil într-o moleculă organică (reacții de oxido-reducere). Astfel, în urma reacției aldehydelor cu reactivul Tollens are loc depunerea oglinzii de argint:

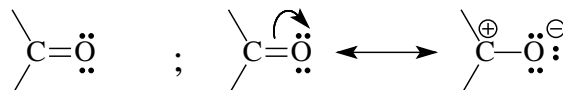


Prin reducerea reactivului Fehling cu aldehyde, la cald, rezultă un precipitat de culoare roșie-cărmăzie de oxid de cupru:



3. Reacții de adiție nucleofilă la grupa carbonil

Comportarea chimică a compușilor carbonilici se datorează deplasării electronilor legăturii π spre atomul de oxigen datorită diferenței de electronegativitate dintre atomul de carbon și cel de oxigen:



În tabelul 7.5.1 sunt redate unele dintre aceste de combinații.

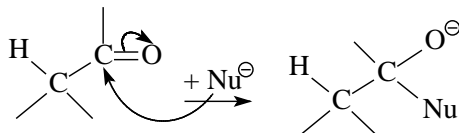
Tabel 7.5.1. Grupa carbonil și grupările înrudite

Nr.crt.	Gruparea	
	Structură	Nume
1.	$\text{>C}=\ddot{\text{O}}$	Carbonil
2.	$\text{>C}=\ddot{\text{N}}-\text{R}$	Imină Bază Schiff
3.	$-\text{C}\equiv\ddot{\text{N}}$	Cian
4.	$\text{>C}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}}-$	Diazo
5.	$\text{>C}-\text{N}=\text{O}$	Nitrozo
6.	$\text{>C}-\text{N}^{\oplus}(\text{O})\text{O}^{\ominus}$	Nitro

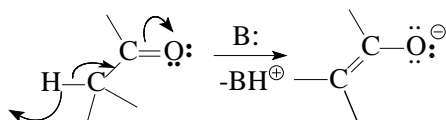
Se disting **două tipuri principale de aditii nucleofile**, în funcție de *natura reactantului nucleofil* și de *condițiile de reacție* în care acestea au loc:

A. Sub influența unui agent nucleofil (Nu:) sau a unei baze (B:) pot avea loc două tipuri de reacții:

a. Reacție de aditie, prin atacul direct al nucleofilului asupra atomului de carbon:



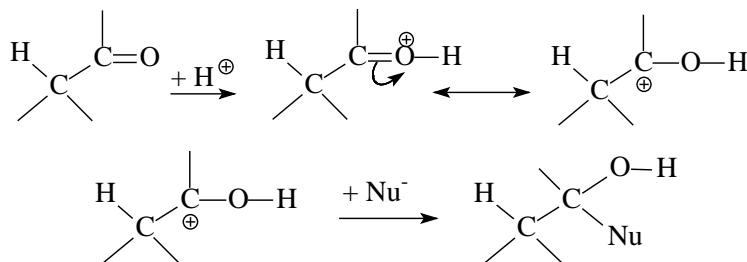
b. Extragerea unui proton din poziția α și stabilizarea prin enolizare:



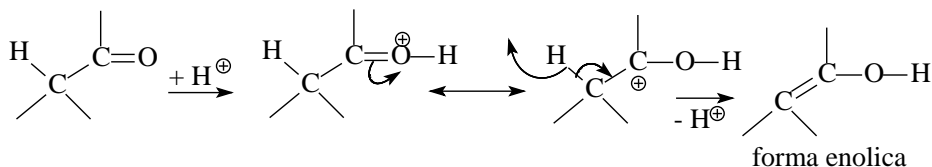
Atomul (atomii) de hidrogen legați de atomul de carbon de lângă gruparea carbonil (din poziția α) poate fi expulzat – în mediu acid sau bazic – formând enoli, respectiv ioni enolat. Aceștia au caracter nucleofil.

B. Aceleași două reacții au loc și în mediu acid., (vezi în continuare de ex. aditia apei).

a. Aditia protonului la atomul de oxigen carbonilic, urmată de aditia nucleofilului:



b. Aditia protonului la atomul de oxigen carbonilic, urmată de enolizare:

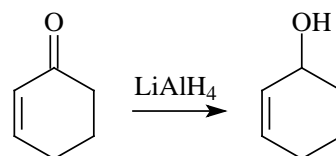


În funcție de natura nucleofilului intermediarul de aditie la gruparea carbonil poate conduce sau la compuși stabili (reacție de aditie) sau la compuși care se stabilizează prin reacții ulterioare de eliminare (reacții de aditie-eliminare).

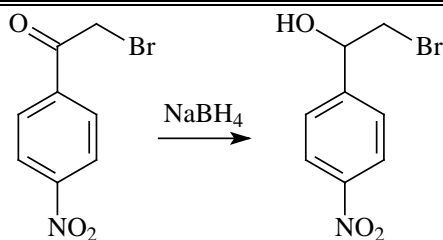
3.1. Compuși stabili obținuți prin aditie nucleofilă

În această clasă se încadrează reacțiile de reducere folosind hidruri metalice sau borohidruă de sodiu și produșii de aditie ai reactanților cu caracter acid (apa, alcoolii, hidracizii, acidul cianhidric, bisulfitul de sodiu, compușii organo-magnezieni).

a. Reacțiile de reducere implică transferul de ioni hidruură (H^-). Reacția este mai energică atunci când se folosește hidruura de litiu și aluminiu ($LiAlH_4$) și mai selectivă atunci când se folosește borohidruura de sodiu ($NaBH_4$).

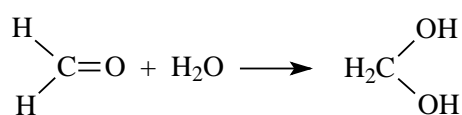


Borohidruura de sodiu reduce aldehydele și cetonele, nu și esterii, nitroderivații sau nitrilii. În plus reducerea poate avea loc în apă sau în alcool, solvenți inadecvați reducerii cu hidruură de litiu și aluminiu care reacționează cu acești solvenți punând în libertate hidrogen.

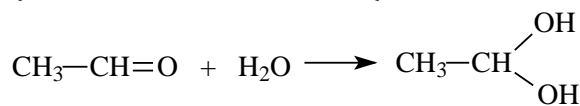


b. Adiția apei

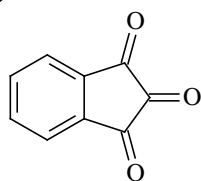
Cu apa, formaldehida și acetaldehida formează hidrați:



hidrat al formaldehidei



hidrat al acetaldehidei

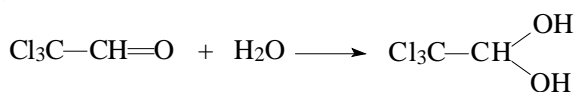


ninhidrina

T.A. 7.29.

Ninhidrina formează hidrați stabili?
Justificați răspunsul!

Tricloroacetaldehida (*cloralul*) formează un hidrat frumos cristalizat (cu p.t. = + 57°C).

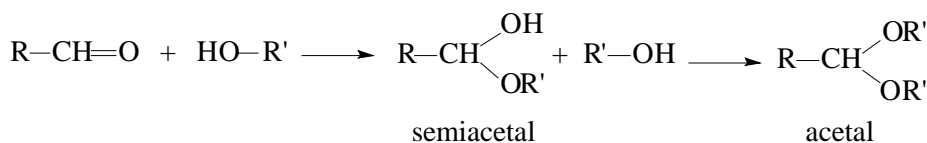


cloral

hidrat de cloral

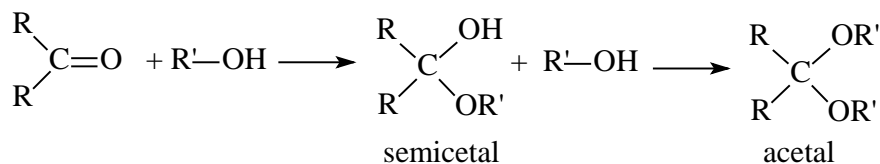
c. Adiția de alcooli

Cu alcoolii aldehidele și cetonile formează *semiacetali/semicetali* (instabili) și *acetali*, respectiv *cetali* (stabili):



semiacetal

acetal



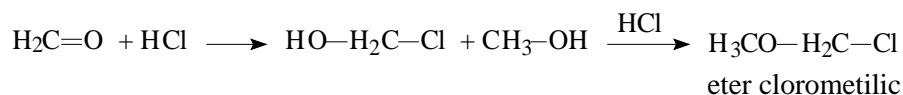
semicetal

acetal

d. Adiția de hidracizi

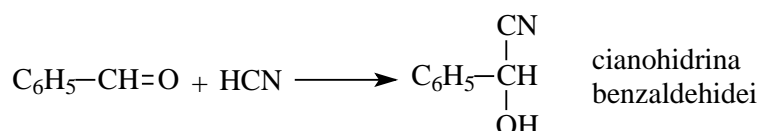
Cu hidracizii (HCl, HBr) se formează *halohidrine* (clorhidrine, respectiv bromhidrine) greu de izolat. Acestea pot fi stabilizate dacă adiția are loc în prezența unui solvent (alcool), obținându-se eteri halogenați.

Astfel, prin saturarea cu acid clorhidric gazos, a unui amestec de formaldehidă cu un alcool, se obține eterul clorometilic:



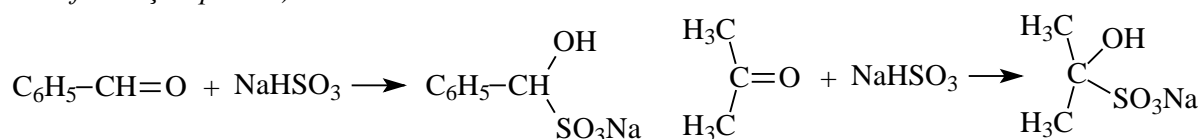
e. Adiția acidului cianhidric

În urma reacției dintre compușii carbonilici și acidul cianhidric se obțin *cianohidrine*:



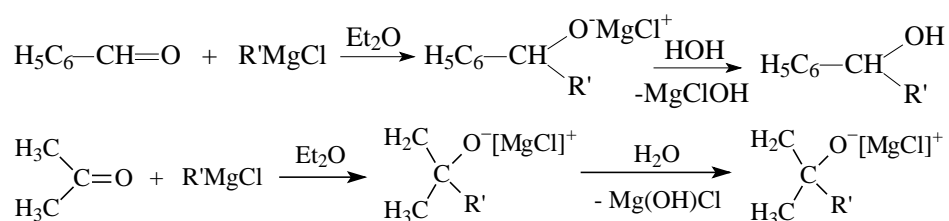
f. Combinații bisulfite

În soluții apoase bisulfitul de sodiu formează cu aldehydele și cetonele combinații bisulfite, solubile în apă, importante în separarea unui compus carbonilic dintr-un amestec de reacție (*reacție de identificare și separare*):



g. Adiții de compuși organomagnezieni

Compușii organomagnezieni se adăunează la grupa carbonil, dând alcooli secundari și respectiv terțiari:

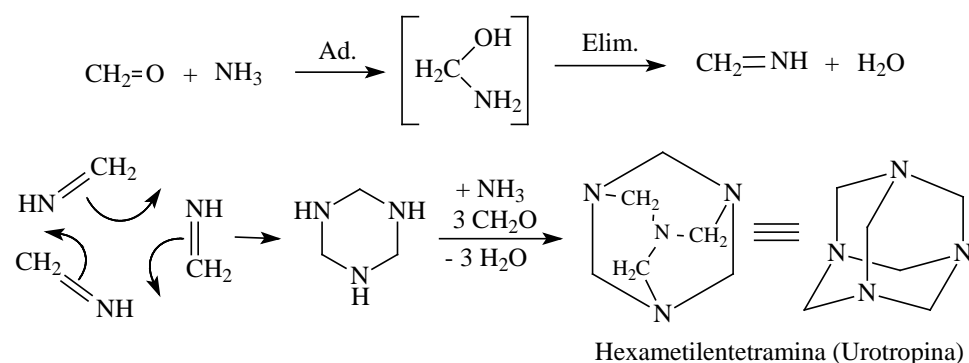


3.2. Compuși obținuți în urma adițiilor nucleofile, prin reacții de adiție-eliminare

a. Adiția nucleofilă a amoniacului și a derivaților săi

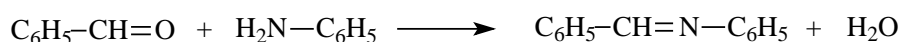
a.1. Cu amoniac aldehydele și cetonele condensează și dau *aldimine* și *cetimine*. Acestea sunt instabile ca atare, dând reacții de polimerizare.

Așa se explică formarea hexametilentetraminei (*urotropinei*):

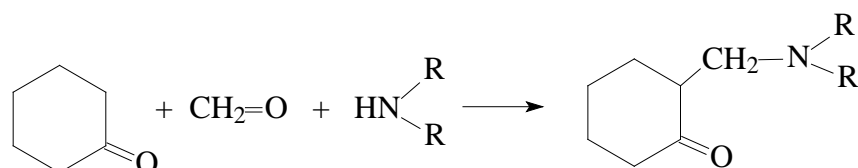
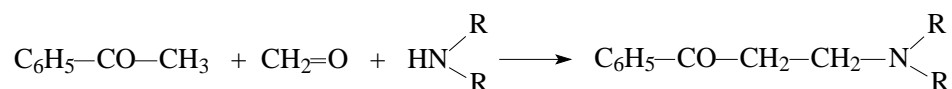


a.2. Cu aminele compușii carbonilici formează *baze Schiff*

În urma reacției cu aminele aromatice, aldehydele și cetonele formează *azometine* (*baze Schiff*):

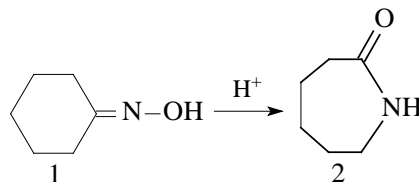


a.3. *Reacția Mannich* este reacția formaldehidei cu amine secundare și cetone având *grupe metilen active*, cu formarea unei noi legături C-C:

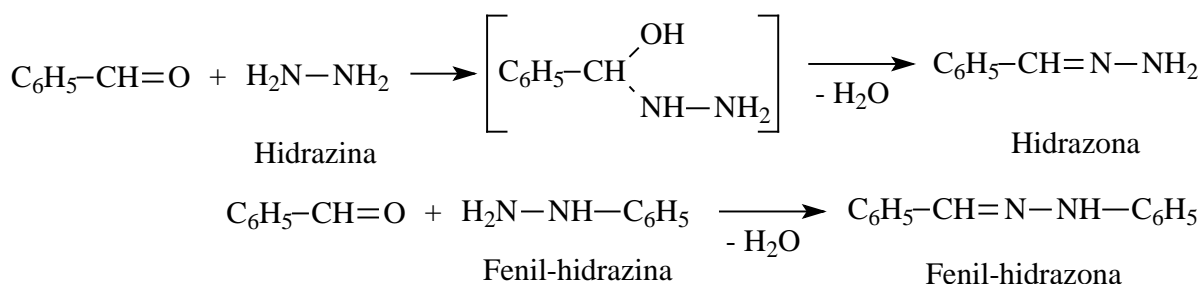




TA.7.30. Hidroxilamina dă reacții cu derivații carbonilici la fel ca hidrazina, prin reacții de adiție-eliminare, ducând la compuși numiți *oxime*. Ciclohexanonoxima (1) este un astfel de compus, precursor al ϵ -caprolactamei (2) (amida ciclică utilizată la obținerea fibrei *capron*). Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice de obținere a compusului 1.



a.4. Cu hidrazina și fenilhidrazina compușii carbonilici formează hidrazone, respectiv fenilhidrazone. Acestea din urmă sunt compuși frumos cristalizați, utilizați la caracterizarea compușilor carbonilici din care se obțin:

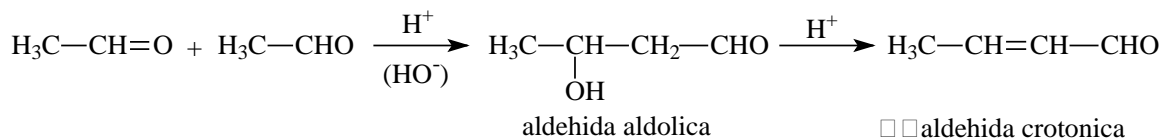


b. Reacții de adiție nucleofilă a compușilor cu metilen activ

Gruparea CH, CH₂ sau CH₃ aflată în poziția α față de gruparea carbonilică sau față de orice altă grupare funcțională cu caracter atrăgător de electroni (efect inductiv $-I$) se numește grupare *metilen activ* (*componentă metilenică* în reacție). În mediu acid sau bazic ea va genera un agent nucleofil – un enol sau respectiv un ion enolat. Acesta va participa la reacții de adiție nucleofilă cu orice substrat de tip $>\text{C}=\text{X}$. În cazul adiției la o grupă carbonilică aceasta se numește *componentă carbonilică*. În urma reacțiilor se formează noi legături C-C.

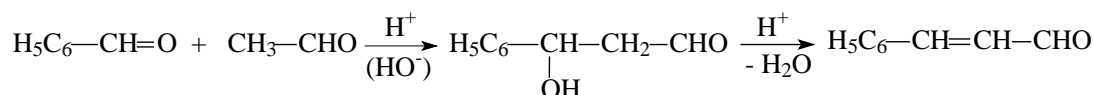
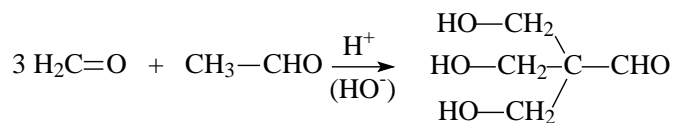
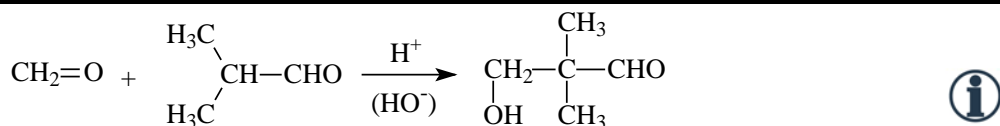
b.1. Reacția aldehydelor între ele

Reacțiile au loc în cataliză acidă sau bazică printr-un mecanism de adiție-eliminare, produsul reacției de adiție fiind un compus stabil (aldol - *reacție de aldolizare*). În urma reacției de eliminare (*reacție de crotonizare*) se obține un compus carbonilic nesaturat (aldehidă crotonică).



Derivații carbonilici care nu conțin grupare metilenică nu vor putea, evident, funcționa drept grupare metilenică.

Formaldehida, primul termen al seriei alifatice și *benzaldehida*, se încadrează în această categorie.



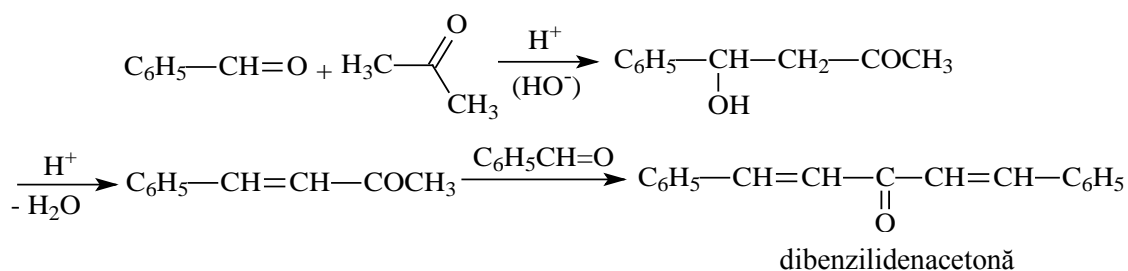
Aldehidă cinamică

b.2. Reacția aldehydelor cu cetone

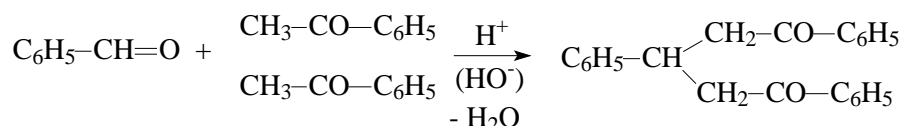
În reacțiile *mixte* aldehydele, fiind mai reactive, reprezintă de regulă *componenta carbonilică*, iar cetonele *componenta metilenică*, reacțiile fiind catalizate de acizi sau baze. Metoda nu este însă de mare importanță practică pentru că se obțin amestecuri de compuși de condensare:

aldehidă + aldehidă, cetonă + cetonă și condensare mixtă

Metoda se aplică însă în cazul aldehydelor fără grupă metilenică:

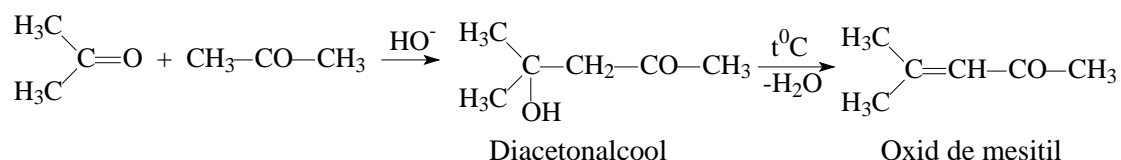


Se cunosc reacții de tip trimolecular în care o moleculă de aldehidă (*componentă carbonilică*), reacționează simultan cu două molecule de cetonă (*componentă metilenică*):

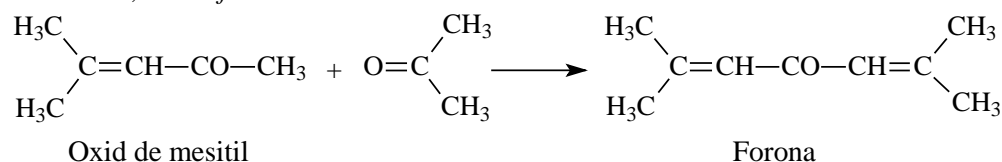


b.3. Reacția cetonelor cu cetone

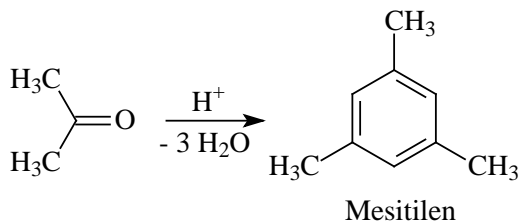
În prezența catalizatorilor bazici, la rece, acetona dă un produs de adiție nucleofilă de tip aldolic (*diacetonalcoolul*), care, prin încălzire, elimină apa și dă *oxidul de mesitol*:



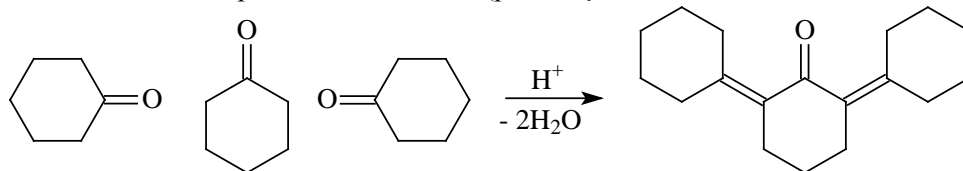
Oxidul de mesitol poate juca rol de componentă metilenică în reacția cu o nouă moleculă de acetona, obținându-se un compus cetonc cu dublă nesaturare, numit *forona*.



În mediu acid acetona formează mesitilen.

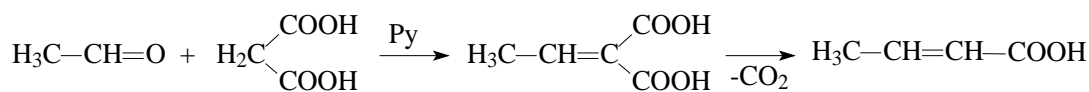


Cetonele ciclice (ciclopentanona, ciclohexanona) reacționează între ele după schema crotonică (prin adiție-eliminare):

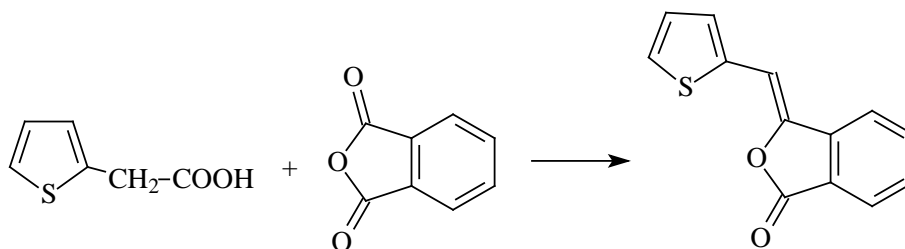


b.4. Reacții cu acizii organici și cu derivații lor

Aldehidele alifatiche reacționează în prezență de amine secundare și terțiare, în condiții blânde, cu acid malonic obținându-se acizi carboxilici nesaturați (reacție Knoevenagel):



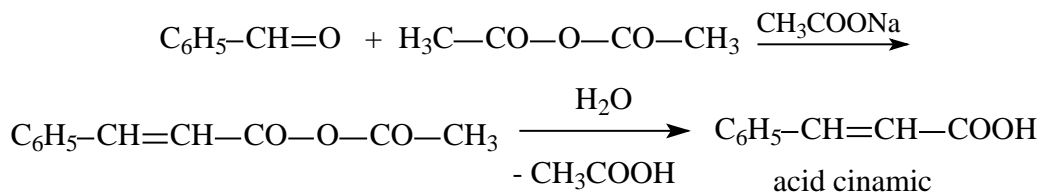
Reacția poate avea loc și cu ester malonic sau cu anhidridă ftalică.



3-(2-tienil-metilen)ftalida

În aceleași condiții, cetonele reacționează cu randamente mici, iar unele nu reacționează deloc.

Benzaldehida dă cu anhidrida acetică, în prezență de acetat de sodiu, un produs de condensare crotonic care, prin hidroliza conduce la un acid nesaturat - acidul cinamic (reacția Perkin) (vezi mecanismul cap.7.6).

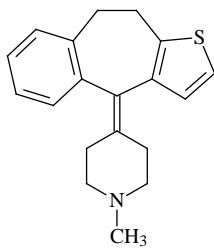


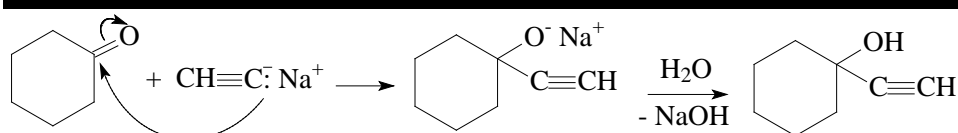
b.5. Reacții cu hidrocarburi

Alchinele, alchenele și hidrocarburi aromatice dau reacții de adiție nucleofilă la compușii carbonilici, în condiții diferite:

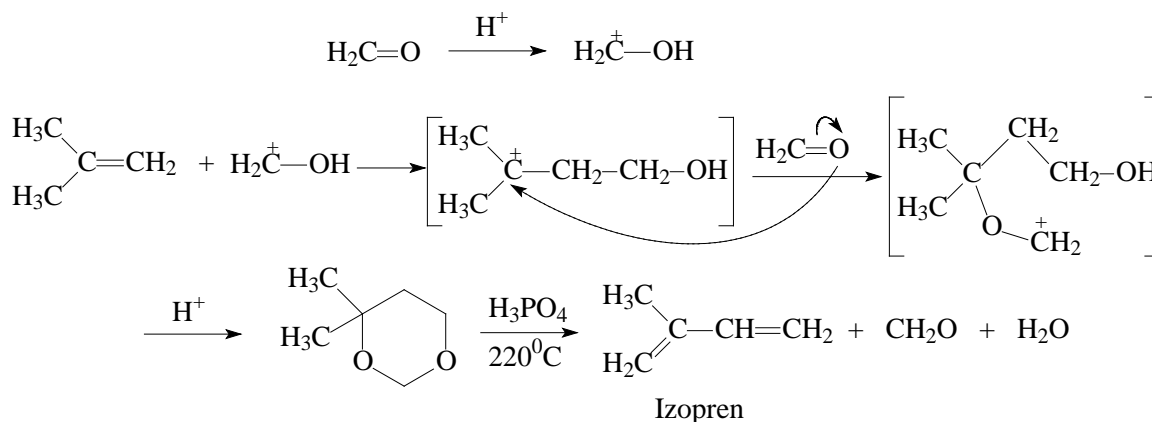
Alchinele formează în mediu bazic alcoolii acetilenici (reacția Favorski):

3-(2-tienil-metilen)ftalida este intermediar în sinteza medicamentului antimigrenos **Pizotifen**

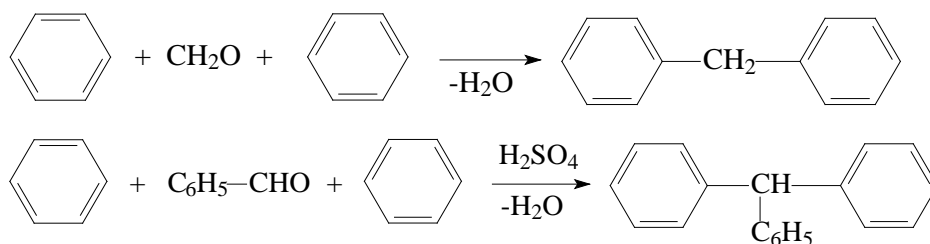




Prin reacție *Prins* se obține izopren din izobutena și formaldehida, în mediu acid.

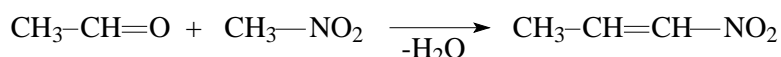


Benzenul reacționează cu aldehidele în mediu acid (acid sulfuric de tărie medie) formând compuși difenil și trifenilmetanici:



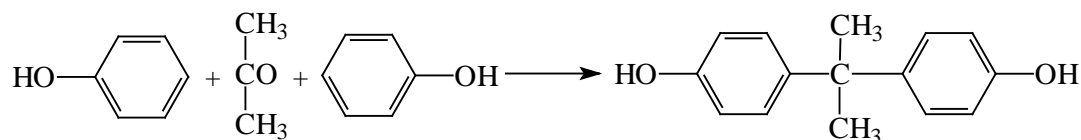
b.6. Reacția cu nitroderivați

Nitrometanul conține gruparea NO_2 puternic atrăgătoare de electroni (efect inductiv $-I$ puternic) ceea ce face ca gruparea metilenică din poziția α conferă caracter de grupă metilenică.



b.7. Reacții cu fenoli

Aldehidele și cetonele se reacționează foarte ușor cu fenolii în mediu acid sau bazic. Astfel, din fenol și acetona se obține *bis-fenolul*:



Reacția fenolilor cu formaldehida are întinse aplicații industriale. Se pot obține rășini liniare (*novolacuri*) și rășini tridimensionale (*bachelite*) (vezi capitolul 7.2.1.)



TA 7.31. Și grupa metil din acidul 4-nitrotoluen-2-sulfonic este grupare metilenică activată. Explicați!

7.6. Acizi carboxilici



Definiție

Acizii carboxilici sunt substanțe organice care au în structura lor radical alchil sau aril legat de o grupare carboxil: -COOH.

Nomenclatură

Denumirea unui acid carboxilic se realizează prin adăugarea sufixului *oic* la numele hidrocarbunii cu același număr de atomi de carbon. Pe lângă această nomenclatură, pentru foarte mulți acizi carboxilici s-au păstrat denumirile tradiționale cum ar fi: **acid formic**, **acid acetic**, **acid benzoic**, **acid ftalic**, **acid acrilic**, **acid cinamic** etc.

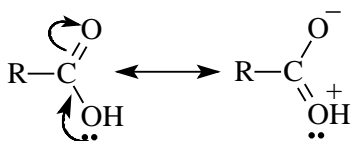
Câteva exemple sunt prezentate după cum urmează:

H-COOH Acid metanoic (acid formic)	CH ₃ -COOH Acid etanoic (acid acetic)	CH ₃ -CH ₂ -COOH Acid propanoic
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH Acid butanoic		C ₆ H ₅ -CH ₂ -COOH Acid feniletanoic (acid fenilacetic)
C ₆ H ₅ -COOH Acid benzoic	CH ₂ =CH-COOH Acid propenoic Acid acrilic	C ₆ H ₅ -CH=CH-COOH Acid β-fenilacetic (acid cinamic)

Clasificarea acizilor carboxilici

Acizii carboxilici se pot clasifica în funcție de:

- numărul de grupări carboxil din moleculă (acizi monocarboxilici, acizi di- și policarboxilici)
- hibridizarea atomului de carbon de care se leagă gruparea carboxil (acizi saturați și acizi nesaturați)
- natura restului hidrocarbonat (acizi carboxilici alifatici și aromatici).



Caracterul acid al acizilor carboxilici se datorează grupei carboxil, capabilă să cedeze un proton unor baze (HO⁻, H₂O, etc.). Toți acizii carboxilici se caracterizează prin constanta lor de aciditate K_a evaluată în urma schimbului protolitic al acidului cu apa.

În continuare sunt redate constante de aciditate (termodinamice) ale unor acizi carboxilici:

Acidul carboxilic	Formula chimică	$K_a \cdot 10^5$
Acid formic	HCOOH	17,72
Acid acetic	CH ₃ -COOH	1,75
Acid propionic	CH ₃ -CH ₂ -COOH	1,33
Acid <i>n</i> -butanoic (<i>butiric</i>)	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	1,50
Acid <i>n</i> -pentanoic (<i>valerianic</i>)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	1,38
Acid <i>n</i> -hexanoic (<i>capronic</i>)	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	1,32
Acid <i>n</i> -heptanoic (<i>oenantic</i>)	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	1,28
Acid <i>n</i> -octanoic (<i>caprilic</i>)	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	1,27
Acid benzoic	C ₆ H ₅ -COOH	6,30

Efectul atrăgător de electroni al grupei carbonil explică caracterul acid al grupei carboxil. În structura limită se observă că protonul este respins de sarcina pozitivă fixată la atomul de oxigen al grupei hidroxil.



Metode de obținere

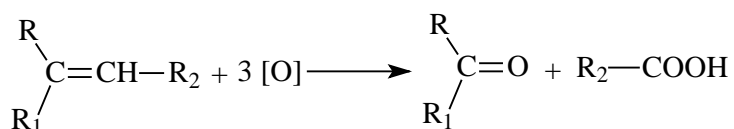
1. Metodele oxidative reprezintă una dintre alternativele cele mai importante de prepararea acizilor carboxilici. Acestea sunt de asemenea unele dintre metodele preferate la nivel industrial.

Oxidarea hidrocarburilor

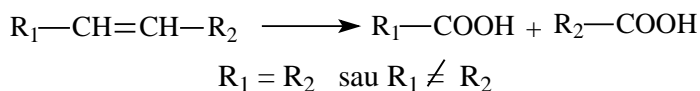
Prin oxidarea cu aer a parafinei topite la 80-120°C se obțin amestecuri de acizi carboxilici care servesc la fabricarea săpunurilor (vezi și capitolul 9.1).

Oxidarea alchenelor cu agenți oxidanți energici cum sunt K₂Cr₂O₇, KMnO₄ concentrat etc., conduce, în funcție de structura alchenei supusă oxidării, la amestecuri de:

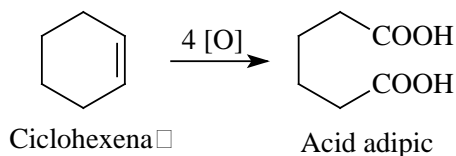
- acizi și cetone:



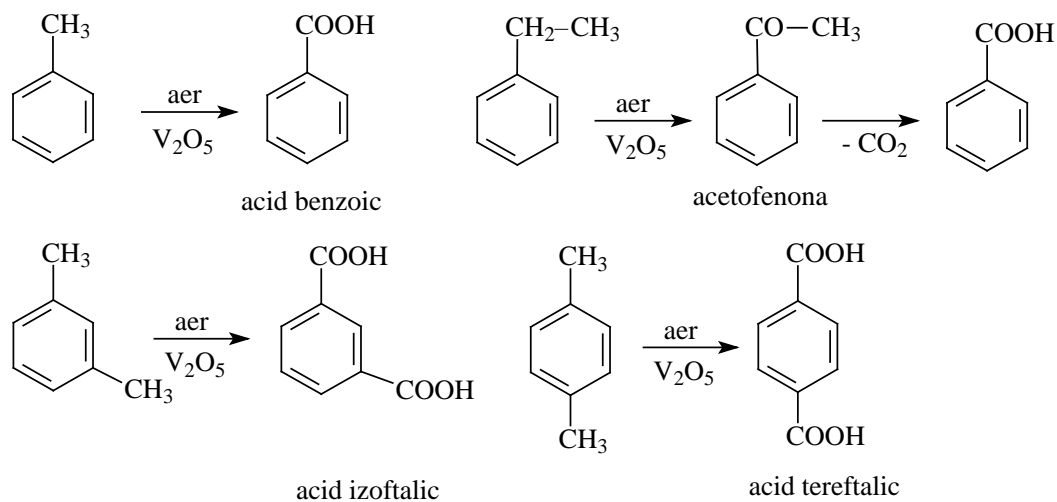
- acizi:



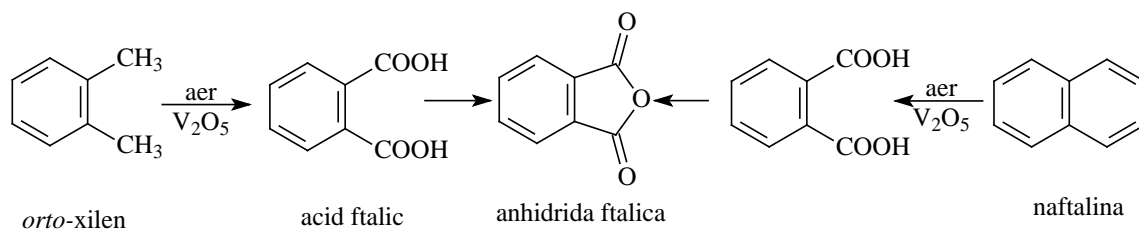
- acizi dicarboxilici, dacă alchena are structură ciclică:



- acizii carboxilici din seria aromatică se obțin prin oxidarea hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală. Agentul de oxidare este aerul în prezența unui catalizator de pentaoxid de vanadiu (V₂O₅):



Acidul ftalic sub formă de anhidridă ftalică se poate obține prin oxidarea directă a orto-xilenului sau a naftalinei, în condiții asemănătoare.



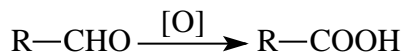
Oxidarea alcoolilor primari

Oxidarea alcoolilor primari la acizi carboxilici se realizează cu permanganat de potasiu sau bicromat de potasiu în mediu acid:

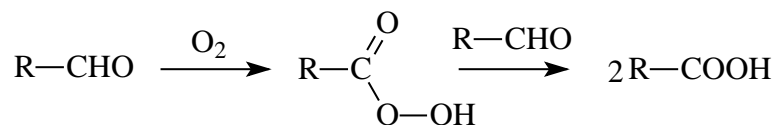


Oxidarea aldehydelor

Oxidarea aldehydelor la acizi are loc cu agenți oxidanți în mediu bazic sau acid. Agenții oxidanți sunt: $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$, reactiv Tollens, reactiv Fehling, $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$:

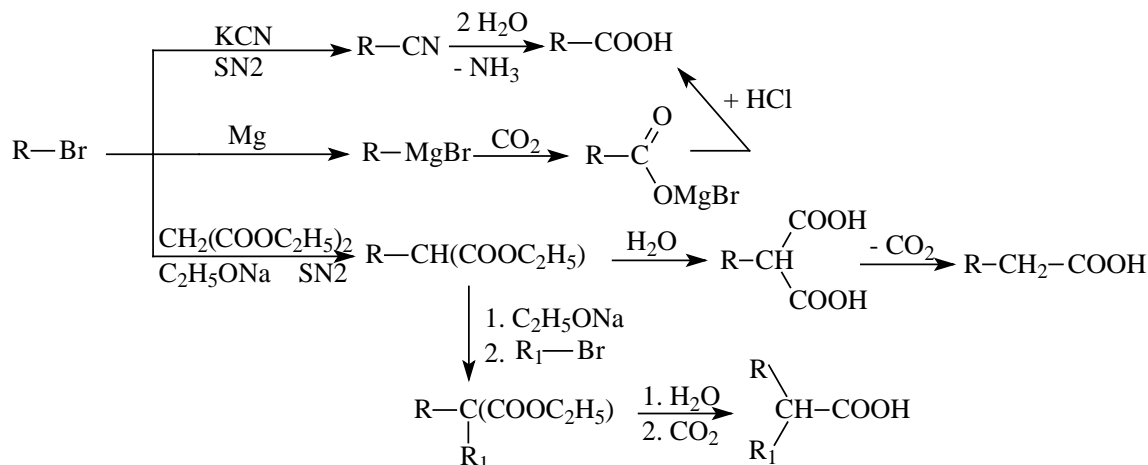


dar și cu aer în prezența luminii (*auto-oxidare*):



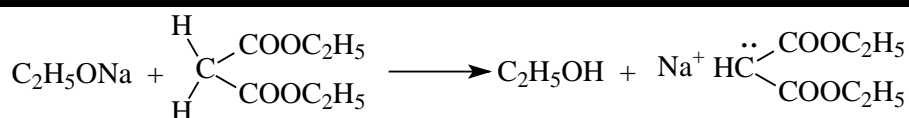
2. Metode pornind de la derivați halogenați

Se pot obține acizi carboxilici pornind de la derivați halogenați printr-una din căile prezentate în schema de mai jos:



În prima variantă se folosesc cianuri alcaline care, prin reacție cu derivații halogenați, conduc la nitrili prin hidroliza cărora se formează acizi carboxilici. Se pot obține de asemenea derivați organo-magnezieni care, prin tratare cu bioxid de carbon și apoi acidulare, conduc la acizi carboxilici. În ambele cazuri acizii carboxilici conțin cu un atom de carbon mai mult decât derivatul halogenat de la care s-a pornit.

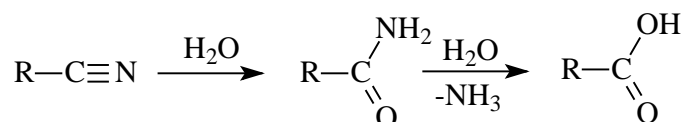
În varianta cu ester malonic, etoxidul de sodiu extrage un proton de la esterul malonic, generând un nucleofil bun: *esterul malonic sodat*.



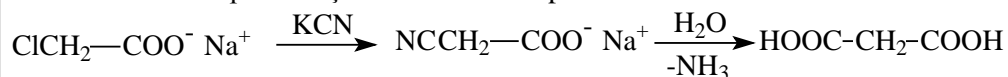
După reacția cu derivatul halogenat, esterul obținut se hidrolizează și se decarboxiliează la încălzire ușoară sau, printr-o nouă reacție cu sodiu, formează un nou compus sodat, care poate reacționa cu un nou derivat halogenat, pentru ca prin hidroliză și decarboxilare să se formeze un acid carboxilic disubstituit la atomul de carbon din poziția α față de grupa carboxil.

3. Hidroliza nitrililor

Hidroliza nitrililor conduce la acizi carboxilici, intermediar formându-se amide:



P.R. 7.30. Cum se poate obține **acid malonic** pornind de la acid cloroacetic? Rezolvare:

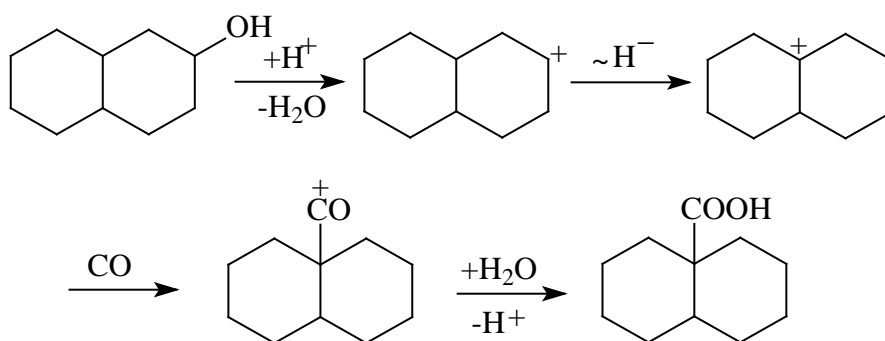


4. Metoda carbonilării

Oxidul de carbon se adăunează la alchene în prezența apei și a carbonilului de nichel, la temperaturi de 200-300°C și presiuni de 150 at (metoda *W. Reppe*):



O metodă preparativă de obținere de acizi carboxilici terțiari este tratarea cu acid sulfuric concentrat și acid formic a alchenelor sau alcoolilor terțiari, capabili de a forma carbocazioni stabili (*H. Koch*, 1957):



Metode industriale

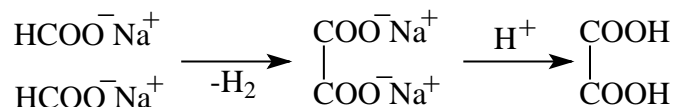
Acidul formic se obține industrial prin reacția dintre oxidul de carbon și hidroxid de sodiu, la 200°C și 15 at.





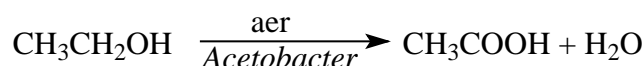
Reacția de carbonilare de mai sus poate fi extinsă la obținerea **formiatului de etil**. Pentru aceasta se combină oxidul de carbon cu etanol în prezența unor cantități catalitice de etoxid de sodiu la temperatură și presiune înaltă.

Acidul oxalic se obține prin încălzirea rapidă a formiatului de sodiu la 420°C când se produce o descompunere violentă, cu degajare de hidrogen și formarea oxalatului de sodiu:

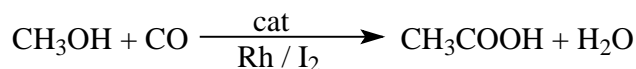


Acidul oxalic are proprietăți reducătoare. El este oxidat cantitativ de permanganat de potasiu în soluție acidă. Pe această reacție se bazează utilizarea acidului oxalic drept etalon în oxidometrie, iar în viața de zi cu zi la eliminarea petelor uscate de sânge.

Acidul acetic se obține prin oxidarea cu aer a acetaldehidei în prezență de acetat de mangan. Acidul acetic alimentar (oțetul) se obține prin fermentația acetică a alcoolului etilic în prezența unei bacterii, *Acetobacter*:



Modern, acidul acetic se obține prin carbonilarea metanolului în prezență de catalizator de rodiu:



Proprietăți fizice

Stare de agregare. Termenii inferiori ai acizilor carboxilici alifatici sunt lichizi la temperatură obișnuită, iar cei superiori (de la C₁₀ în sus) sunt solizi. Termenii cu număr par de atomi de carbon în moleculă (acizii monocarboxilici din grăsimi) se topesc la temperaturi mai înalte decât omologii imediat superiori și inferiori cu număr impar. Acizii carboxilici aromatici sunt solizi la temperatura camerei.

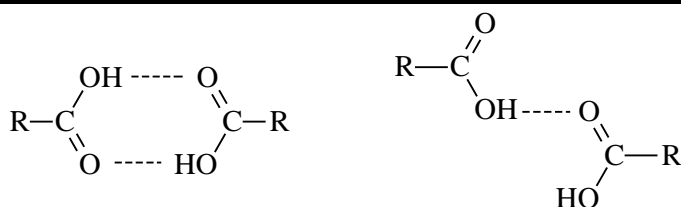
Solubilitate. Termenii inferiori (formic, acetic și propionic) se amestecă în orice proporție cu apa curată. Termenii superiori devin cu atât mai insolubili în apă cu cât lanțul hidrocarbonat este mai lung. Acizii carboxilici cu număr mare de atomi de carbon se dizolvă în solvenți organici obișnuiți (de ex.: eter, benzen).

Miros. Acizii formic și acetic au un miros înțepător și acru, cei mijlocii un miros intens neplăcut, iar termenii superiori și acizii aromatici sunt inodori.

Structura cristalelor acizilor grași a fost studiată prin spectre de raze X pentru prima dată de către A. Muller și S.H. Piper (1938). Moleculele au o structură în zig-zag, asemănătoare cu cea a alcanilor. Moleculele sunt așezate în cristal cu grupările carboxil “cap la cap”.

Temperaturi de fierbere/topire. Acizii alifatici cu catena ramificată fierb la temperaturi mai joase decât izomerii lor cu catenă normală. Termenii superiori nu pot fi distilați decât în vid deoarece la presiune normală se descompun.

Punctele de fierbere și de topire, anormal de ridicate ale acizilor carboxilici, dovedesc că moleculele lor sunt asociate. Spre deosebire de alcooli și fenoli, la acizii carboxilici sunt favorizați dimerii:



Structura specială a grupei carboxil permite legarea a două molecule prin două legături de hidrogen.

În *spectrul infraroșu* (IR) frecvența de alungire a grupei hidroxil este mult deplasată de la 3600 cm^{-1} , la monomeri, spre frecvențe mai joase ($2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) la dimeri.

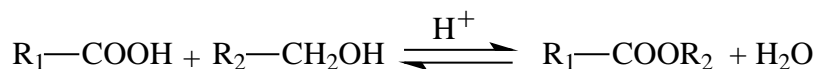
Proprietăți chimice

Caracterul acid al acizilor carboxilici este dovedit de reacțiile lor cu hidroxid de sodiu, bicarbonat de sodiu, carbonat de sodiu, cianuri alcaline, fenoxizi, amoniac, hidrosulfură de sodiu, etc.:

Acizii carboxilici și sărurile lor se utilizează la obținerea derivaților funcționali ai acestora: cloruri acide, esteri, anhidride, amide, nitrili.

Reacția de esterificare

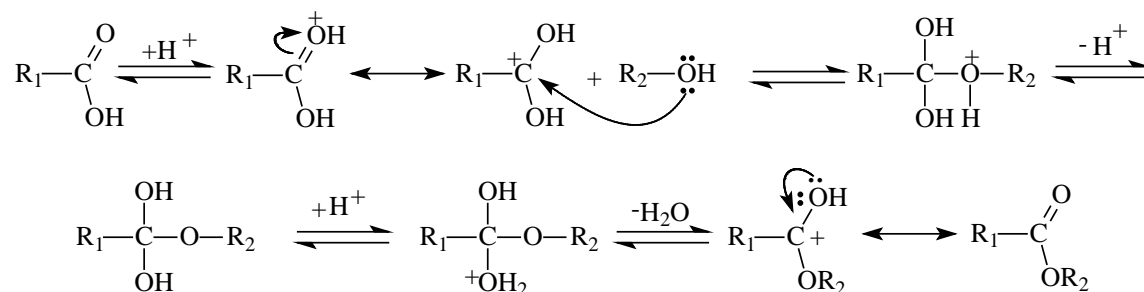
Acizii carboxilici reacționează cu alcoolii pentru a forma esteri, prin reacție de *esterificare directă*. Reacția de esterificare este catalizată de un acid, ca de exemplu acid sulfuric, acid clorhidric gazos sau acid *para*-toluensulfonic. Reacția de esterificare este *reversibilă*, echilibrul putând fi deplasat spre formarea esterului prin eliminarea continuă a apei din sistem - prin distilare azeotropă cu benzen sau toluen:



Constanta de echilibru pentru reacția generală de esterificare, de mai sus, va avea următoarea expresie:

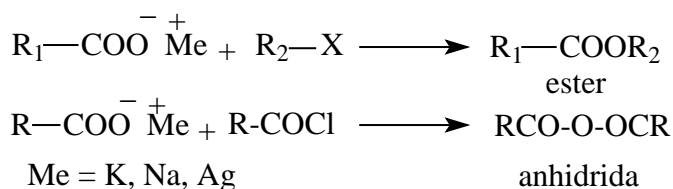
$$K = \frac{[R_1\text{---COOR}_2] [H_2O]}{[R_1\text{---COOH}] [R_2OH]}$$

Mecanismul reacției de esterificare presupune o serie de echilibre acido - bazice și eliminarea unei molecule de apă. Prin utilizarea izotopului O^{18} s-a demonstrat că, de cele mai multe ori în reacția de esterificare, are loc ruperea ale legăturii acil - oxigen și nu a legăturii alchil - oxigen:



De remarcat că, dacă parcurgem schema de mai sus de la dreapta la stânga, vedem pașii reacției de hidroliză a esterilor în mediu acid.

Ionii carboxil, din sărurile acizilor carboxilici cu metalele, sunt agenți nucleofili și reacționează cu derivații halogenați și cu clorurile acide, formând esteri și respectiv anhidride:



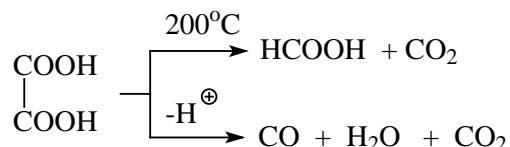
Acizi dicarboxilici saturați

Primul termen al seriei acizilor dicarboxilici saturați este *acidul oxalic*. Următorii în această serie de la C₃ la C₁₀ au denumiri tradiționale: *malonic*, *succinic*, *glutaric*, *adipic*, *pimelic*, *suberic*, *acelaic* și *sebacic*. Metodele lor de sinteză se încadrează în cele prezentate la metodele generale de preparare ale acizilor carboxilici.

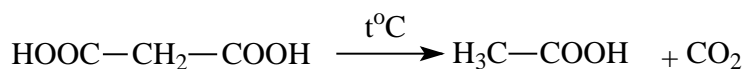
Pe lângă proprietățile chimice generale ale acizilor, acizii dicarboxilici au și unele *comportări chimice speciale*:

Descompunerea termică diferă de la un termen la altul.

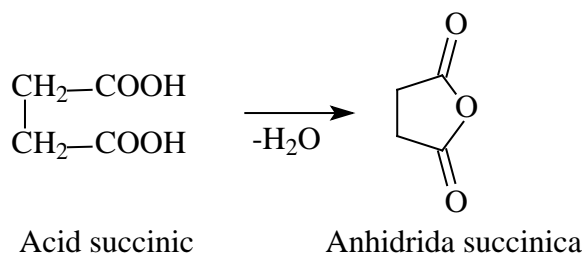
La 200°C *acidul oxalic* se descompune în acid formic și bioxid de carbon, iar în prezența acidului sulfuric se elimină oxid de carbon, bioxid de carbon și apă:



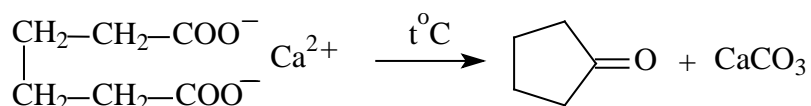
Acidul malonic se decarboxilează la încălzire formând acid acetic și bioxid de carbon:



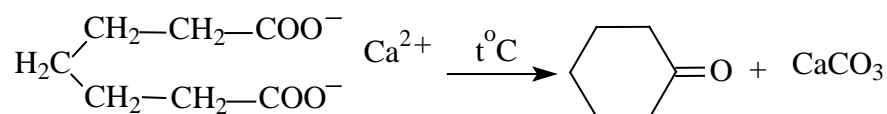
Acidul succinic elimină apă la încălzire și se transformă în anhidrida corespunzătoare:



Sărurile de calciu ale *acidului adipic* și *acidului pimelic* se descompun la distilare uscată formând ciclopentanonă, respectiv ciclohexanonă, alături de carbonat de calciu:



Sarea de calciu a acidului adipic Ciclopentanona



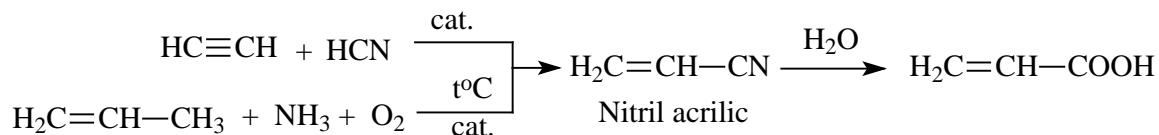
Sarea de calciu a acidului pimelic Ciclohexanona

Acizi carboxilici nesaturați

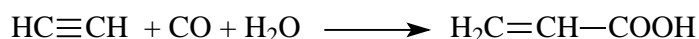
Acidul carboxilic nesaturat cu cea mai simplă structură este **acidul propenoic (acrilic)**.



O metodă industrială pentru fabricarea acidului acrilic este hidroliza acrilonitrilului, obținut fie din acetilenă și acid cianhidric, fie prin amonoxidarea propenei:



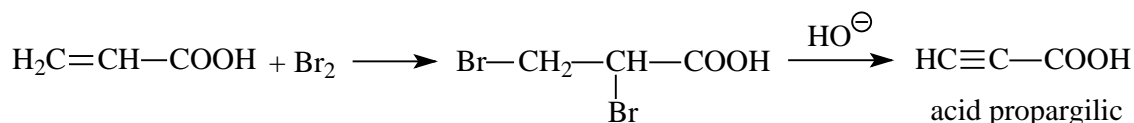
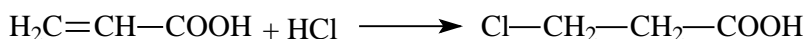
W. Reppe (1945) a propus o sinteză care se bazează pe reacția catalitică dintre acetilenă, oxid de carbon și apă (*sinteză oxo*):



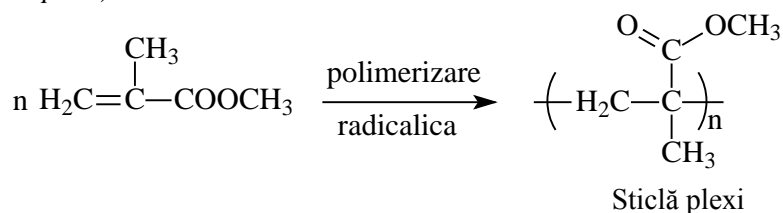
Acidul acrilic este miscibil cu apa în orice proporție. Atât acidul cât și derivații săi funcționali (esteri, amida, nitrilul) se polimerizează ușor, ca orice monomer vinilic.

Adiția de acid clorhidric are loc *anti-Markovnikov* datorită influenței grupei carboxil.

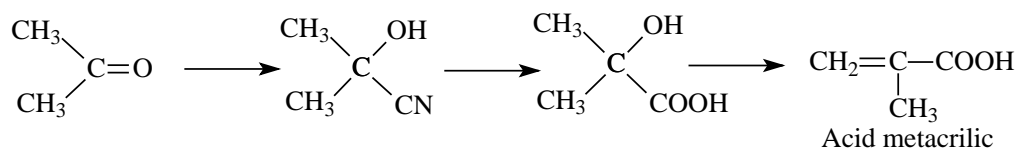
Prin adiția de brom, urmată de eliminare de acid bromhidric în mediu bazic, se obține **acid propargilic**.



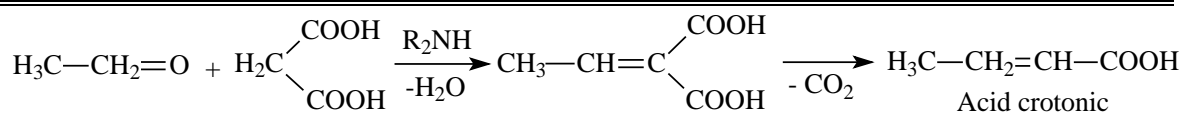
Acidul metacrilic dă, prin esterificare cu metanol și polimerizarea metacrilatului de metil, o masă transparentă care se poate prelucra ușor (*sticla plexi*).



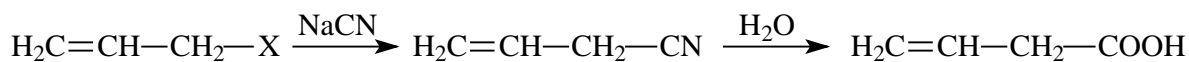
Metoda industrială constă în saponificarea cianhidrinei acetonei cu acid sulfuric concentrat. Concomitent are loc și eliminarea de apă, formându-se *acidul metacrilic*:



Prin condensarea aldehydelor sau cetonelor alifatice cu acid malonic, în prezența aminelor secundare sau terțiare, se formează acizi carboxilici α,β -nesaturați (*reacție Knoevenagel*). Din acetaldehidă și acid malonic se obține astfel **acidul crotonic**:

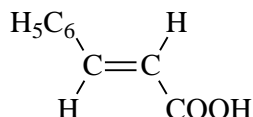


Acidul vinilacetic se obține în urma reacției halogenurilor de alil cu cianură de sodiu, urmată de saponificarea nitrilului obținut:

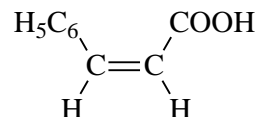


Acizii și bazele îl izomerizează ușor la acid crotonic.

Acidul β -fenilacrilic există sub forma a doi izomeri geometrici: **acidul cinamic** și **acidul alocinamic**



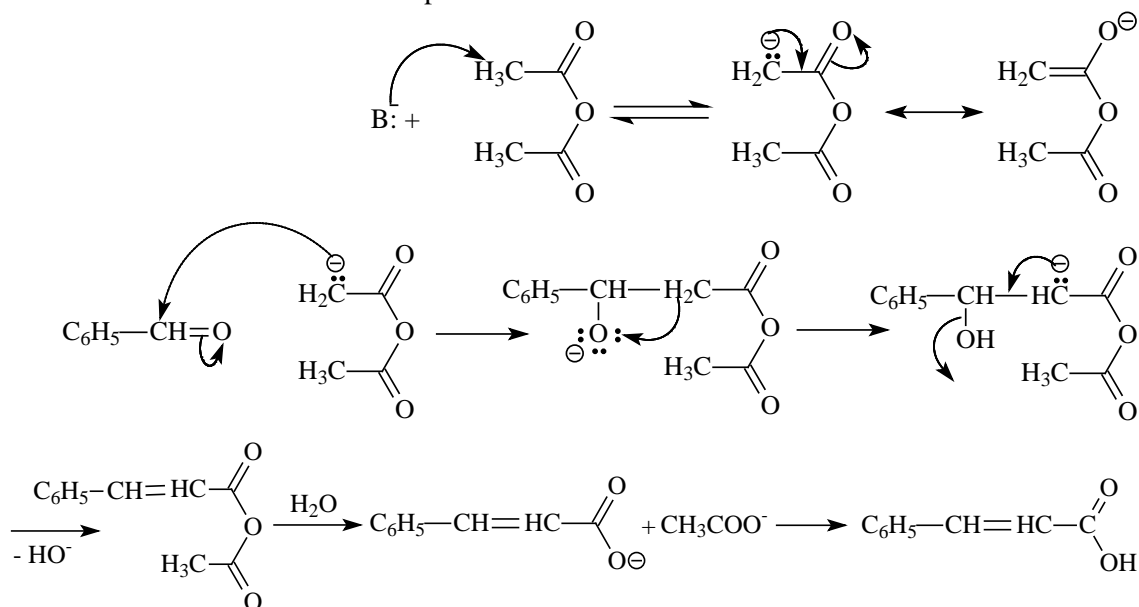
Acid cinamic



Acid alocinamic

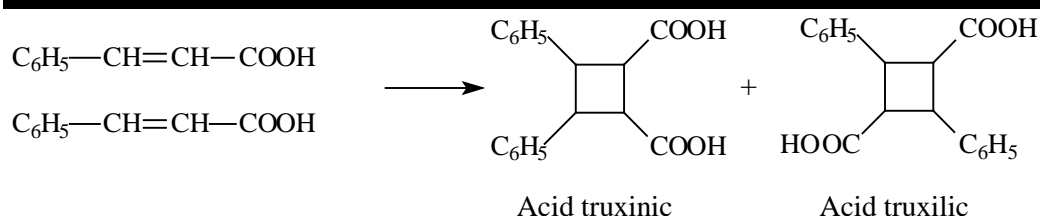
Acidul cinamic se găsește în uleiul de scorțișoară și sub formă de esteri în multe rășini și balsamuri. *Acidul alocinamic*, esterificat cu un alcaloid înrudit cu cocaina, se izolează din frunzele de coca.

Acidul cinamic se obține prin condensarea benzaldehidei cu anhidrida acetică în mediu slab bazic (acetat de sodiu anhidru sau carbonat de potasiu anhidru), la o temperatură ridicată (*reacție Perkin*). Etapele mecanismului reacției de condensare Perkin, o aditie nucleofilă, implică extragerea unui proton din molecula anhidridei acetice și atacul nucleofil asupra benzaldehidei:



Acidul cinamic rezultă sub forma sării de sodiu (sau potasiu); prin acidulare se pune în libertate acidul liber.

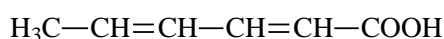
Acidul cinamic prezintă toate proprietățile acizilor carboxilici nesaturați. Sub acțiunea luminii, acidul cinamic suferă o cicloadiție [2+2], formându-se un amestec de **acizi truxinic** și **truxilic**, ambii izolați ca esteri cu alcaloizi din coca.



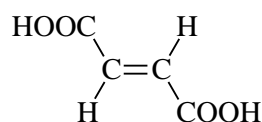
Acizi carboxilici nesaturați cu mai multe duble legături sunt acizi care se regăsesc în natură în fructe și legume, având rol important ca anioxidanți. Sintetic, se prepară din aldehide nesaturate și acid malonic în prezența piridinei (*reacție Knoevenagel*).



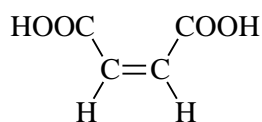
Un reprezentant al acestei clase este **acidul sorbic** care se găsește în fructele scorușului de munte, fiind utilizat drept conservant împotriva mucegaiurilor și drojdiilor în industria alimentară (la prepararea iaurturilor, a produselor lactate de fermentație, a produselor de cofetărie etc.):



Cei mai simpli acizi dicarboxilici nesaturați sunt **acizii fumaric și maleic**:

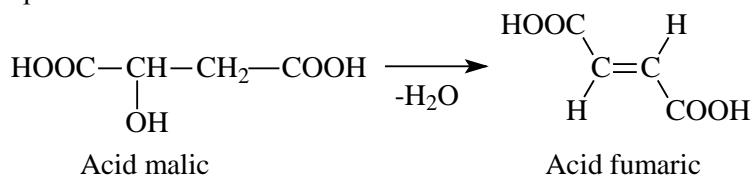


Acid fumaric



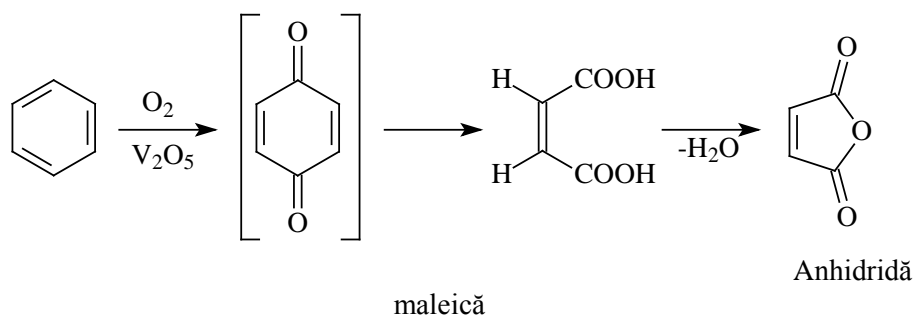
Acid maleic

Cea mai comodă metodă de preparare a *acidului fumaric* constă în izomerizarea acidului maleic sau a esterilor acestuia în prezență de hidracizi (vezi capitolul de izomerie), sau prin deshidratarea **acidului maleic** prin încălzire la 140-150°C.



Acidul malic a fost izolat din sucul de mere de către C.W.Scheele în 1785. El se regăsește în multe dintre fructele verzi.

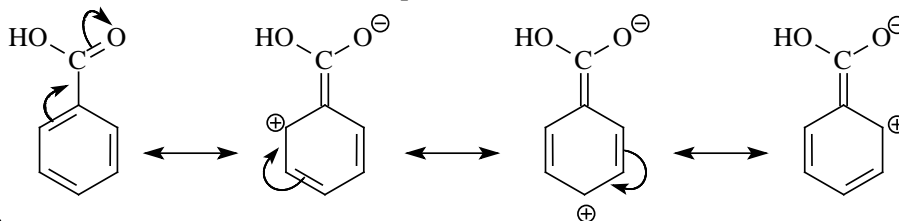
Acidul maleic se obține industrial, sub formă de anhidridă maleică, prin oxidarea benzenului în fază de vapori cu aer, utilizându-se drept catalizator pentaoxidul de vanadiu.



Acizi carboxilici aromatici

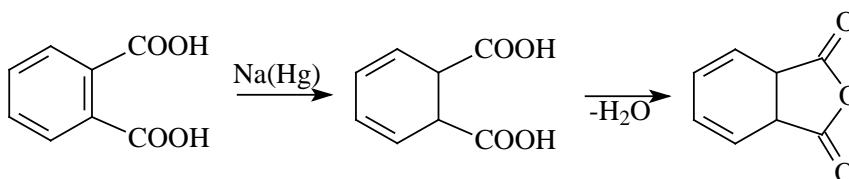
Gruparea carboxil este un substituent de ordinul II, orientând substituția electrofilă la nucleul aromatic (SEAr) în poziția *meta*. Faptul se explică printr-un fenomen de conjugare a electronilor π din nucleul

benzenic cu cei π din grupa carboxil, fapt care are drept consecință scăderea densității electronice pe nucleul aromatic:



TA 7.32. Producții de adiție ai bromului la acid maleic, respectiv acid fumaric sunt identici? Justificați scriind producții celor două reacții de adiție.

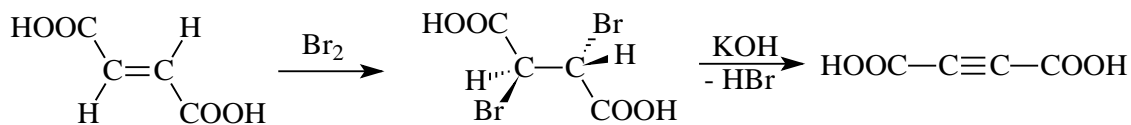
Acizii dicarboxilici aromatici se pot *reduce selectiv* cu amalgam de sodiu. Astfel, din acidul ftalic se obține, acidul ciclohexa-3.5-dien-1,2-dicarboxilic, care prin deshidratare cu anhidridă acetică la 110°C formează *anhidrida dihidroftalică*:



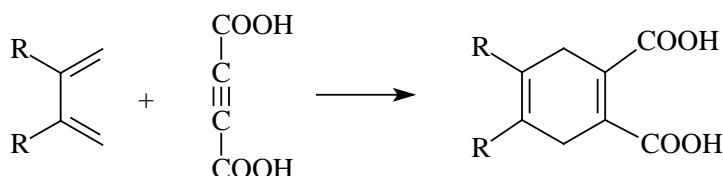
Prin *hidrogenare catalitică*, acizii carboxilici aromatici conduc la acizi cicloalcanocarboxilici.



Acizii carboxilici cu legătură triplă se obțin uzual din acizi nesaturați, prin adiție de brom la dubla legătură urmată de *bis-dehidrobromurare*. Din acidul fumaric se obține în acest fel **acidul acetilendicarboxilic**.



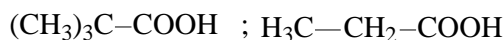
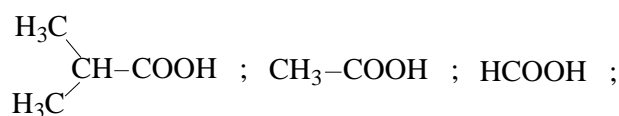
Acidul acetilendicarboxilic și esterul său metilic se utilizează în sinteze dien ca *filodiene* foarte reactive:



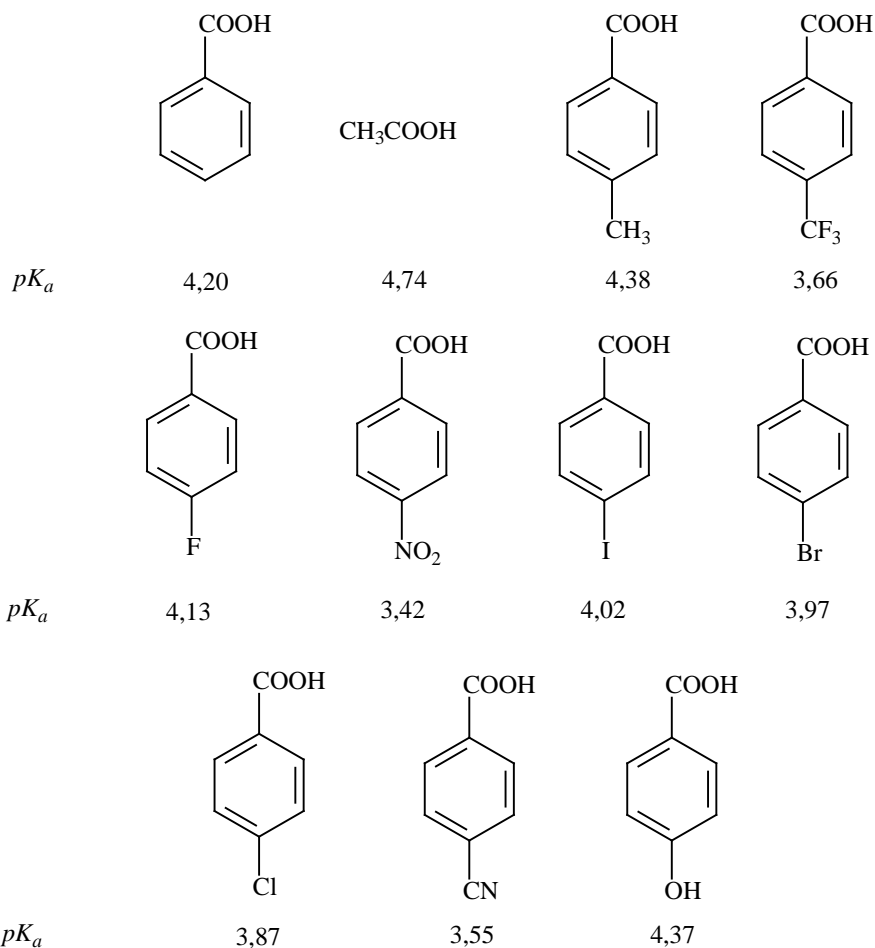
Structura antibioticului **micomicina** corespunde unui acid nesaturat cu 13 atomi de carbon și cu catena liniară, cu duble și triple legături.



T.A. 7.33. Comparați aciditatea următorilor compuși carboxilici așezându-i în ordinea creșterii caracterului acid și justificați afirmațiile făcute:



T.A. 7.34. Așezați următorii compuși carboxilici în ordinea creșterii acidității ținând cont de valorile constantelor lor de aciditate și explicați aceste valori (efectul prezenței substituenților în molecula acizilor respectivi):

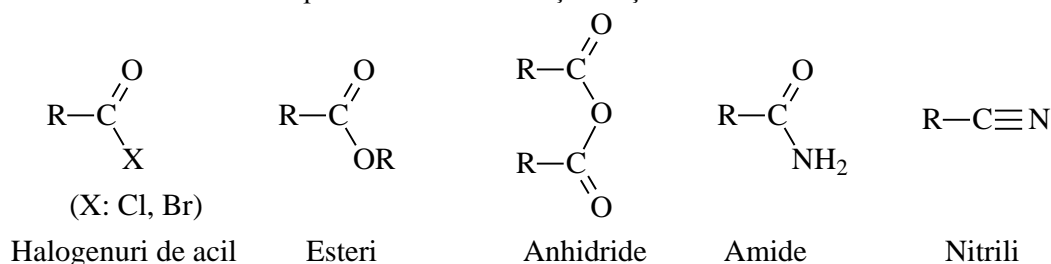


7.7. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici



Derivați funcționali ai acizilor carboxilici au proprietatea caracteristică de a genera prin hidroliză grupa carboxil.

Principalele clase de derivați funcționali ai acizilor carboxilici sunt:

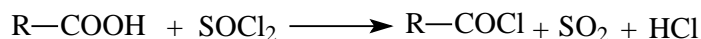
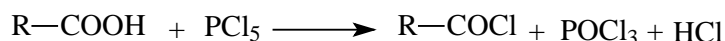


7.7.1. Halogenuri de acil

Metode de obținere

Cele mai utilizate halogenuri de acil sunt clorurile și bromurile.

Clorurile acide se obțin din acizi carboxilici tratați cu pentaclorură de fosfor sau cu clorură de tionil. Dimetilformamida catalizează reacția acizilor cu clorură de tionil (vezi capitolul amide).



Bromurile acide se obțin din acizi carboxilici și tribromură de fosfor.

Iodurile acide se prepară din cloruri acide prin schimb ionic cu iodurile metalelor alcalino-pământoase.

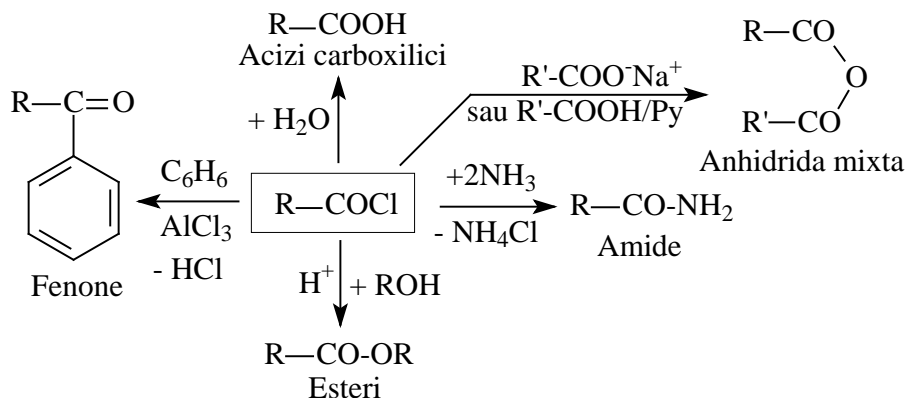
Florurile acide se obțin din anhidride și acid fluorhidric anhidru.

Proprietăți fizice

Halogenurile acizilor inferiori sunt lichide incolore, cu miros puternic înțepător și care fumează în contact cu aerul. Halogenurile acizilor superiori sunt substanțe solide. În apă halogenurile acide sunt insolubile și au densitate mai mare decât a acesteia. Clorura de acetyl reacționează violent cu apa, punând în libertate acid clorhidric și acid acetic.

Proprietăți chimice

Dintre toate halogenurile de acil întrebuițări practice au clorurile acide. În schema de reacții de mai jos, sunt prezentate principalele proprietăți chimice ale clorurilor acide:



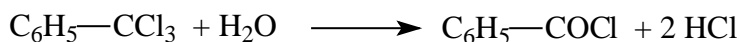
TA 7.35. Figurați mecanismul substituirii atomului de halogen de către grupa OR, în cazul formării esterilor. Hibridizarea atomului de carbon carbonilic se modifică în timpul reacției?

Reprezentanți mai importanți

Clorura de acetil este un lichid care se folosește pentru acetilarea aminelor, fenolilor sau în reacții de tip Friedel – Crafts.

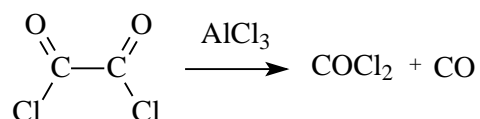


Clorura de benzoil se obține din feniltriclorometan prin hidroliză parțială în prezență de urme de acid sulfuric.



Clorura de benzoil se folosește pentru reacții de benzoilare a aminelor, alcoolilor și fenolilor.

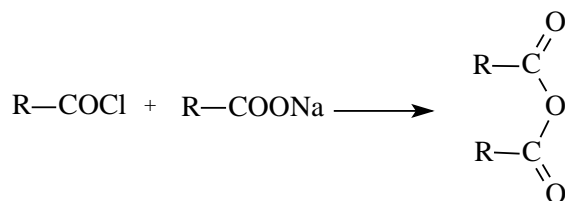
Clorura de oxalil este un lichid care se obține din acid oxalic anhidru și pentaclorură de fosfor. La încălzire sau în prezența clorurii de aluminiu se descompune în fosgen și oxid de carbon. Această comportare chimică conduce la utilizarea clorurii de oxalil în reacții Friedel Crafts pentru a evita lucrul direct cu fosgen (gaz foarte toxic):



7.7.2. Anhidridele acizilor carboxilici

Metode de obținere

Metoda generală prin care se obțin anhidridele acizilor carboxilici constă în reacția clorurilor acide cu sărurile acizilor:



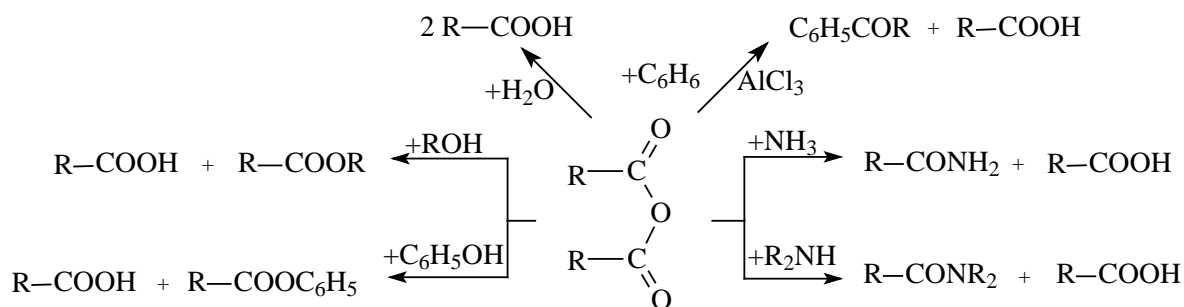
Anhidridele ciclice (anhidrida succinică, anhidrida maleică sau anhidrida ftalică) se prepară din acizii dicarboxilici respectivi prin eliminare de apă.

Anhidridele mixte se obțin prin tratarea acidului carboxilic cu cetene. De cele mai multe ori anhidridele mixte se disproporționează la încălzire.

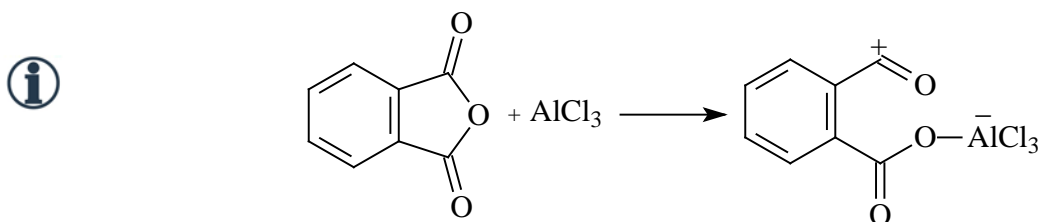
Proprietăți chimice

Anhidridele acizilor carboxilici reacționează cu apa, alcoolii, amoniac, aminele primare și secundare, cu fenoli și hidrocarburile aromatice.

Toate reacțiile de acilare sunt prezentate în schemă.

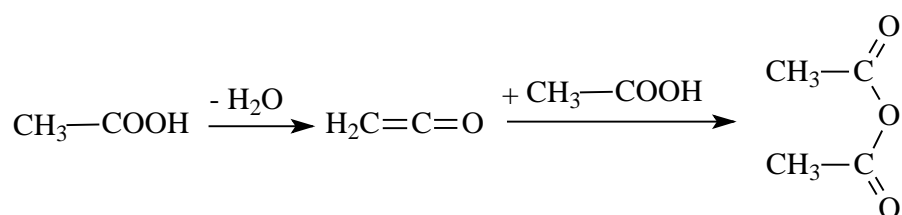


Reacția de acilare cu anhidride a compușilor aromatici are loc în prezența catalizatorilor de tip Lewis. Generarea reactantului electofil în cazul utilizării anhidridei ftalice și a clorurii de aluminiu este:



Reprezentanți mai importanți

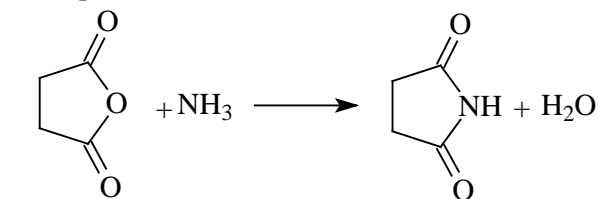
Anhidrida acetică se obține industrial din acid acetic prin intermediul cetenei. Cetena, după separarea de apă, se combină cu acidul acetic și formează anhidrida.



Anhidrida acetică este cel mai întrebuințat agent de acilare. Cele mai mari cantități se consumă la fabricarea acetatului de celuloză. Este utilizat și ca agent deshidratant pentru obținerea altor anhidride acide.

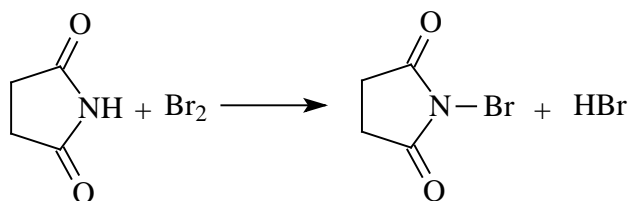
Anhidrida succinică este o substanță cristalizată cu p.t. 120°C care se prepară prin încălzirea acidului succinic cu anhidridă acetică sau clorură de acetyl.

Un derivat al acesteia, **N-bromsuccinimida** se utilizează ca reactiv de bromurare în poziție alilică sau benilică.

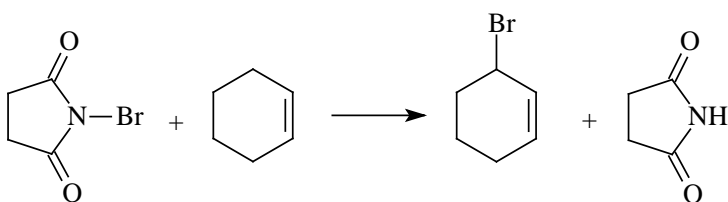


Anhidrida succinică


Succinimidă



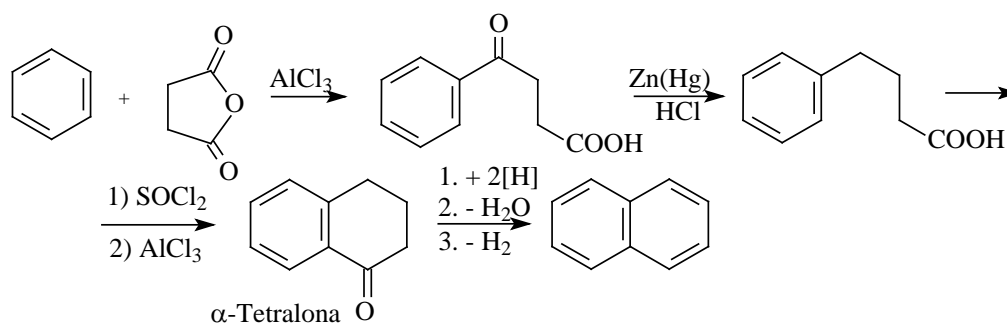
N-bromsuccinimidă



3-Bromociclohexenă


TA 7.36. Ce tip de mecanism prezintă bromurările făcute cu N-bromo-succinimida?

Prin acilarea benzenului cu anhidridă succinică, urmată de un șir de transformări asupra acidului γ -fenil- γ -cetobutiric se poate sintetiza naftalina:



Aceleași reacții aplicate la naftalină conduc la derivați ai fenantrenului.

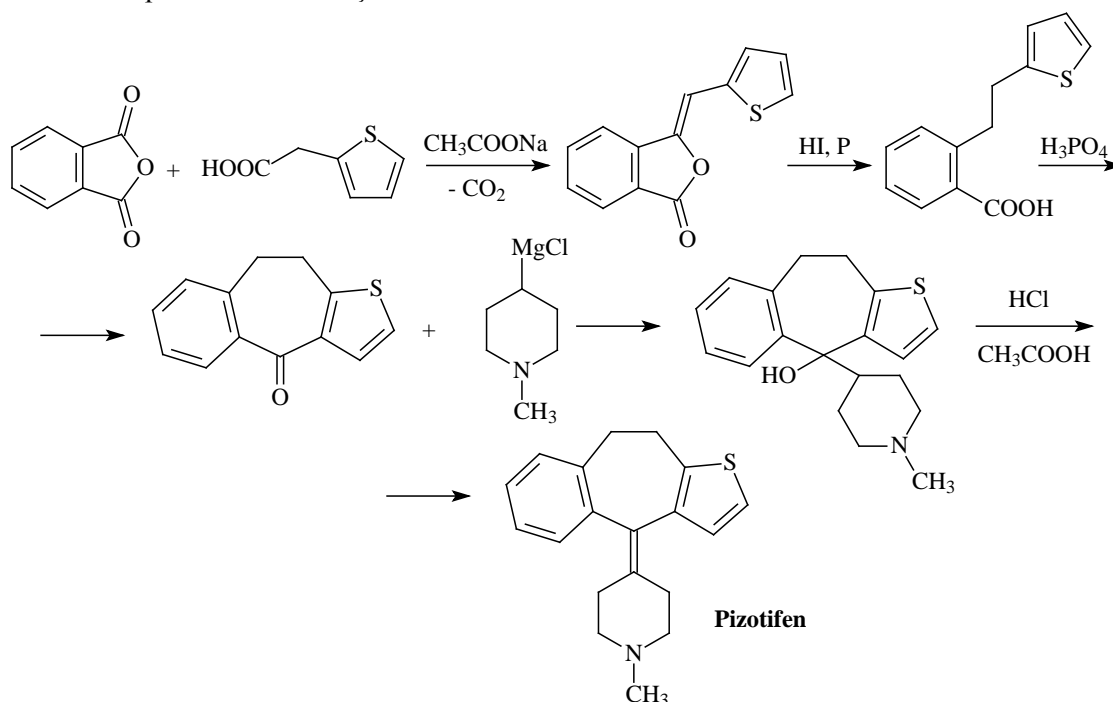
Anhidrida maleică se obține prin oxidarea catalitică a benzenului. Cele mai mari cantități se folosesc la fabricarea de rășini alchidice. În sinteza organică fină anhidrida maleică și derivații ei se utilizează deseori drept filodienă în sinteza dien.

Anhidrida ftalică se formează prin eliminarea apei la încălzirea acidului ftalic. Industrial anhidrida ftalică se obține prin oxidarea catalitică a *o*-xilenului sau a naftalinei.

Anhidrida ftalică este un produs de mare tonaj al industriei chimice organice cu foarte multe utilizări practice atât la scară industrială, cât și în laboratorul de sinteză organică. Antrachinona, fenolftaleina și fluoresceina sunt compuși la prepararea cărora se folosește anhidridă ftalică (vezi capitolul 9.4.).

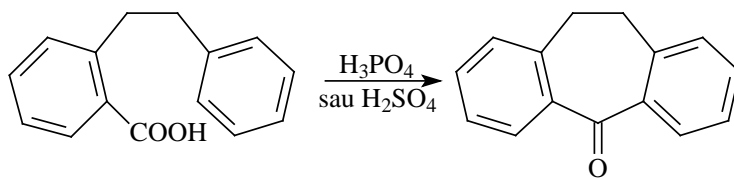
Grupa carbonil din anhidrida ftalică prezintă o reactivitate asemănătoare cu cele din aldehide și cetone (componentă carbonilică).

Medicamentul antimigrenos **Pizotifen** conține în molecula sa un sistem tricyclic benzo[4,5]ciclohepta[1,2-b]tienic. Sistemul tricyclic se sintetizează pornind de la reacția anhidridei ftalice cu acid 2-tienilacetic:



Tot un astfel de sistem tricyclic conține și un alt medicament **Ketotifen**, un antihistaminic foarte eficient.

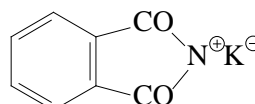
Derivați triciclici sunt și o serie întreagă de medicamente pentru sistemul nervos central (SNC), derivați de dibenzosuberona.



Dibenzosuberona



T.A. 7.37. Ftalimida de potasiu este un reactiv important folosit în sinteza de amine primare și de α -aminoacizi (*sinteza Gabriel*). Propuneți o metodă de obținere a acesteia.

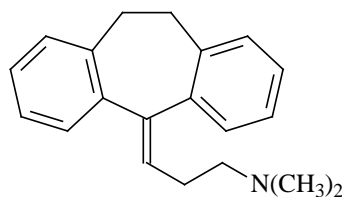


T.A. 7.38. Atomul de hidrogen legat de atomul de azot din molecula de ftalimidă are caracter acid. Explicați aciditatea acestuia!

T.A. 7.39. Care este agentul electofil în reacția de ciclizare a sistemului triciclic? Dar în cazul sintezei dibenzosuberonei?



T.A. 7.40. *Amitriptilina* este un antidepresiv foarte cunoscut. Propuneți o sinteză plecând de la dibenzosuberona!



7.7.3. Esterii acizilor carboxilici

Metode de obținere



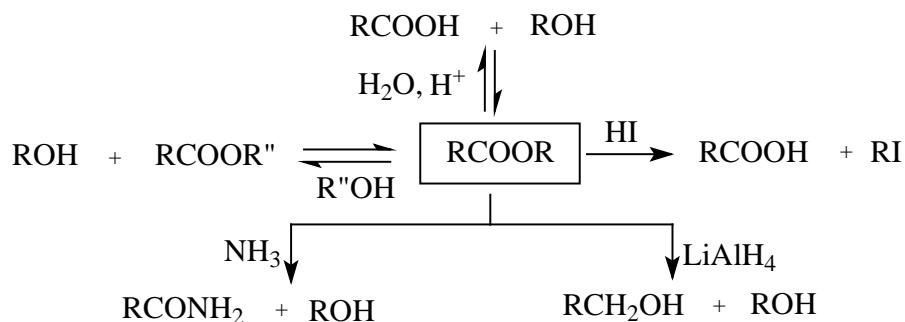
Metodele generale pentru obținerea esterilor acizilor carboxilici au fost deja expuse anterior. Astfel, se prepară esteri: din cloruri acide și alcooli, din anhidride acide și alcooli, din săruri ale acizilor carboxilici și derivați halogenați, din acizi carboxilici și diazometan (esteri metilici), din cetene și alcooli și prin combinarea directă a unui acid carboxilic cu un alcool (reacția de esterificare directă).

Reacția de esterificare este o reacție de echilibru, catalizată de acizi tari (H_2SO_4 sau HCl gazos). Echilibrul reacției este deplasat spre formare de ester prin utilizarea în exces a unuia dintre reactanți (de obicei alcoolul) sau prin îndepărtarea continuă a apei din sistem (prin distilare azeotropă).

Esterii obținuți din reacția acizilor formic și acetic cu alcoolii inferiori (metilic, etilic și n-propilic) sunt substanțe lichide, insolubile în apă, miscibile cu solvenți organici, având un miros răcoritor, plăcut.

Proprietăți chimice

Esterii sunt o clasă de substanțe cu diverse utilizări, după cum rezultă din schema de reacții de mai jos:



Față de *agenții oxidanți*, esterii sunt în general stabili și de aceea grupele alcoolice sau fenolice se esterifică pentru a le proteja în reacții de oxidare, nitrare, etc.

Reducerea esterilor conduce la un amestec de alcooli. Reacția se poate face cu hidrură de litiu și aluminiu (LiAlH_4) în soluție eterică, cu sodiu și alcool – nu cu alcoxid de sodiu!- (metoda *Bouveau-Blanc*), sau cu hidrogen molecular, utilizând un catalizator de Cu-Cr-oxid.

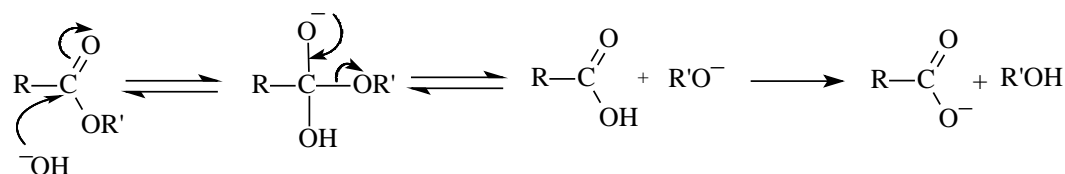
Esterii *formează amide* N-substituite în reacție cu aminele primare și aminele secundare. Prin reacție cu hidrazida se formează *hidrazide* iar cu hidroxilamina, *acizi hidroxamici*.

Folosind *hidracizii tari* (HI) esterii formează acidul carboxilic corespunzător și iodura de alchil.

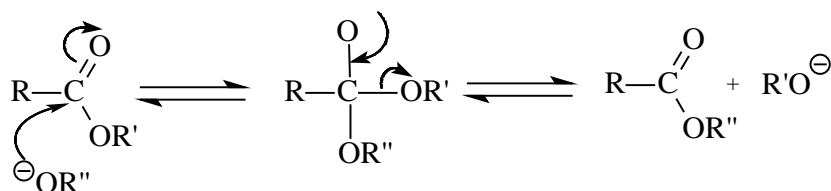
Reacția de hidroliză, decurge fie în mediu acid, fie în mediu bazic (*saponificarea esterilor*), dar numai în *mediu acid* hidroliza este o reacție de echilibru.

Reacția de hidroliză și reacția de transesterificare

Hidroliza esterilor în *mediu bazic* (*reacția de saponificare*) decurge ireversibil, cu obținerea sării acidului și alcoolul și are loc conform următorului mecanism de reacție:



În cazul *reacției de transesterificare* catalizată de ioni alcoxid (mediu bazic), deoarece nu se poate forma sarea acidului carboxilic, procesul este reversibil:

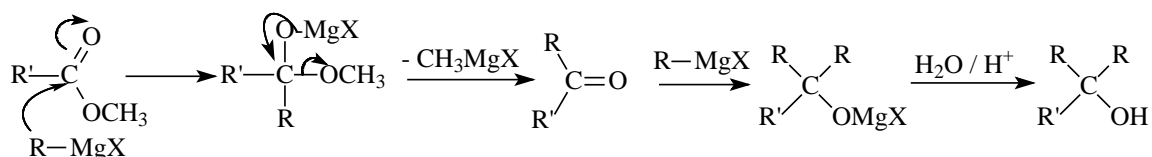


TA 7.41. De ce este hidroliza esterilor în mediu bazic ireversibilă, iar cea în mediu acid reversibilă?



Reacția cu compușii organo-magnezieni

În general, grupa carbonil din esteri este mult mai puțin reactivă decât cea din aldehide și cetone. Cu toate acestea esterii reacționează cu compușii organo-magnezieni și dau alcooli terțiari:



Metoda este de interes deoarece permite sinteza alcoolilor secundari (când $\text{R}' = \text{H}$) și terțiari (când $\text{R}' =$ radical alchil, cicloalchil, aril).

Reprezentanți mai importanți

Formiatul de etil se obține industrial din oxid de carbon și alcool etilic în prezență de etoxid de sodiu. Este un lichid cu miros de esență de rom.

Acetatul de etil este un lichid. Se utilizează drept solvent în diferite reacții și pentru obținerea esterului acetilacetic – acetilacetat de etil prin reacție de *condensare Claisen*.

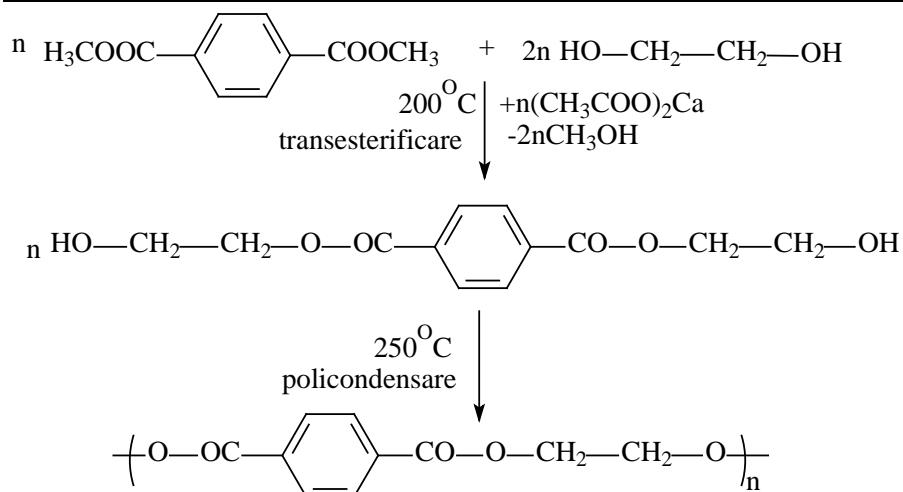
Mulți esteri naturali sunt responsabili pentru aroma unor fructe sau plante. Câteva componente principale ale unor fructe sau plante:

Tabel 7.7.1. Aroma unor esteri naturali

Ester	Aromă
Butiratul de etil	ananas
Butiratul de izoamil	pere
Esterii acidului izovalerianic	pere
Acetatul și propionatul de benzil	iasomie

Poliesterii se pot obține fie din esteri nesaturați prin polimerizare, fie printr-o reacție de policondensare între acizi dicarboxilici și dioli sau polioli.

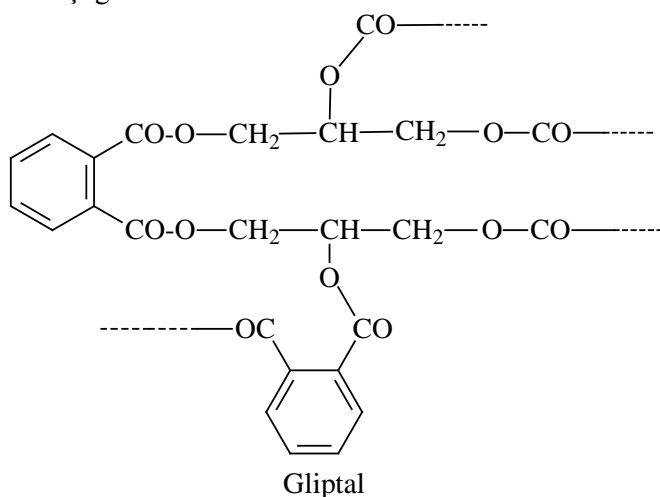
Astfel, din esterul metilic al acidului tereftalic și etilenglicol, printr-o reacție de transesterificare urmată de o reacție de policondensare, la 250-280°C. Se obține un poliester cu structură filiformă care tras în fire este comercializat ca **fibra terilen sau dacron**, un bun înlocuitor al lânii.



Rășini alchidice

Rășini alchidice sunt poliesteri obținuți prin condensarea unui acid dicarboxilic (ftalic, maleic) cu un glicol sau un polioli.

Gliptalii sunt rășini alchidice, cu structură tridimensională, formate din acid ftalic și glicerină:



Rășinile alchidice, modificate cu uleiuri sicative, se utilizează la fabricarea de lacuri și vopsele rezistente.

Alți esteri naturali

Cerurile, larg răspândite în natură sunt amestecuri de esteri ai acizilor monocarboxilici superiori cu alcooli monocarboxilici primari superiori, ambele clase cu catenă normală. Ele apar pe suprafețele unor părți ale plantelor (fructe, frunze), având rol protector. Cerurile sunt totdeauna amestecuri de astfel de esteri.

În **ceara de albine** se găsesc: alcooli din seria $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ cu $n = 24, 26, 28, 30, 32$ și 34 atomi de carbon în moleculă; acizi cu $n = 24-34$ atomi de carbon în moleculă și catenă normală și alcanii cu $n = 25, 27, 29$ și 31 atomi de carbon în moleculă.

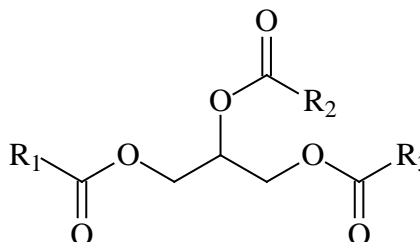
Pe **frunzele de tutun** și **varză** există o ceară cu conținut mare de alcani (~95%).

Ceara de **spermanceti** (din grăsimea de cașalot) conține esterul acidului palmitic (C_{16}) cu alcoolul C_{16} saturat și alcool oleic (C_{18}).

După cum se vede, alcoolii primari și acizii din cerurile naturale au un număr par de atomi de carbon, iar alcanii un număr impar de atomi de carbon în moleculă.



Grăsimile sunt esterii glicerinei cu acizii monocarboxilici grași (C_4 - C_{24}). Grăsimile lichide (uleiurile) apar în plante și în semințele acestora. Grăsimile solide se găsesc în organismul mamiferelor. Structura generală a unei grăsimi este:

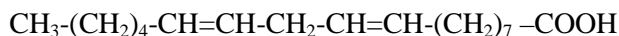


Formla generală a unei grăsimi

Acizii care se găsesc în natură esterificați cu glicerină sunt acizi monocarboxilici, cu *catenă normală* și *număr par de atomi de carbon*. Excepție fac acidul izovalerianic și câțiva acizi ciclici, rar întâlniți în grăsimi.

Principalii acizi izolați din grăsimile naturale sunt acizii saturați de la C_4 la C_{24} , cu denumirile uzuale: *butiric*, *capronic*, *caprilic*, *capric*, *lauric*, *miristic*, *palmitic*, *stearic*, etc. Urmează în ordine acizii nesaturați cu o dublă legătură de la C_{12} la C_{22} cu denumirile uzuale: *dodecenoic*, *tetradecenoic*, *palmitoleic*, *oleic*, etc.

Un acid cu două duble legături este *acidul linoleic* cu C_{18} :



Acizii nesaturați cu trei duble legături din grăsimi sunt *acidul linolenic* și *acidul elaeostearic*:



Cu patru duble legături se cunoaște *acidul arahidonic*:



Dintre toți acizii nesaturați din grăsimile naturale, *acidul oleic* este cel mai răspândit:



Conținutul într-un acid a unei grăsimi poate varia în limite largi.

Grăsimile naturale fiind amestecuri complicate de gliceride mixte, nu se topesc la o temperatură fixă, ci pe un interval mai larg de temperatură, înmuindu-se. Ele se dizolvă ușor în eter, sulfură de carbon, compuși halogenați, hidrocarburi aromatice și în benzină. Grăsimile lichide conțin acizi nesaturați și reprezintă majoritatea uleiurilor vegetale.

Hidroliza grăsimilor se poate face în mediu acid sau bazic (*saponificare*). În mediu alcalin se obțin săpunuri (săruri de sodiu sau potasiu ale acizilor grași) și glicerină.

Râncezirea grăsimilor este procesul de hidroliză parțială a grăsimilor, în urma căruia se pun în libertate acizi grași care mai apoi, la temperaturi ridicate, suferă ruperi oxidative în urma cărora rezultă cetone cu catene C_8 - C_{10} , cu miros și gust neplăcute.

Importante sunt *reacțiile de autoxidare și polimerizare* care stau la baza utilizării anumitor grăsimi vegetale pentru fabricarea de lacuri și vopsele (uleiuri sicative). Uleiul de in, care conține acid linolenic, este uleiul siccativ cel mai des utilizat.

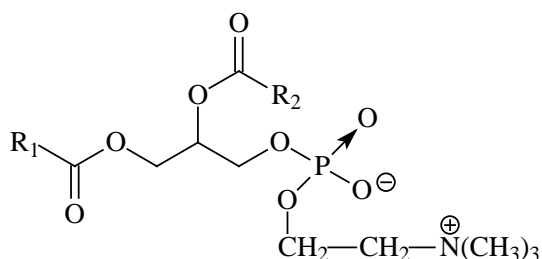
Biochimia grăsimilor - în biochimie grăsimile se mai numesc și *lipide*. Se disting două subgrupe:

- *lipide simple* ce cuprind grăsimile și cerurile;
- *lipide compuse* ce cuprind fosfatidele și cerebrozidele.

În cursul digestiei enzimele numite *lipaze* hidrolizează grăsimile.

Acizii din grăsimi sunt oxidați în organism până la bioxid de carbon și apă. În cursul acestei oxidări se formează și acid acetic. S-a dovedit că acidul acetic reprezintă molecula de bază pentru formarea acizilor grași care au un număr par de atomi de carbon. Această sinteză este catalizată de *acetil-coenzima A*, simbolizată $\text{CH}_3\text{-CO-S-CoA}$.

Fosfatide sunt acele grăsimi care dau prin hidroliză glicerină, acizi monocarboxilici superiori, acid fosforic și un aminoalcool. De exemplu **lecitina** este o fosfatidă în care aminoalcoolul este *colina*: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{HO}^-$



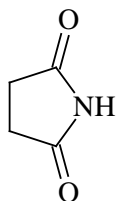
Lecitină

7.7.4. Amide

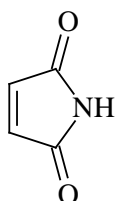
Formula generală a unei amide este R-CONH_2 sau substituie la atomul de azot $\text{R-CONHR}'$, $\text{R-CONR}'\text{R}''$.

Numele amidelor se formează prin înlocuirea sufixului *ic* sau *oic* din numele acidului cu termenul *amidă*: HCONH_2 (*formamida*), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (*dimetiformamida*), CH_3CONH_2 (*acetamida*), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ (*benzamida*).

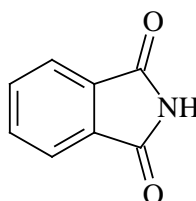
Amidele ciclice se numesc *imide*:



Succinimida

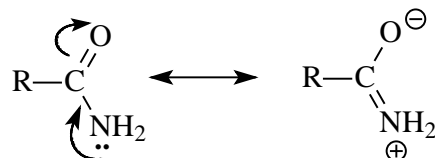


Maleinimida



Ftalimida

Electronii neparticipanți ai atomului de azot se conjugă cu electronii π din grupa carbonil. Drept urmare, grupa NH_2 din amide nu mai are caracter bazic ca în amine, ci slab acid. :



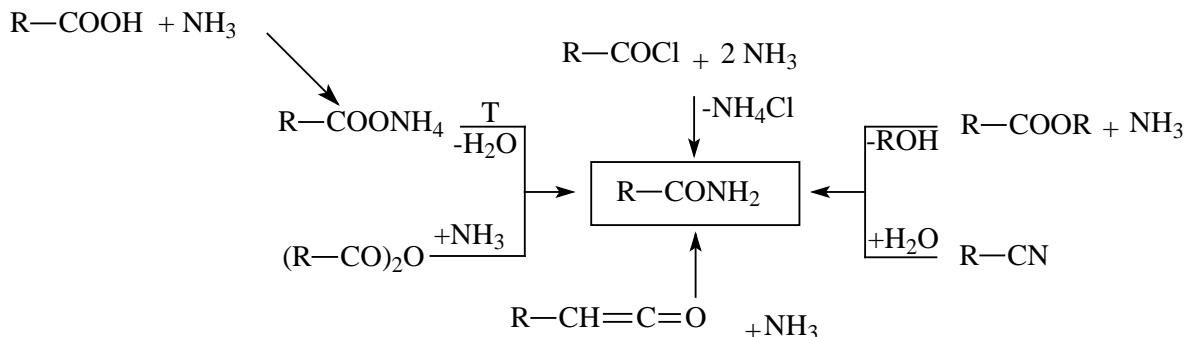
Metode de obținere

Amidele se pot obține:

- din cloruri acide cu amoniac;
- din anhidride acide cu amoniac;

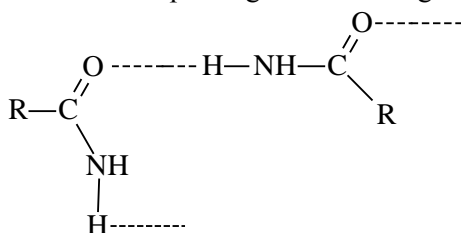
- prin distilarea uscată a sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici;
- din esteri și amoniac;
- din cetene și amoniac;
- prin hidroliza parțială a nitrililor.

Toate aceste reacții sunt prezentate în schema următoare și sunt comune amidelor primare și secundare:



Proprietăți fizice

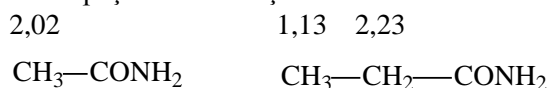
Formamida și dimetilformamida sunt substanțe lichide. Acetamida este solidă și sublimază la încălzire. Punctele de fierbere ridicate se datorează asociațiilor moleculare prin legături de hidrogen.



Amidele inferioare sunt solubile în apă. Termenii superiori sunt solubili în dizolvanți organici polari (cloroform).

În spectrele IR amidele dau absorbții caracteristice grupelor NH și CO: datorită vibrației ν_{NH} amidele dau absorbții în intervalul 3400-3550 cm^{-1} ; vibrația ν_{CO} apare în regiunea 1650-1715 cm^{-1} ; pentru imide apar diferențiat două benzi ν_{CO} între 1780-1790 cm^{-1} și 1690-1720 cm^{-1} .

În spectrele RMN sunt caracteristice deplasările chimice ale protonilor grupei amidice și ale protonilor din poziția α . Protonii grupei amidice sunt puternic dezecrași în intervalul $\delta = 5.0-8.2$ ppm. Protonii din poziția α sunt mai puțin dezecrași:



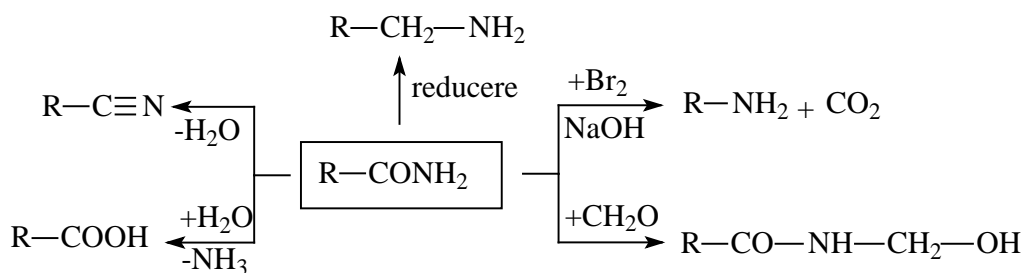
Proprietăți chimice

Hidroliza amidelor, în mediu acid sau bazic, conduce la acizi carboxilici. La tratare cu P_2O_5 sau anhidridă acetică, amidele nesubstituite se deshidratează formând nitrili.

Reducerea amidelor cu hidruri și respectiv hidrogenarea catalitică conduce la amine.

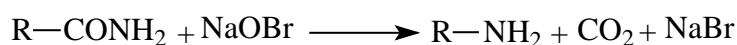
La tratare cu brom în mediu bazic (NaOBr) (*degradarea Hofmann*) amidele nesubstituite trec în aminele primare cu un atom de carbon mai puțin.

Amidele reacționează cu formaldehida, în cataliză bazică, dând hidroximetil-amide. Reacțiile sunt expuse în schema următoare:

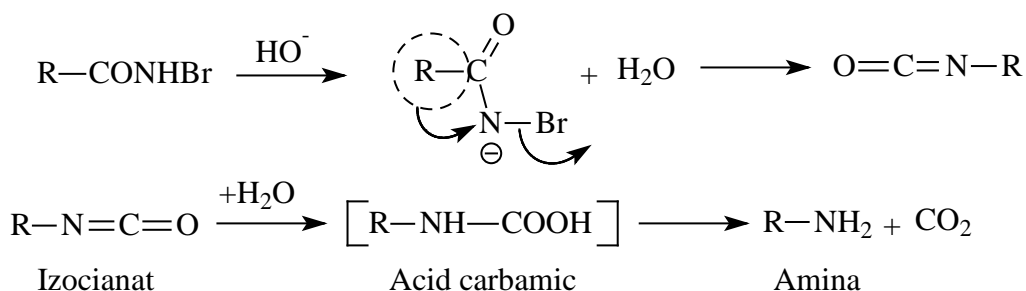
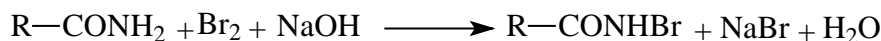


Mecanismul *degradării Hofmann* a amidelor:

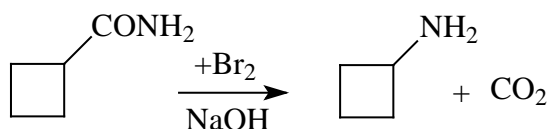
Amidele reacționează cu apa de brom în mediu bazic, având loc o reacție de degradare numită *degradarea Hofmann*, o reacție de *transpoziție intramoleculară*.



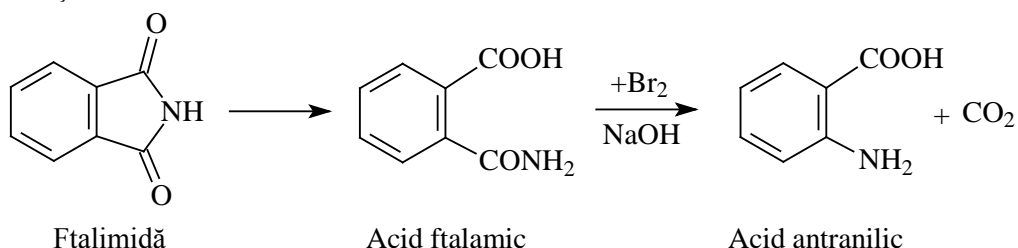
În prima etapă, bromul reacționează la atomul de azot, formându-se o bromoamidă. Baza extrage protonul de la atomul de azot, apoi se elimină anionul bromură, sincron cu migrarea radicalului alchil sau aril. Se formează un *izocianat*, care reacționează cu apa formând intermediar un *acid carbamic* nestabil, care se decarboxilează spontan la *amina* cu un atom de carbon mai puțin.



Ciclobutilamina se obține prin degradare Hofmann a amidei acidului ciclobutancarboxilic și respectiv a acidului ftalamic:



Acidul antranilic (acidul *o*-aminobenzoic) se obține pornind de la anhidrida ftalică. Tratată cu amoniac aceasta trece în ftalimidă care mai apoi se transformă în acid ftalamic. Din acesta, prin degradare Hofmann, se obține acidul antranilic:

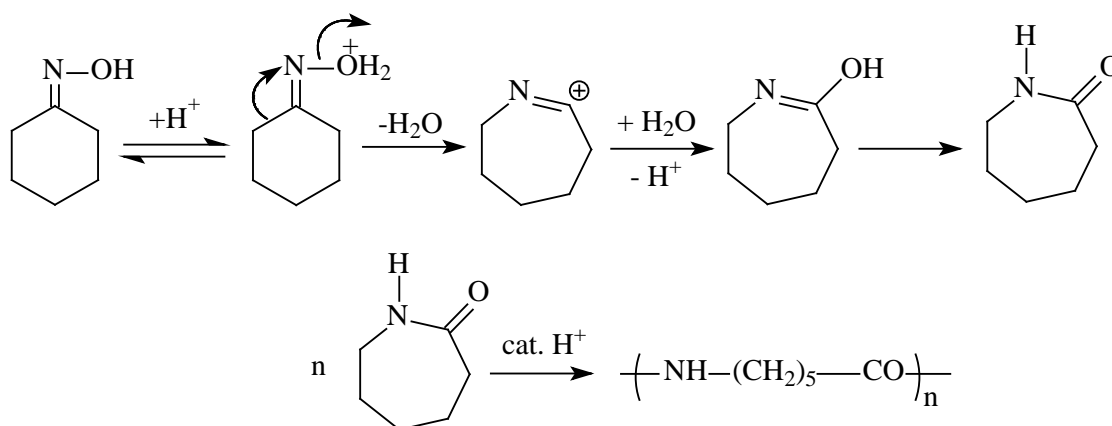


Poliamide. Poliamidele sunt substanțe macromoleculare care conțin în structura lor grupa amidică $-\text{CO}-\text{NH}-$. Proteinele sunt poliamide naturale.

Fibre poliamide sintetice cu utilizări practice sunt **Nylon 6,6** și **Relon**:

Fibra **Nylon 6,6** se obține prin condensarea acidului adipic cu 1,6-hexandiamină la 220°C , cu formarea unor macromolecule filiforme cu greutatea moleculară de cca. 15 000.

Fibra **Relon (Capron)** se fabrică din ϵ -caprolactamă, care se obține prin *transpoziția Beckmann* a ciclohexanonoximei, în mediu de acid sulfuric concentrat. Aceasta polimerizează apoi la temperatură și în prezență de catalizatori donori de protoni (alcooli, acid acetic).

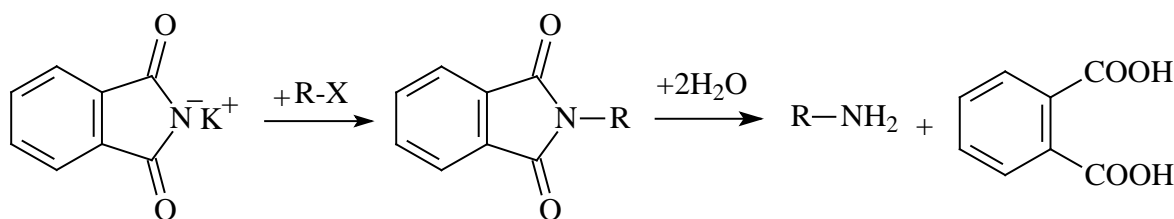


7.7.5. Imide

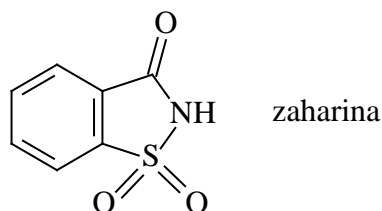


Acizii dicarboxilici cu carboxilii în pozițiile 1,4 și 1,5 formează cu mare ușurință *imide*. Imidele se obțin din anhidride ciclice și amoniac sau uree. Acestea au un caracter acid mai pronunțat decât amidele primare.

Ftalimida de potasiu, obținută din fthalimidă și hidroxid de potasiu, se utilizează la obținerea *aminelor primare pure* (metoda Gabriel):

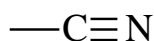


Îndulcitorul *zaharina* este imida acidului *o*-sulfobenzoic:



7.7.6. Nitrili

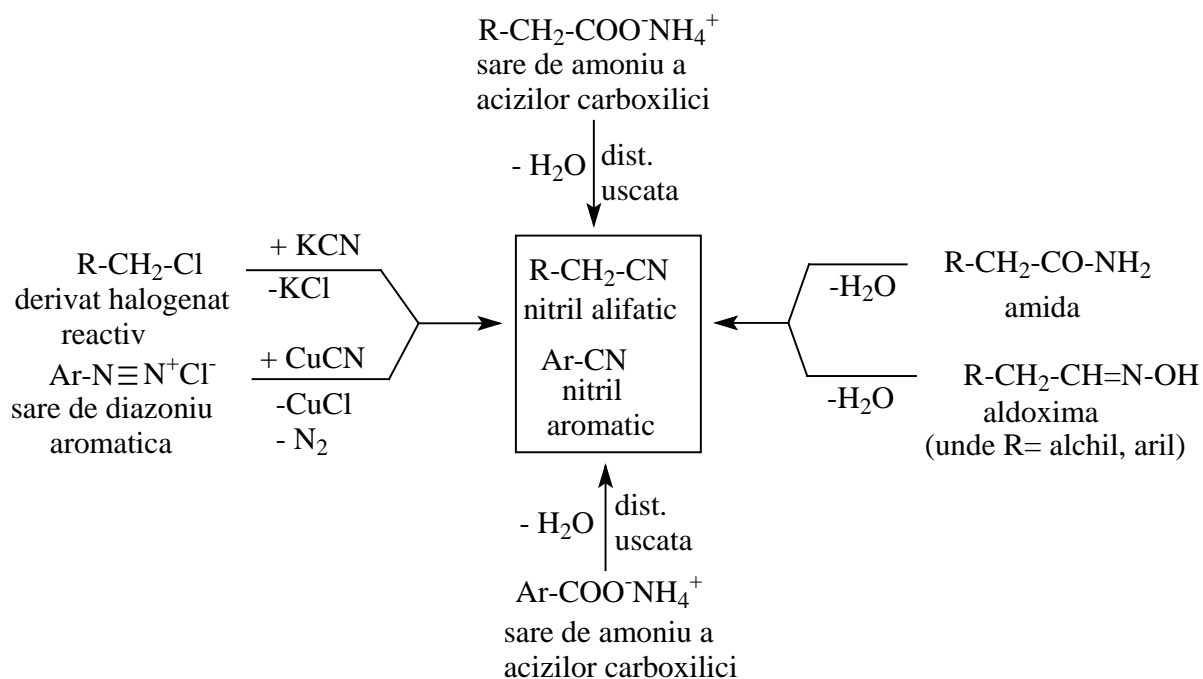
Nitrili sunt compuși ce conțin în moleculă grupa
Se cunosc nitrili alifatici și nitrili aromatici.



Metode de obținere

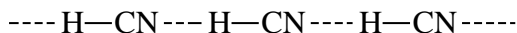
Nitrili alifatici se obțin prin tratarea derivaților halogenați reactivi cu cianuri alcaline, iar cei aromatici prin reacția Sandmeyer din săruri de diazoniu aromatice cu cianură cuproasă.

Nitrili, atât cei alifatici cât și cei aromatici, se pot prepara din amide prin deshidratare, sau din aldoxime prin eliminarea apei cu anhidridă acetică. Sărurile de amoniu ale acizilor carboxilici se transformă în nitrili prin distilare uscată.



Proprietăți fizice

Nitrili sunt substanțe lichide sau solide. Primul termen al seriei, acidul cianhidric, are p.f. = 25,7°C și este deci un lichid (extrem de toxic) datorită asocierii moleculare prin legături de hidrogen:



În *spectrul I.R* vibrația ν_{CN} prezintă o bandă intensă în intervalul 2220-2260 cm⁻¹, prea puțin influențată de natura radicalului organic.

În *spectrul ¹H-RMN* se remarcă o dezecranare a protonilor din poziția α datorită efectului grupei CN.

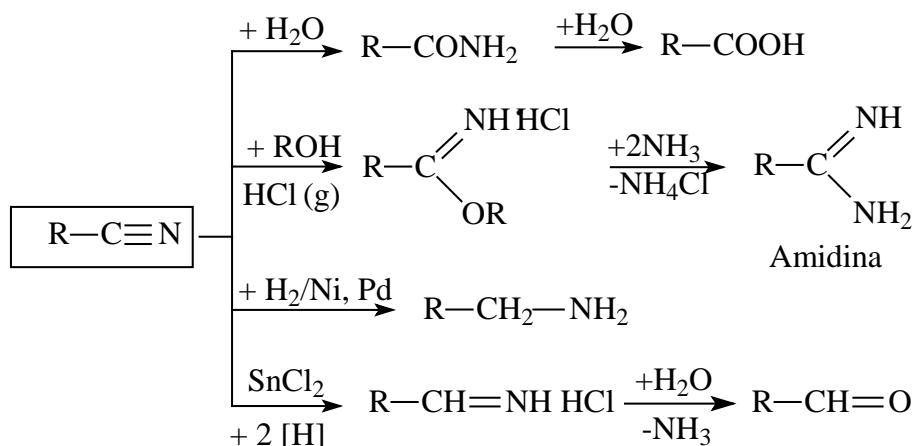
Reacțiile nitrililor

Grupa CN din nitrili dă reacții de adăuție prin care iau naștere diferite clase de compuși organici:

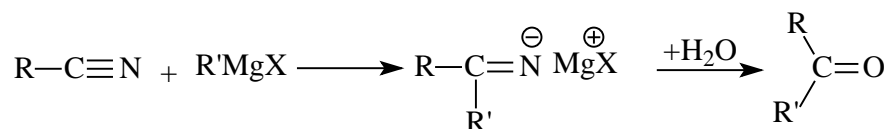
- prin hidroliza nitrililor în cataliză omogenă, acidă sau bazică, se obțin, în trepte, amide și acizi carboxilici;
- în reacția cu alcoolii, nitrili formează imino-eteri care, la tratare cu amoniac, se transformă în amidine;
- prin reducerea nitrililor cu sodiu și alcool, sau cu LiAlH₄, sau prin hidrogenare catalitică, se obțin amine primare;

- prin *reducerea blândă* a nitrililor aromatici sau alifatici cu clorură stanoasă, în eter anhidru, se pot obține *aldehyde aromatice sau alifatiche*.

Toate aceste transformări sunt prezentate în schema următoare:

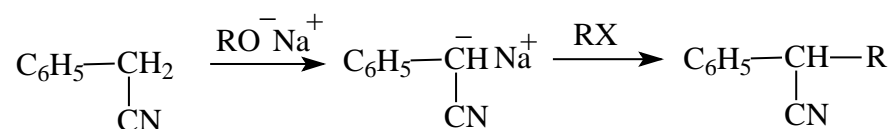


Cu compuși organo-magnezieni nitrilii formează cetone:

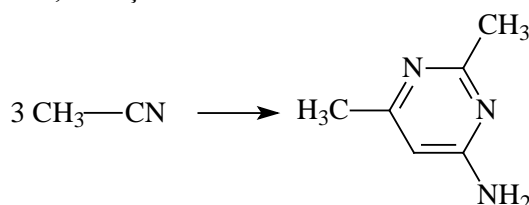


Grupa CN, fiind puternic atrăgătoare de electroni, activează grupele CH₂ și CH de care este legată. Efectul este deosebit de pronunțat în compușii în care, de același atom de carbon sunt legate două grupe CN, precum în *nitrilul acidului malonic*, sau o grupă CN și o grupă fenil, ca în *fenilacetoneitril* (cianura de benzil). Din această cauză, sub acțiunea etoxidului de sodiu, fenilacetoneitrilul dă o combinație sodată, întocmai ca esterul malonic.

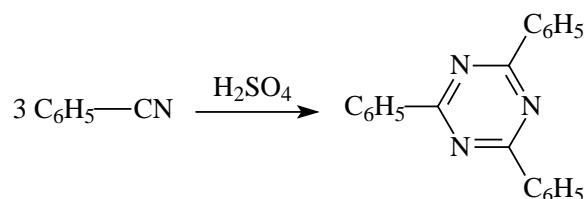
Aceasta reacționează cu compuși halogenați reactivi:



În condiții energice (etoxid de sodiu), nitrilii alifatici formează trimeri nesimetrice, numiți *cianoalchine*:

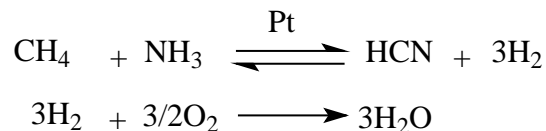


Benzonitrilul dă, în prezența acidului sulfuric concentrat, *trifeniltriazina simetrică*:

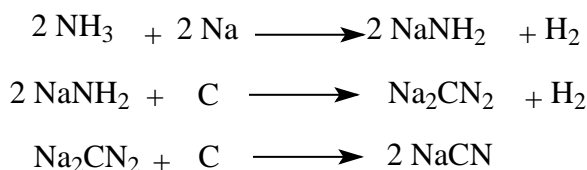


Reprezentanți mai importanți

Acidul cianhidric, nitrilul acidului formic, a fost descoperit de C.W.Scheele în 1782. Acidul cianhidric se obține industrial prin amonoliza metanului, în prezența unui catalizator de platină depusă pe suport inert (*procedeul Andrusov*), la 1000°C. Temperatura este asigurată prin arderea hidrogenului format în reacție:

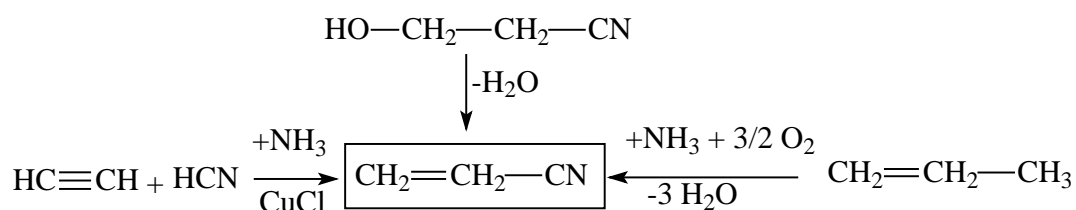


Cianura de sodiu se obține prin *procedeul Castner*, în urma încălzirii în cuptor electric a sodiului cu amoniac în prezența cărbunelui de lemn.



Acidul cianhidric este un acid slab cu $pK_a = 9.22$, cu un miros caracteristic de migdale amare. Este un toxic puternic. Cianurile alcaline, de asemenea extrem de toxice, se utilizează la extragerea aurului din minereuri precum și în numeroase sinteze organice (obținere de acizi, amide, amine, compuși heterociclici).

Acrilonitrilul nitrilul acidului acrilic (cianura de vinil) se poate obține prin: deshidratarea etilencianhidrinei, prin adăugarea acidului cianhidric la acetilenă în prezența clorurii cuproase amoniacale și prin amonoliza propenei:



Prin polimerizarea acrilonitrilului se obține un polimer (*poliacrilonitrilul*) care, tras în fibre, conduce la fire tip *melana* utilizate ca înlocuitor al lânei.

