

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Catedra Chimie Analitică și Organică

Nicanor Barbă, Galina Dragalina, Pavel Vlad

**COMPUȘI HIDROXILICI
COMPUȘI ORGANICI CU SULF, AZOT, FOSFOR**

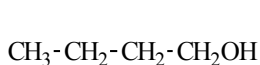
**Aprobat la Consiliul metodic-științific
și editorial al USM**

CHIȘINĂU – 2008

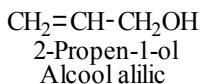
COMPUȘII HIDROXILICI (ALCOOLII ȘI FENOLII)

Compușii ce conțin în moleculă grupa funcțională OH se numesc *compuși hidroxilici*. Ei se împart în două grupe numeroase: *alcooli*, cu formula generală ROH, și *fenoli*, cu formula generală ArOH. În formulele alcoolilor R poate fi o grupă alchil primară, secundară sau terțiară; respectiv se disting *alcooli primari, secundari și terțieri*. Grupa R poate fi aciclică sau ciclică, saturată sau nesaturată, conținând atomi de halogen, nuclee aromatice ș.a. După numărul de grupe OH în molecula lor, alcoolii se împart în *mono, di-, polihidroxilici*.

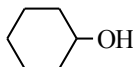
Conform nomenclurii IUPAC, numele compușilor hidroxilici se formează, adăugându-se sufixul «ol» la sfârșitul numelui hidrocarburi respective; deseori se folosește și nomenclatura trivială, de exemplu:



1-Butanol
Alcool n-butlic
primar



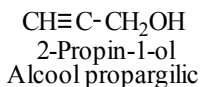
2-Propen-1-ol
Alcool alilic



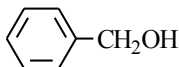
Ciclohexanol
Alcool ciclohexilic



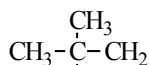
2-Butanol
Alcool n-butlic
secundar



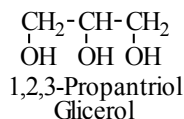
2-Propin-1-ol
Alcool propargilic



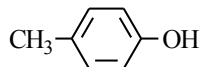
Fenilmetanol
Alcool benzilic



2-Metil-2-propanol
Alcool butilic *terțiar*



1,2,3-Propantriol
Glicerol



4-Metilfenol
para-Cresol

Compușii ROH, în care R este o grupă alchil, se mai numesc *alcanoli*.

Derivații hidroxilici ai alchenelor cu grupa OH legată de unul din atomii de carbon ai dublei legături, C=C-OH, se numesc *enoli*.

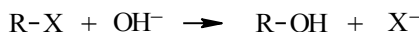
Compușii cu grupa hidroxil legată nemijlocit de nucleul aromatic se numesc *arenoli* sau *fenoli*; ei manifestă proprietăți deosebite și de aceea sînt examinați aparte.

1.1. Alcoolii monohidroxilici

1.1.1. Obținerea

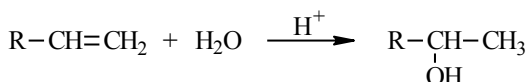
Ca materie primă la sinteza alcoolilor monohidroxilici servesc diverse combinații halogenate, alchene, derivați carbonilici și organometalici, oxid de carbon ș.a.

1. Hidroliza combinațiilor halogenate. La agitarea derivaților halogenați ai hidrocarburilor cu soluții apoase de baze alcaline se obțin alcooli:



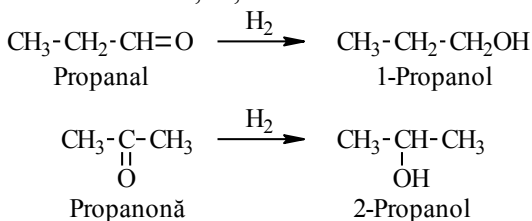
Prin această metodă se obțin industrial alcoolii benzilic, alilic ș.a.

2. Hidratarea alchenelor. În industrie adiția apei la alchene se realizează în fază gazoasă în prezență de catalizatori acizi (de exemplu, Al_2O_3 tratat cu acizi minerali):

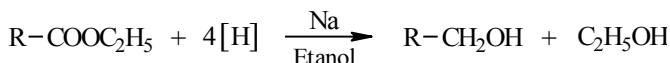


La început alchena adăunează un proton (conform regulii lui Markovnikov), apoi carbocationul format interacționează cu apa și formează alcoolul corespunzător.

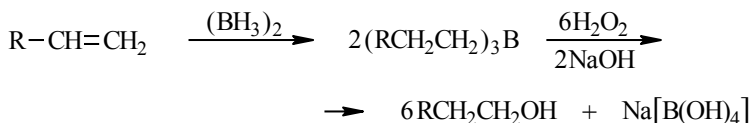
3. Reducerea compușilor carbonilici. Aldehidele, acizii și esterii lor, prin reducere cu alumohidru de litu, dau alcooli primari, iar cetonele - alcooli secundari. Adiția hidrogenului decurge în prezența catalizatorilor de Ni, Pt, Pd :



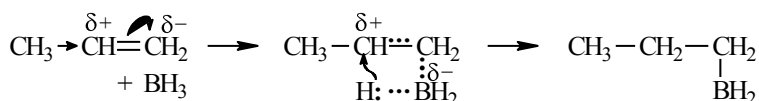
Reducerea aldehidei propiomce, obținute prin hidroformilarea etenei, are importanță industrială. Acizii sînt mai inerti și se hidrogenează în condiții rigide. Mai ușor se reduc esterii prin fierbere energetică cu sodiu în alcool anhidru (Bouveault-Blanc):



4. Hidroborarea alchenelor. Prin adiția diboranului la alchene se formează trialchilborani, care, fiind tratați cu apă oxigenată în mediu alcalin, se transformă în alcooli primari:

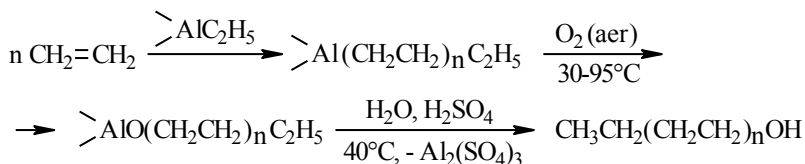


Adiția diboranului are loc contrar regulii lui Markovnikov după următorul mecanism (pentru simplificare reacția va fi scrisă cu boranul monomer):



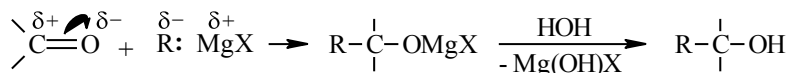
Boranul atacă carbonul cu densitate electronică avansată, formînd o stare de tranziție, în care borul devine mai electronegativ. În asemenea stare este posibilă scindarea legăturii H–B cu formarea ionului de hidroniu, care se adăunează rapid la carbonul electropozitiv. Aceasta este o adiție *cis* și decurge fără transpoziții.

5. Procedul "alfolic". La oxidarea produsului de polimerizare a etenei cu ajutorul catalizatorului Ziegler-Natta (amestec de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ și TiCl_4) se formează un amestec de alcooli primari (C_6 – C_{20}), numiți *alfoli*:

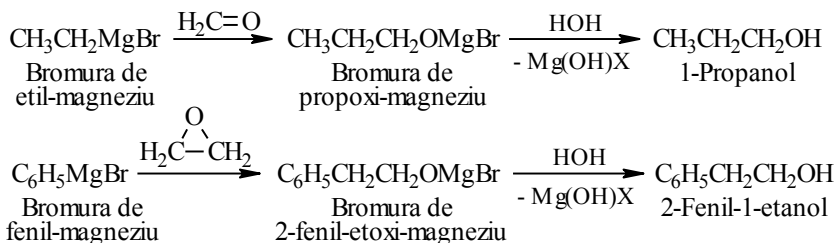


Alfolii se utilizează la producerea detergenților și la alte sinteze.

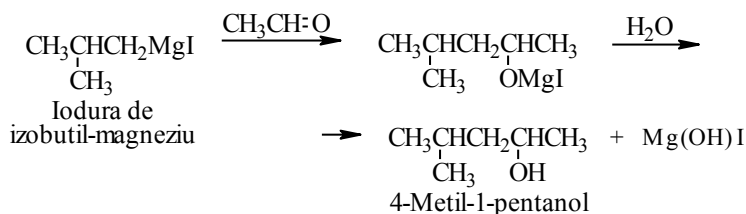
6. Sinteze cu ajutorul reactivului Grignard. Alcoolii primari, secundari și terțiari se obțin din combinații organomagneziene, care ușor se adăunează la compușii carbonilici sau la oxidul de etilena:



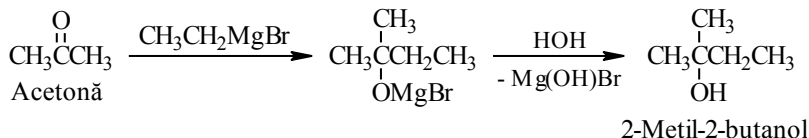
a) Alcoolii primari se obțin din aldehydă formică sau oxid de etilenă:



b) Alcoolii secundari se obțin din reagenții Grignard și alte aldehyde, exceptînd-o pe cea formică:



c) Din cetone se obțin alcoolii terțiari:

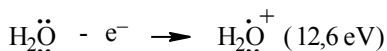


1.1.2. Proprietățile fizice

Alcoolii sînt substanțe incolor, lichide sau solide, cu densitatea mai mică decît a apei, dar mai mare decît a hidrocarburilor cu masă moleculară comparabilă. Termenii inferiori C₁–C₃ ai seriei omoloage au un miros caracteristic și se amestecă cu apa în orice proporție. Termenii mijlocii C₄–C₆ au un miros neplăcut și se dizolvă în apă parțial, cei superiori sînt fără miros și practic sînt insolubili în apă. Unii cicloalcanoli au miros de mentă.

Alcoolii sînt compuși polari, momentul electric al cărora atinge valoarea de 1,6-1,8 D. Legătura O–H (1,5 D) este mai polară decît legătura C–O (0,9 D). Lungimile lor sînt egale cu 0,097 și respectiv 0,144 nm, iar unghiul dintre ele constituie 106°. Grupa alchil (R) cu

efect $+I$ mărește densitatea electronică la atomul de oxigen și de aceea energia de ionizare a alcoolilor este mai mică decât a apei:

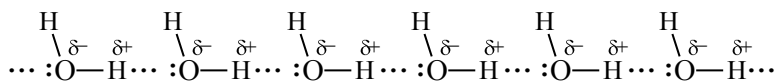


Aceste modificări în structură comparativ cu alcanii se reflectă asupra proprietăților fizice și chimice.

Punctele de fierbere sînt anormal de ridicate față de alte combinații cu structură similară. De exemplu, iodoetanul fierbe la o temperatură mai joasă decât etanolul, iar acesta are un punct de fierbere mai scăzut decât al apei (a se compara masele lor moleculare):

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	HOH
masa moleculară relativă:	156	46	18
p. f., °C:	72	78,3	100

Ridicarea neobișnuit de mare a punctului de fierbere al apei se datorește formării legăturilor de hidrogen, care au natură electrostatică. Asemenea legături se formează și între moleculele de alcool:



Energia legăturii de hidrogen constituie 25,26 kJ/mol, fiind de 14-18 ori mai mică decât energia legăturilor covalente (C-H, C-O sau O-H). Ea se micșorează o dată cu trecerea de la alcoolii primari la cei terțiari; în aceeași ordine se micșorează și punctele lor de fierbere (tab.1). Lungimea legăturii de hidrogen constituie cca 0,17 nm.

Tabelul 1. Punctele de topire și de fierbere ale unor alcooli
 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

Alcoolul	Formula	P.t., °C	Pf., °C
Metanol	CH_3OH	-97,0	64,72
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114,1	78,32
1-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-127	97,17
2-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-85,8	82,26
1-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-80	117,7
2-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-114,7	99,5

2-Metil-1-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	107,9
2-Metil-2-propanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25,5	82,8
1-Decanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	7,0	231
1-Hexadecanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	50,0	340

Fiind înrudiți cu apa, alcoolii dau cu unele săruri compuși, care includ în rețeaua cristalină *alcool de cristalizare*:

$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ etc.

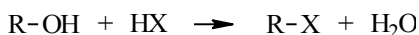
În infraroșu vibrația de valență a legăturii O–H în spectrul alcoolilor neasociați în stare gazoasă produce o bandă îngustă la 3690 cm^{-1} . În soluții foarte diluate de halogenoalcani, în care asociația este practic exclusă, se observă banda moleculelor neasociate, dar deplasată spre frecvențe mai joase (cca 3620 cm^{-1}) din cauza interacțiunii alcoolilor cu dizolvantul, în alcoolii lichizi, nediluți, când se formează legăturile de hidrogen $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$, banda de absorbție devine mai lată și se deplasează în regiunea $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.

În spectrele ^1H -RMN grupa OH dă semnale într-un interval larg ($2,0\cdots 4,5\text{ ppm}$), valoarea cărora depinde de natura dizolvantului și concentrația alcoolului. Pentru protonii $\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-$ apar semnale în regiunea $3,5\cdots 4,0\text{ ppm}$.

1.1.3. Proprietățile chimice

Proprietățile chimice ale alcoolilor sînt determinate de grupa lor funcțională OH. Se disting reacții de substituție a grupei OH sau a hidrogenului din această grupă și reacții de eliminare a ei cu formare de alchene.

Reacții cu scindarea legăturii C–OH. 1. *Interacțiunea cu hidracizii HX* transformă alcoolii în halogenurile respective:



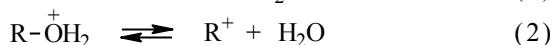
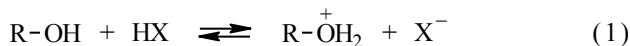
Reactivitatea alcoolilor depinde de structura restului de hidrocarbură (R) și se micșorează în următoarea ordine, exceptînd doar metanolul:

alil, benzil > terțiar > secundar > primar < CH_3

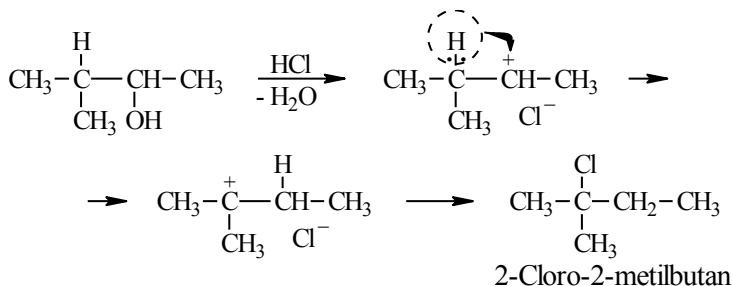
Activitatea reactantului HX se micșorează astfel:



Reacțiile alcoolilor cu hidracizii sînt catalizate de acizi și sînt însoțite de transpoziții, dar mai rar în cazul alcoolilor primari. Aceste rezultate permit formularea mecanismului $\text{S}_{\text{N}}1$ pentru alcoolii terțiari și secundari:

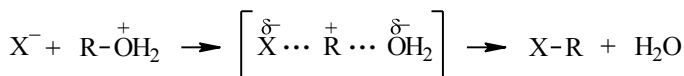


La început alcoolul se protonează (1) apoi elimină o moleculă de apă (2) și în sfîrșit carbocationul adăunează anionul X^- (3). Un asemenea proces are loc la agitare alcoolului terțibutlic cu acid clorhidric concentrat. Reacția decurge la temperatura camerei. În condiții similare alcoolul secundar 3-metil-2-butanol suferă o transpoziție:



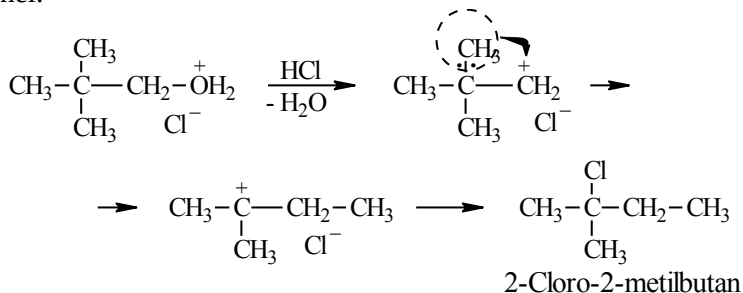
În produsul final halogenul ocupă altă poziție comparativ cu cea a grupeii OH din alcoolul inițial.

Alcoolii primari reacționează cu hidracizii după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$ și în majoritatea cazurilor nu suferă transpoziții:

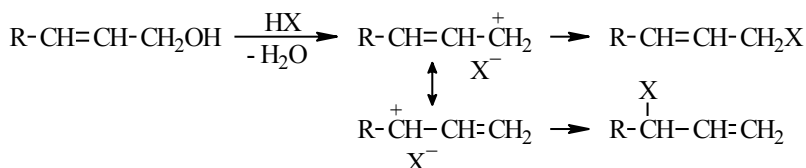


În cazul metanolului starea de tranziție se formează mai ușor și viteza reacției crește. Pentru unii alcoolii primari, cum este alcoolul

neopentilic, din cauza dificultăților sterice mai favorizată este scindarea în carbocationi a alcoolului protonizat, decât formarea bimoleculară a stării de tranziție. Reacția este însoțită de izomerizarea catenei:



O transpoziție asemănătoare a fost observată la alcoolii alilici (transpoziție alilică):

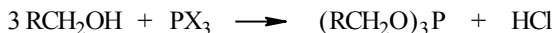


Esența acestor transpoziții constă în izomerizarea carbocationilor puțin stabili în carbocationi mai stabili.

2. Reacția cu halogenurile de fosfor. Alcoolii primari, secundari și terțieri cu tribromura sau triiodura de fosfor formează halogenuri ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$):

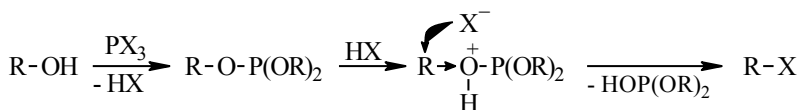


Cu triclorura de fosfor alcoolii primari formează esteri ai acidului fosforos, iar cei secundari în afară de esteri formează și alchene:



Alcoolii terțieri formează cu un randament mai mare cloruri de alchil. Ca produși secundari se obțin alchene.

Structura restului R și natura halogenului influențează mult mecanismul reacției. La prima etapă se admite formarea esterilor protonizați ai acidului fosforos:

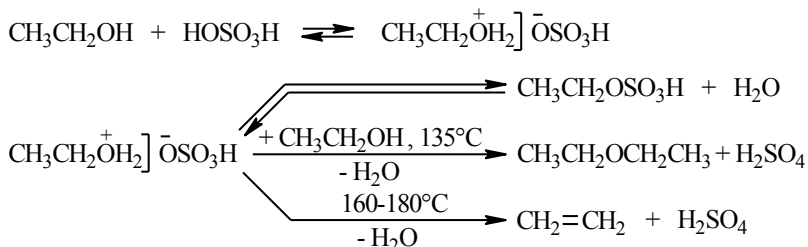


Aceștia scindează sub influența anionului X^- după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$, iar în cazul alcoolilor secundari și terțiari după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}1$ cu formarea produșilor respectivi. De menționat că la tratarea alcoolilor primari cu PCl_3 esterul format la prima etapă nu scindează, deoarece anionul Cl^- are nucleofilitate mult mai mică ca Br^- sau I^- ,

3. Deshidratarea. Alcoolii în prezență de acizi tari (H_2SO_4) sau catalizatori heterogeni (Al_2O_3) la temperaturi ridicate se transformă în alchene:



Intermediar ei formează carbocationi, care în funcție de condiții și structură dau diferiți produși, de exemplu:

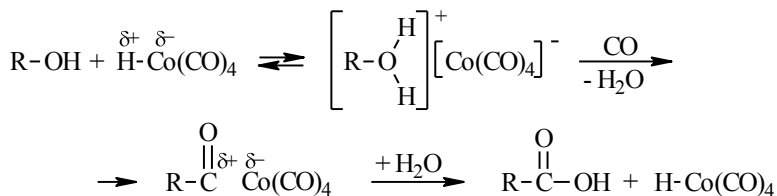


Cu exces de alcool se formează eterul dietilic, iar la temperaturi mai ridicate predomină etena.

Alcoolii terțiari formează intermediar carbocationi mai stabili și se deshidratează mai ușor, formînd alchene.

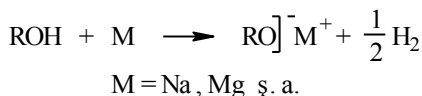
4. Esterificarea. Cu acizii minerali oxigenați și cu cei carboxilici alcoolii dau esteri.

5. Carbonilarea. La interacțiunea alcoolilor cu oxidul de carbon (II) în prezența hidrurii de tetracarbonilcobalt se obțin acizi carboxilici:

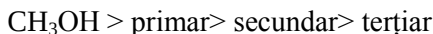


Alcoolul protonizat alchilează oxidul de carbon, formînd intermediar un compus ușor hidrolizabil. Această reacție are însemnătate industrială.

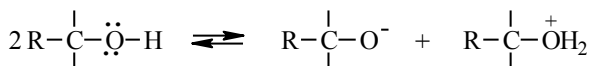
6. Reacții cu scindarea legăturii RO-H. Alcoolii interacționează cu metalele active, eliminînd hidrogen și formînd alcoxizi:



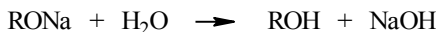
Reactivitatea alcoolilor ROH se micșorează în următoarea ordine:



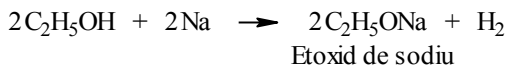
În aceeași ordine se micșorează și *aciditatea* alcoolilor care de altfel sînt acizi mai slabi ca apa:



Radicalul de alchil R, avînd un efect inductiv pozitiv +1, mărește sarcina și destabilizează ionul de alcoxid. Din această cauză constanta acidității alcoolilor este mică, de ordinul 10^{-16} iar alcoxizii respectivi nu pot fi sintetizați din alcooli și baze alcaline:

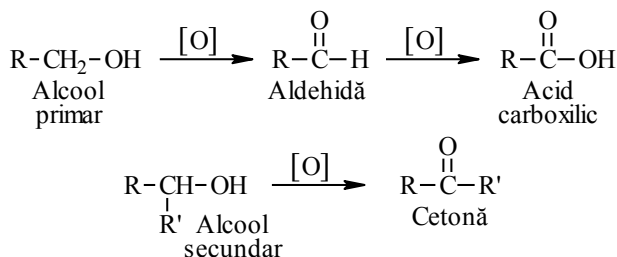


Etoxidul de sodiu poate fi obținut ușor din alcool absolut și sodiu după distilarea excesului de etanol:

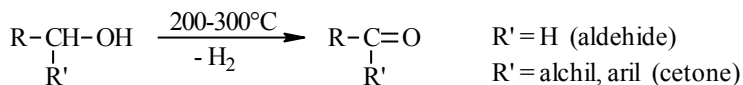


Alcoxizii se folosesc la obținerea eterilor și esterilor.

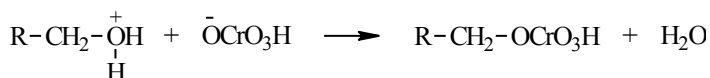
7. Oxidarea. Alcoolii primari și secundari la oxidare dau, respectiv, aldehide și cetone. La rândul lor, aldehidele, fiind ușor oxidabile, se transformă în acizi carboxilici:



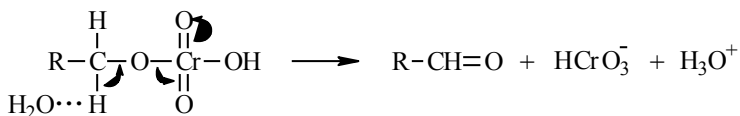
În industrie oxidarea se efectuează cu oxigenul din aer în prezența cuprului ca catalizator. Aceiași produși carbonilici se formează și la dehidrogenarea alcoolilor în prezența catalizatorilor (Cu, Pt, Pd):



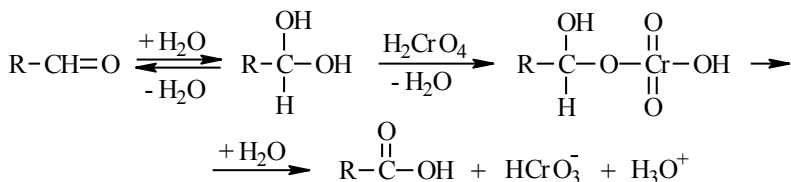
În laborator ca oxidanți se folosesc KMnO_4 , H_2CrO_4^+ , CrO_3 , HNO_3 ș.a. De exemplu, acidul cronic cu alcoolii formează la început esterii respectivi:



Aceștia se transformă în compuși carbonilici prin reacții de eliminare:



Aldehidele se hidratează mai ușor ca cetonele și de aceea se oxidează mai departe în acizi carboxilici:



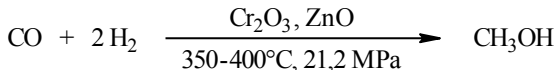
În mediul acid printr-o reacție de disproporționare H_2CrO_3 duce la compușii Cr^{3+} și Cr^{6+} :



Randamente mai mari (40-50%) se obțin în cazul aldehydelor volatile ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$), care mai ușor se izolează din sfera de reacție.

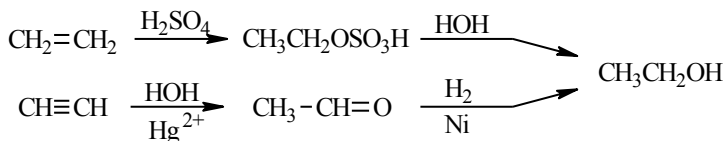
1.1.4. Reprezentanți mai importanți

Alcoolii saturați. Metanolul se obține în industrie din «gaz de sinteză» la temperatură și presiune în prezența unui amestec de oxizi drept catalizatori:

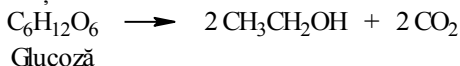


El servește ca materie primă în sinteza organică și în calitate de dizolvant. De reținut că chiar în doze mici metanolul este toxic, duce la orbire sau chiar la moarte.

Etanolul se fabrică în mari cantități prin hidratarea etilenei sau prin reducerea acetaldehidei, care la rândul ei se obține din acetilenă:



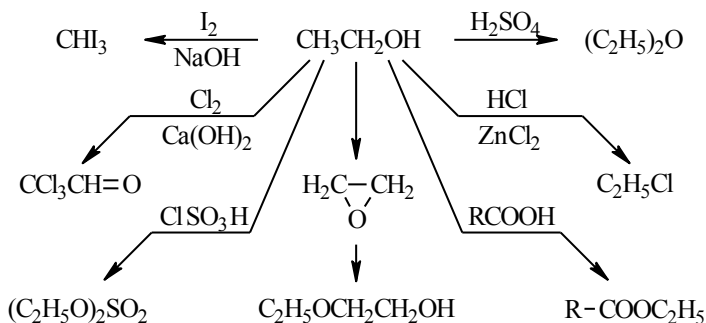
Nu și-a pierdut actualitatea nici metoda de obținere a alcoolului etilic prin fermentația zaharurilor:



Din produsul fermentației ce prezintă un amestec lichid cu 12-18% alcool etilic, prin distilare fracționată se obține un alcool de 94-95% ce conține unele impurități sub formă de aldehydă acetică și amestec de alcooli superiori, numiți *fuzel*. Pentru a înlătura aceste impurități, alcoolul este supus redistilării («rectificării»). Etanolul rectificat prezintă un amestec azeotropic, ce conține 4,5% de apă cu un punct de fierbere (78,15°C) mai scăzut decât al alcoolului pur (78,4°C). Eliberarea de apă sau absolutizarea alcoolului se realizează prin tratare cu substanțe ce se combină chimic cu apa.

Etanolul se întrebuințează ca dizolvant la fabricarea lacurilor, în industria farmaceutică și în parfumerie, ca materie primă la numeroase sinteze organice.

Sinteze pe baza alcoolului etilic



Mari cantități de etanol se utilizează la fabricarea băuturilor alcoolice. Folosirea lui frecventă în alimentație duce la boli grave.

Ciclohexanolul (p.f. 161°C) se fabrică prin hidrogenarea catalitică a fenolului sau prin oxidarea cu aer a ciclohexanului. Se întrebuințează la producerea caprolactamului și a fibrei de capron.

Alcooli nesaturați. *Alcoolul alilic*, 2-propen-1-ol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (p.f. 96°C), se obține la hidroliza clorurii de alil sau la reducerea acroleinei. Mari cantități de alcool alilic se utilizează la fabricarea glicerinei. Pentru el și derivații lui sînt caracteristice unele reacții la dubla legătură. Esterii alcoolului alilic se utilizează ca monomeri la obținerea de compuși macromoleculari.

Alcoolul propargilic, 2-propin-1-ol $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (p.f. 114°C) se obține alături de 1,4-butindiol prin condensarea acetilenei cu

formaldehidă. Pentru el sînt caracteristice reacțiile ambelor grupe funcționale. Se utilizează la diferite sinteze organice.

Alcoolii aromatici. Alcoolul benzilic $C_6H_5CH_2OH$ (p.f. $206^\circ C$) se izolează din unele uleiuri naturale, iar sintetic se obține din clorură de benzil. Dă reacții caracteristice atât pentru alcoolii primari, cît și pentru nucleul aromatic. Se utilizează în parfumerie și la fabricarea lacurilor.

2-Fenil-1-etanolul $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (p.f. $219^\circ C$) este o componentă a uleiului de trandafir, are miros plăcut. Se prepară sintetic din bromură de fenil-magneziu și oxid de etilenă. Se utilizează în parfumerie.

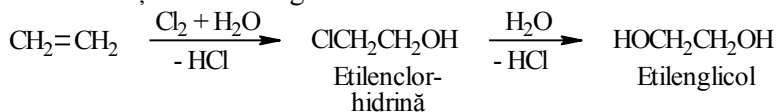
1.2. Alcoolii di- și polihidroxilici

Derivații hidrocarburilor care conțin în moleculă două grupe hidroxil, situate în pozițiile 1,2, 1,3 etc., se numesc *dioli sau glicoli*, iar cei ce conțin mai multe grupe OH se numesc *polioli*. Metodele de obținere a alcoolilor di- și polihidroxilici în mare măsură depind de pozițiile grupelor hidroxil.

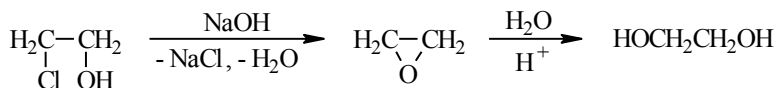
1.2.1. Obținerea

1. Oxidarea dublei legături. Interacțiunea alchenelor cu permanganat de potasiu sau tetroxid de osmiu (OsO_4) este o reacție generală de obținere a *cis*-1,2-diolilor.

2. Hidroliza halohidrinelor. Această metodă este aplicată în industrie la obținerea etilenglicolului din etenă:

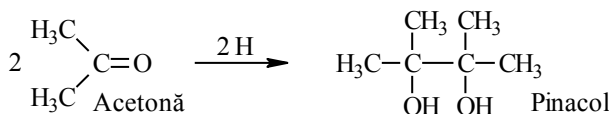


Mai avantajos este procedeul cînd etilenclorhidrina se transformă la început în oxid de etilena, care fiind mai reactiv, ușor se hidratează la încălzire cu acizi drept catalizatori:

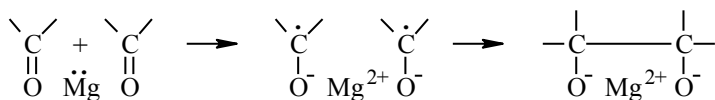


Hidroliza dihalogenurilor respective din cauza insolubilității în apă decurge încet și nu are însemnătate practică.

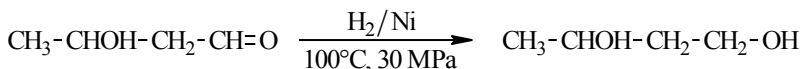
3. Reducerea aldehydelor și cetonelor. Glicolii se obțin la reducerea cetonelor și aldehydelor aromatice sau a celor α, β -nesaturate cu amalgam de magneziu, aliaj zinc-cupru și alte metale. Aldehydele alifatice dau numai alcooli primari. Acetona în asemenea condiții formează un glicol diterțiar, numit *pinacol*:



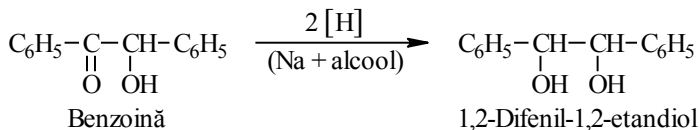
Prin transfer de electroni în această reacție se formează intermediar un radical-ion, care se dimerizează:



4. Reducerea hidroxialdehidelor și hidroxicetonelor. În industrie 1,3-butandiolul se obține prin hidrogenarea 3-hidroxibutanalului:

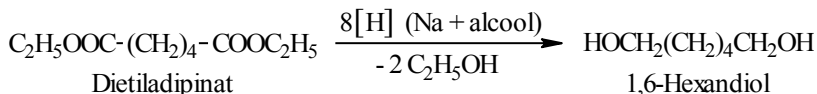


Acest diol servește la obținerea butadienei. La reducerea benzoinei cu sodiu în alcool se formează 1,2-difenil-1,2-etandiol:



În mod similar la reducerea monozaharidelor se obțin polioli.

5. Reducerea esterilor acizilor dicarboxilici. Reacția Bouveault-Blanc poate fi aplicată și la obținerea diolilor cu hidroxili mai depărtați:



1,6-Hexandiolul se utilizează la fabricarea poliesterilor.

1.2.2. Proprietățile fizice

Cu trecerea de la alcoolii monohidroxilici la cei di- și polihidroxilici respectivi crește brusc punctul lor de fierbere. Prin urmare, la polioli asociația moleculară este mai avansată. De aceea glicerol și alți polioli pot fi distilați fără descompunere doar în vid. Din aceeași cauză la diolii și triolii lichizi crește viscozitatea, dispare mirosul, caracteristic alcoolilor monohidroxilici. Polioli sînt substanțe cristaline cu gust dulce.

Diolii inferiori sînt solubili în apă și în eter, iar polioliii practic sînt solubili doar în apă.

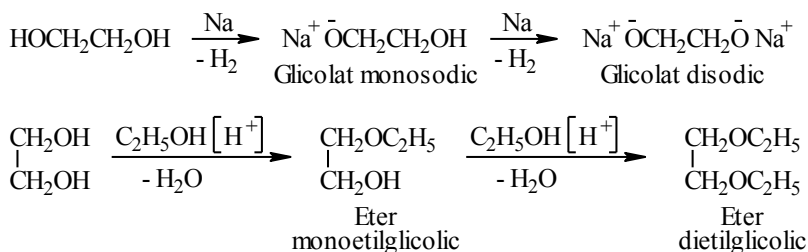
Polioiii cu grupe hidroxil vicinale manifestă proprietăți acide mai puternice decît glicolii respectivi. Ultimii sînt acizi mai tari ca alcoolii monohidroxilici – un fenomen cauzat de efectul $-I$ al legăturilor $C-O$.

1.2.3. Proprietățile chimice

Spre deosebire de alcoolii monohidroxicili, diolii și polioli au unele proprietăți specifice, în primul rând, grupele hidroxil pot reacționa independent sau concomitent, în al doilea rând, se simte influența lor reciprocă.

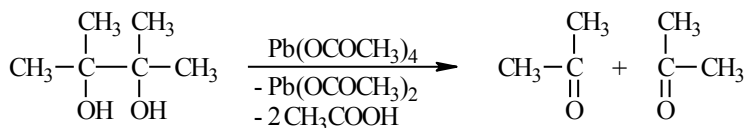
1. Substituția hidrogenului hidroxicil prin sodiu și alchil.

Etilenglicolul poate da glicolați monosodici și disodici, monoeteri și dieteri etc.

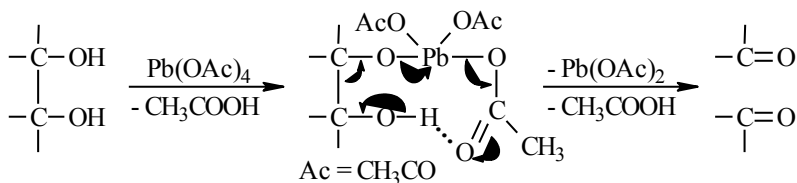


Ca produși secundari în reacția de eterificare se mai formează eter dietilic, dioxan ș.a.

2. Oxidarea. a) Spre deosebire de alcoolii monohidroxicili, oxidarea etilenglicolului cu KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și alți oxidanți duce la un amestec de mai mulți produși, inclusiv acidul oxalic; b) unui oxidanți (tetraacetatul de plumb, acidul periodic) provoacă oxidarea 1,2-dioliilor cu scindarea catenei:



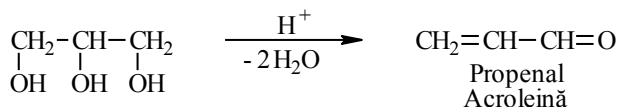
Reacția decurge prin intermediul unui glicolat de plumb, care se descompune intramolecular:



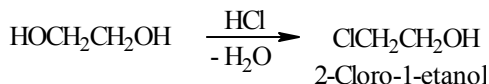
Reacția cu acidul periodic servește pentru determinarea structurii monozaharidelor.

3. Interacțiunea cu acizi minerali. Structura glicolilor, concentrația acizilor și temperatura influențează considerabil mersul reacției.

a) Etilenglicolul la tratare cu acid sulfuric dă 1,4-dioxan și, ca produși secundari, acetaldehidă și 2-metil-1,3-dioxolan. Deshidratarea glicerinei dă acroleină:

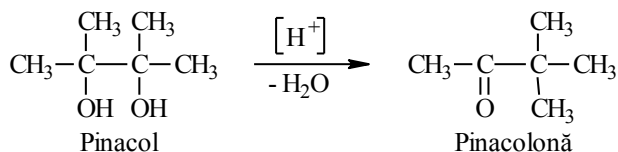


b) La tratarea etandiolului cu clorură de hidrogen se substituie prin clor doar una din grupele hidroxil:

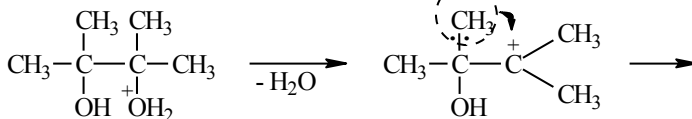


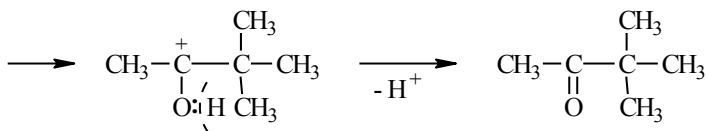
Al doilea hidroxil poate fi substituit numai cu agenți energici, de exemplu cu PCl₅.

c) În mod deosebit interacționează glicolii 1,2-di-terțari cu acidul sulfuric concentrat (la rece) sau clorhidric diluat (la cald), de exemplu:



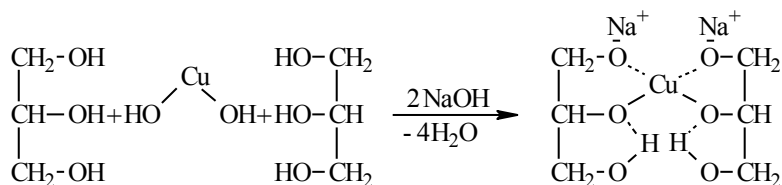
În urma reacției se realizează o transpoziție intramoleculară, numită *transpoziție pinacolică*; ea începe cu scindarea glicolului protonat într-un carbocation, care se stabilizează prin migrarea unei grupe metil:





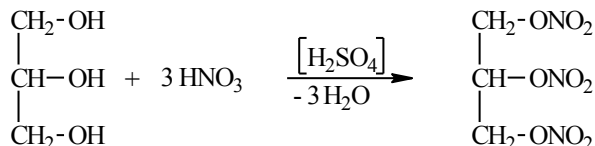
Transpoziția pinacolică poartă un caracter general; ea are loc și în cazul glicolilor diterțiari și disecundari aromatici, cât și la unii 1,2-glicoli din seria cicloalcanilor.

4. Interacțiunea cu hidroxizii metalelor grele. Polioli cu grupe hidroxil vicinale, mai ușor decât glicolii, reacționează cu hidroxizii metalelor grele, cum sînt cuprul și plumbul, dînd alcoolați stabili în mediu apos. De exemplu, glicerolul formează cu hidroxidul de cupru în mediu alcalin gliceratul de Cu (II), care colorează soluția în albastru. Pornind de la faptul că hidroxilul mijlociu al glicerolului ionizează mai ușor (influențează două legături vecine C-O cu efect -I), gliceratul poate adopta următoarea structură:



Doi din hidroxilii rămași coordonează cu cuprul, devin mai acizi și reacționează cu baza alcalină, iar ceilalți doi dau legături de hidrogen. Metalul complexat intramolecular nu se sedimentează în mediul alcalin. Această reacție servește la recunoașterea glicolilor.

5. Esterificarea poliolilor cu acid azotic în prezența acidului sulfuric concentrat se utilizează la obținerea compușilor explozivivi. Astfel, din glicerol se fabrică trinitratul de glicerol:

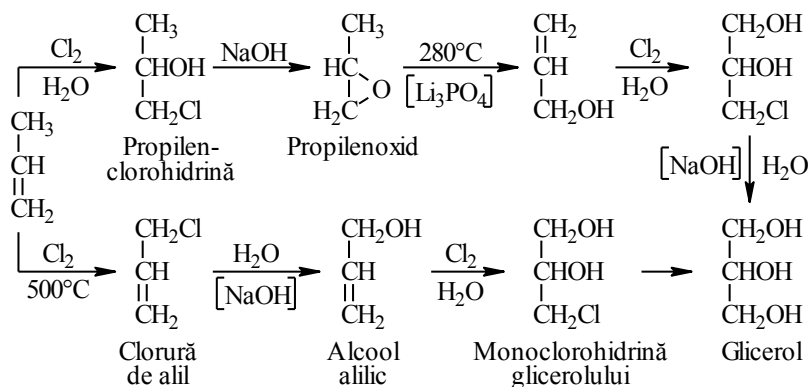


În mod similar interacționează etilenglicolul și glicerina cu acizii organici.

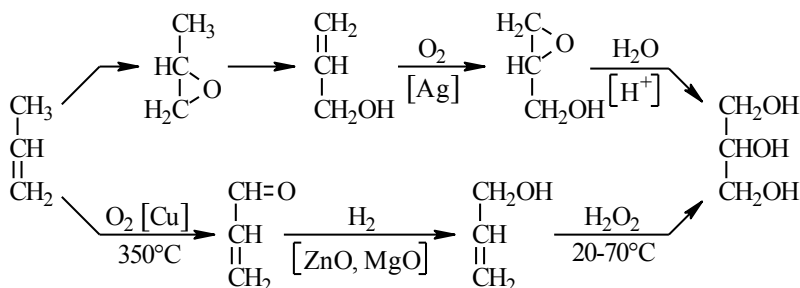
1.2.4. Reprezentanți mai importanți

1,2-Etandiolul, glicolul, etilenglicolul (p.f. 197,6°C) se prepară industrial în cantități mari din etenă (vezi mai sus). Glicolul se utilizează, ca dizolvant, ca anticongelant de apă în radiatoarele automobilelor, la prepararea maselor plastice, la diferite sinteze.

1,2,3-Propantriolul,, glicerolul (p.f. 290°C, p.t. 20°C) obținut pentru prima dată prin saponificarea grăsimilor (C. Scheele, 1780), astăzi se prepară industrial din propenă pe diferite căi:

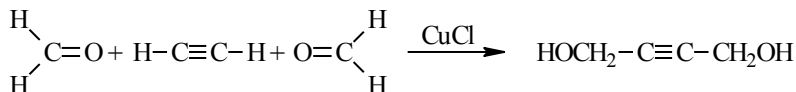


Au fost elaborate și metode de sinteză mai puțin toxice, care nu utilizează clor:

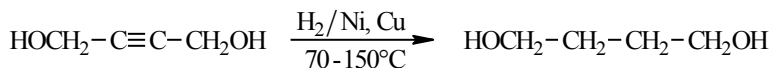


Glicerolul se cristalizează greu, dar păstrat timp îndelungat la 0-5°C, formează cristale cu p.t. 20°C. Glicerolul servește ca materie primă în industria explozivilor (dinamită), în cosmetică și la prepararea maselor plastice.

1,4-Butandiolul și 1,4-butindiolul. 1,4-Butindiolul este obținut în industrie prin condensarea catalitică a acetilenei cu aldehida formică la presiune:



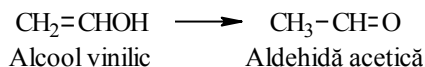
Acest diol prezintă o substanță cristalizată (p.t.58°C), bine solubilă în apă. Servește ca materie primă la obținerea 1,4-butandiolului:



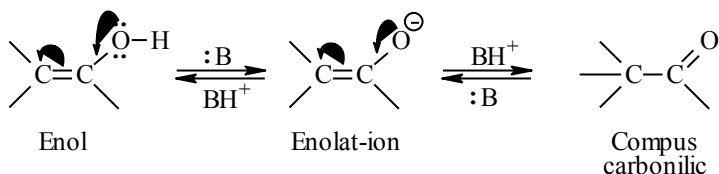
1,4-Butandiolul (p.t. 21°C, p.f.203°C) se utilizează pe larg la sinteza butadienei.

1.3. Enolii

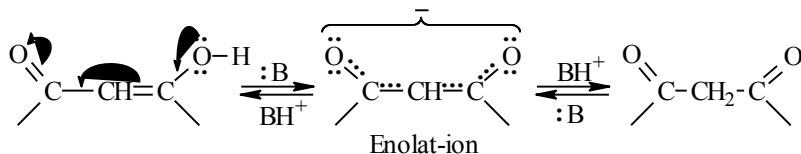
Enolii se formează intermediar prin hidratarea alchinelor sau deshidratarea 1,2-diolilor. Însă acești compuși sînt instabili și se izomerizează în aldehyde sau cetone, de exemplu:



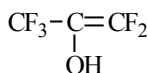
Compusul carbonilic se formează din enol prin migrarea unui atom de hidrogen și deplasarea unei duble legături (*regula Eltekov-Erlenmeyer*). Din cauza conjugării aciditatea enolilor este mai mare decât a alcoolilor monohidroxilici:



Reacția este reversibilă, dar practic echilibrul este deplasat mai mult spre dreapta. Când enolul conține grupe electronegative (CO, COOH, NO₂ etc.) legate de dubla legătură, sistemul conjugat se lărgește și enolat-ionul se stabilizează prin delocalizarea sarcinii:



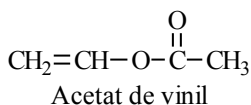
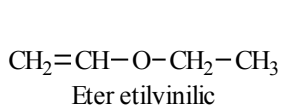
Izomerii de echilibru ce iau naștere se numesc *tautomeri*, iar fenomenul însoțit de migrarea în moleculă a unui proton *tautomerie ceto-enolică prototropică*. Unii tautomeri hidroxilici sînt stabili și izolabili, de exemplu:



Pentafluoro-1-propen-2-ol

În majoritatea cazurilor nereușita izolării ambilor tautomeri se poate datora vitezei foarte mari de transformare reciprocă a lor sau existenței unei forme în cantități foarte mici.

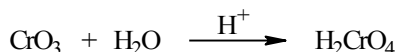
La înlocuirea în enoli a atomului de hidrogen al grupei hidroxil printr-o grupă alchil sau acil se obțin derivați stabili, de exemplu:



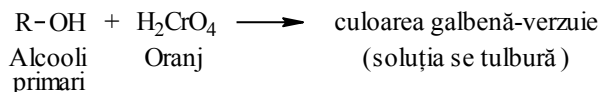
Asemenea compuși se obțin prin adiție la acetilenă a alcoolilor sau acizilor carboxilici. Astfel, industrial se obțin monomeri, care se utilizează la fabricarea maselor plastice.

1.4. Analiza alcoolilor

Pentru identificarea alcoolilor se folosesc reacții cunoscute, cu ajutorul cărora compusul cercetat se clasează la alcoolii, apoi se determină dacă acesta este alcool primar, secundar sau terțiar. Un reactant eficient este soluția de anhidridă cromică în acid sulfuric, care conține acid cromic:



Alcoolii primari și secundari, spre deosebire de alchene și alchine, schimbă culoarea acestui reactant din oranj în galben-verzui în decurs de câteva secunde, iar alcoolii terțiari nu produc nici o schimbare:



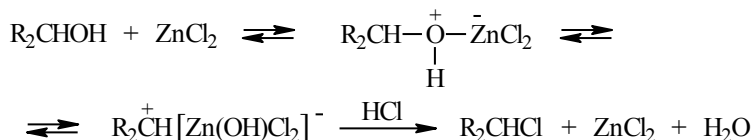
Această reacție nu este universală; aldehidele dau același rezultat.

Spre deosebire de alchene și alchine alcoolii primari, secundari și terțiari nu decolorează bromul în soluție de tetraclorometan. Ei nu reacționează nici cu soluția bazică de permanganat de potasiu la rece. Astfel, prin păstrarea culorii ionului MnO_4^- se pot deosebi alcoolii de alchene și alchine.

La diferențierea alcoolilor primari, secundari și terțiari se utilizează și *reactantul Lucas* (un amestec de acid clorhidric și clorură de zinc), în care se dizolvă alcoolii ce conțin 1-6 atomi de carbon. Probele cu acest reactant dau următoarele rezultate:

Alcoolii terțiari: (R_3COH)	soluția se încălzește și imediat se depune un lichid uleios, clorură de alchil.
Alcoolii secundari: (R_2CHOH)	soluția nu se încălzește, lichidul uleios se depune timp de 5 min.
Alcoolii primari: (RCH_2OH)	la temperatura camerei timp de o oră nu se observă schimbări.

Această ordine a reactivității alcoolilor coincide cu ordinea micșorării stabilității carbocationilor: terțiar > secundar > primar. Prin urmare, alcoolii secundari și terțiari reacționează după mecanismul $\text{S}_\text{N}1$:



Alcoolii primari reacționează lent după mecanismul $\text{S}_\text{N}2$:



Deoarece rezultatele acestor probe depind de stabilitatea carbocationilor intermediari, era de așteptat ca alcoolii benziici și alilici să reacționeze mai ușor decât alcoolii primari. Într-adevăr, acești alcooli, care formează carbocazioni stabiliizați prin conjugare, reacționează imediat cu reactantul Lucas.

Pentru alcoolii primari și secundari este caracteristică proba cu formare de iodoform.

Analiza spectrală IR și ^1H -RMN. Alcoolii pot fi identificați după benzile de absorbție în regiunea $3000\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare vibrațiilor de valență ale grupelor hidroxiil:

$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\text{OH}\cdots\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{O}}}-\text{R}$	$\begin{array}{c} >\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \vdots \\ >\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$
$\nu\text{OH} \sim 3650\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{OH} \sim 3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{OH} \sim 3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$
În fază gazoasă, lipsesc legăturile de hidrogen	În fază lichidă, legături de hidrogen intermoleculare	legături de hidrogen intramoleculare

Banda de absorbție în regiunea $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrațiilor de valență ale legăturii C-O:

$\square_{\text{C-O}} \sim 1050\text{ cm}^{-1}$	$\square_{\text{C-O}} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$	$\square_{\text{C-O}} \sim 1150\text{ cm}^{-1}$
În alcoolii primari	În alcoolii secundari	În alcoolii terțiari

Deplasarea chimică a protonului hidroxiilic în spectrul ^1H -RMN depinde de natura dizolvantului, în dimetilsulfoxid, care cu alcoolii dă legături de hidrogen, semnalul este deplasat într-un câmp slab ($\square_{\text{OH}} \square 5\text{ ppm}$) și scindează în funcție de structura alcoolului:

$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$	$\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$
$\square(\text{OH})$ – triplet	$\square(\text{OH})$ – dublet	$\square(\text{OH})$ – singlet

Exerciții

1. Scrieți formulele de structură ale izomerilor alcoolului pentilic (8 izomeri) (cu excepția celor optic activi), numiți-i după nomenclatura IUPAC și răspundeți la următoarele întrebări:

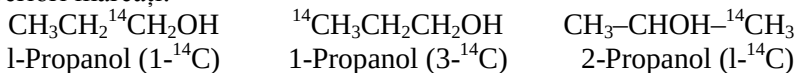
- a) care din ei sînt alcooli primari, secundari sau terțiari?
- b) propuneți diferite căi de preparare a acestor alcooli, folosind ca materie primă alcooli inferiori și substanțele anorganice necesare;
- c) aranjați-i în ordinea creșterii acidității și a punctelor de fierbere;
- d) indicați ce alchene formează ei la încălzire cu H_2SO_4 concentrat:
 - aranjați carbocationii intermediari în ordinea creșterii stabilității lor;
 - în ce cazuri carbocationii se izomerizează?
 - aranjați alchenele în ordinea creșterii stabilității lor;
 - egalați ecuațiile reacțiilor de oxidare a alcoolilor primari cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 pînă la acizii carboxilici respectivi;
 - egalați ecuațiile reacțiilor de oxidare a alcoolilor secundari cu KMnO_4 .
- e) care din ei dau reacția iodoformică?
- f) cum pot fi deosebiți alcoolii primari și secundari de cei terțiari cu ajutorul reactantului Lucas și spectral în infraroșu?

2. La încălzirea a 37 g de alcool cu acid sulfuric concentrat s-au obținut 8,96 L de alchenă fără impurități de alchene izomere. Determinați formula moleculară și de structură a alcoolului, dacă randamentul hidrocarburii constituie 80% față de cel teoretic. Alchena obținută prin ozonare și descompunerea ozonidei dă numai aldehydă acetică. Scrieți formulele de structură și numiți produșii principali ai reacției (dacă ea merge) acestui alcool cu următorii reactanți:

- | | |
|---|--|
| a) H_2SO_4 concentrat la rece | î) CH_3MgI |
| b) H_2SO_4 la încălzire | j) Cu, 300°C |
| c) KMnO_4 (soluție diluată la rece) | k) CuO, 250°C |
| d) H_2CrO_4 | l) H_2 , Ni |
| e) Br_2/CCl_4 | m) O_2 (în flacără) |
| f) HBr concentrat | n) NaOH (soluție apoasă) |
| g) $\text{P} + \text{I}_2$ | o) $\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ |
| h) Na | p) $\text{H} + \text{CH}_3\text{COOH}$ |
| i) CH_3COOH , H^+ | r) $\text{H} + \text{CH}_3\text{I}$ |

3. Compușii marcați cu anumiți izotopi se utilizează la studiul mecanismelor de reacție și al unor procese biologice. Cum se pot

obține în laborator din etanol și metanol marcat $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ alcoolii superiori marcați:



4. Din etanol și D_2O obțineți următoarele hidrocarburi marcate cu atomi de deuteriu:



5. Propuneți metode de preparare a următorilor compuși din ciclohexanol și compușii anorganici necesari:

- | | |
|------------------|--|
| a) ciclohexan | e) <i>trans</i> -1,2-diclorociclohexan |
| b) ciclohexanonă | f) 2-clorociclohexanol |
| c) ciclohexenă | g) acid adipic ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) |
| d) 1,6-hexandial | h) <i>cis</i> -1,2-ciclohexandiol |

6. Propuneți metode de obținere a următorilor compuși din benzen și etanol, folosind reactanții anorganici necesari:

- | | |
|---------------------|------------------------|
| a) 2-fenil-1-etanol | d) 4-nitroetilbenzen |
| b) 1-fenil-1-etanol | e) 1-fenil-1-nitroetan |
| c) etilciclohexan | f) stiren |

7. a) Compusul A cu formula $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ dă următoarele reacții:

- 1) $\text{A} + \text{Na} \rightarrow$ elimină gaz
- 2) $\text{A} + \text{KMnO}_4$ (soluție apoasă, încălzire) $\rightarrow$ sediment brun
- 3) $\text{A} + \text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ colorație albastră-verzuie
- 4) $\text{A} + \text{Br}_2/\text{CCl}_4 \rightarrow$ colorația bromului nu dispare
- 5) $\text{A} + \text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ sediment galben
- 6) rotește planul luminii polarizate.

Ce prezintă compusul A? Scrieți ecuațiile reacțiilor?

b) Compusul B este izomerul compusului A, dar este optic inactiv. El se comportă la fel ca compusul A, dar nu dă reacția 5; cu reactivul Lucas reacționează numai la încălzire. Ce prezintă compusul B?

8. Identificați izomerii A și B cu formula $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ după următoarele constante ale ^1H -RMN (8, ppm):

- izomerul A:
- a) singlet $\square$ 2,33; 1 H
 - b) dublet, $\square$ 3,92; 1 H, $J = 7$ Hz
 - c) dublet, $\square$ 4,98; 1 H $J = 7$ Hz,
 - d) singlet, $\square$ 6,81; 10 H

- e) singlet, $\square$ 6,99; 5 H
izomerul B: a) singlet, $\square$ 2,14; 1 H
b) singlet, $\square$ 3,55; 2 H
c) multiplet, $\square$ 7,25; 15 H

Ambii izomeri la oxidare cu KMnO_4 dau acid benzoic și benzofenonă. Cu ce reactant pot fi identificați chimic acești izomeri?

1.5. Fenolii monohidroxilici (arenoli)

Cel mai simplu arenol (ArOH) se numește *fenol* ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$). Derivații lui au denumiri asemănătoare, avînd ca bază cuvîntul «fenol», precedat de poziția și numele grupei funcționale. Metilfenolii sînt denumiți mai frecvent o, *m*- sau *p*-cresoli (tab.2).

Tabelul 2. Caracteristici ale unor arenoli

Denumirea	Formula	P.t.	P.f.	$K_a \cdot 10^{10}$
Fenol	C_6H_5OH	41	182	1,10
o-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	31	191	0,63
m-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	11	201	0,98
p-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	36	202	0,67
p-Clorfenol	$Cl-C_6H_4-OH$	43	220	6,30
p-Nitrofenol	$O_2N-C_6H_4-OH$	114		690
□-Naftol	$C_{10}H_7OH$	94	278	0,01

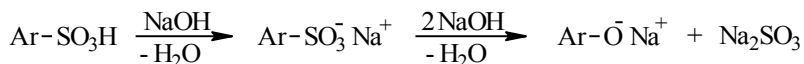
În unele cazuri acești compuși sînt priviți ca derivați ai altor clase de substanțe și pentru denumirea lor se folosește prefixul «hidroxi», de exemplu: acidul 3-hidroxibenzoic (HOC_6H_4COOH).

Fenolii au aceeași grupă funcțională ca și alcoolii, dar se deosebesc esențial după metodele de obținere și proprietățile chimice.

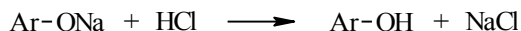
1.5.1 Obținerea

Fenolul și omologii lui sînt eliminați din gudroanele cărbunilor de pămînt. Aplicare largă au și metodele sintetice de obținere.

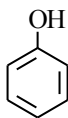
1. Topirea alcalică a acizilor sulfonici aromatici. Bazele alcaline dau la început sărurile respective, care apoi elimină sulfiți cu formare de fenolați:



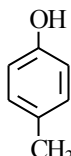
La acidularea fenolaților se obțin fenolii respectivi:



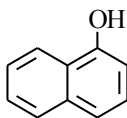
Astfel, prin topirea alcalică în industrie din acizii benzensulfonic, *p*-toluensulfonic, □- și □-naftalinsulfonic ș.a. se obțin fenolii respectivi:



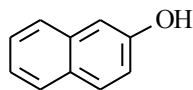
Fenol



p-Cresol

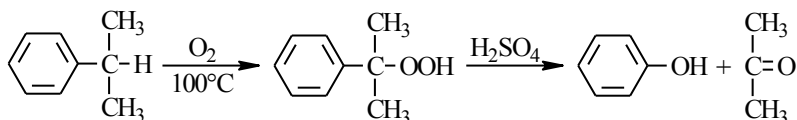


α -Naftol

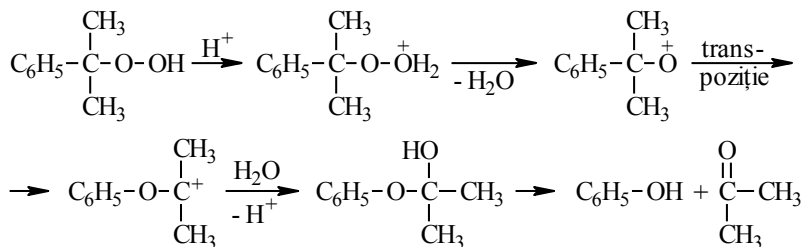


β -Naftol

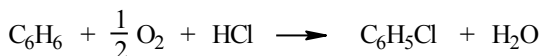
2. Metoda cumenică. Această metodă cuprinde autooxidarea izopropilbenzenului (cumenului) cu oxigen și descompunerea la încălzire cu acid mineral a hidroperoxidului de cumen. Concomitent cu fenolul se obține și acetonă - un produs de mare importanță tehnică:



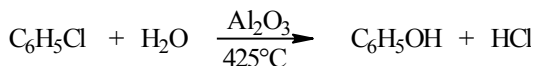
Mecanismul scindării hidroperoxidului este heterolitic:



3. Metoda Raschig constituie un procedeu continuu, care decurge în două faze. În prima fază benzenul gazos, trecut în amestec cu aer și clorură de hidrogen peste un catalizator de clorură cuprică, prin clorurare se transformă în clorobenzen:

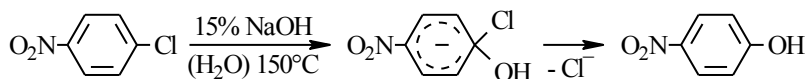


În faza a doua se produce hidroliza catalitică a clorobenzenului cu vapori de apă:

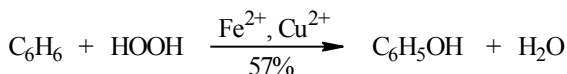


Acidul clorhidric format se reîntoarce în proces. Această metodă are un anumit avantaj economic comparativ cu hidroliza nemijlocită a

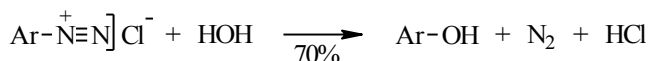
clorobenzenului. Introducerea în clorobenzen a grupelor acceptoare de electroni, de exemplu NO₂, accelerează hidroliza:



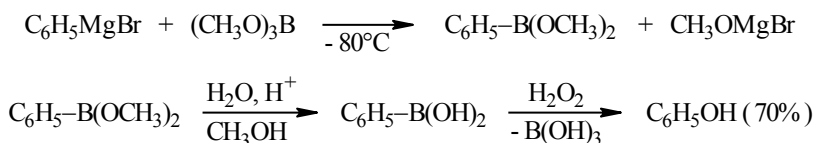
4. Hidroxilarea directă. Se cunosc și metode catalitice, bazate nemijlocit pe *substituția hidrogenului în benzen prin grupa hidroxil* cu ajutorul peroxidului de hidrogen:



5. În laborator fenolii se obțin prin *descompunerea sărurilor de arildiazoni* în soluție apoasă la încălzire:



6. O altă metodă de laborator folosește *reactivul Grignard și esterul metilic al acidului boric*, de exemplu:



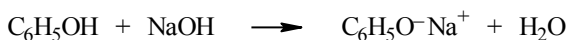
1.5.2. Proprietățile fizice

Fenolii monohidroxilici sînt substanțe solide, cu miros pătrunzător. Unii din ei pot fi distilați la presiune atmosferică fără descompunere, în apă sînt puțin solubili, dar se dizolvă ușor în dizolvanți organici polari. Densitatea fenolilor $d > 1$. Energia de ionizare la fenol (8,5-8,6 eV) este mai mică decît la benzen sau ciclohexanol, iar dipolmomentul lui (μ 1,5-1,6 D), spre deosebire de cel al ciclohexanolului, este îndreptat spre nucleul aromatic. Aceste date dezvăluie caracterul donor de electroni al grupei hidroxil în fenoli.

1.5.3. Proprietățile chimice

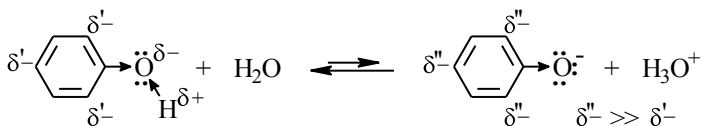
Fenolii participă ușor la reacții însoțite de scindarea legăturii ArO–H și la cele de substituție în nucleul aromatic. La fenoli (spre deosebire de alcoolii) reacțiile cu ruperea legăturii Ar–OH se realizează mai greu.

1. Reacții cu scindarea legăturii ArO–H. a) *Aciditatea fenolilor.* Fenolii ca acizi sînt mai tari decît alcoolii (de cea 10^6 ori), dar mai slabi decît acizii carboxilici, inclusiv acidul carbonic. Ei se dizolvă în soluție apoasă de bază alcalină cu formare de fenoxizi:

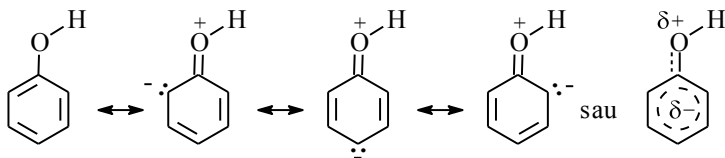


Fiind sărurile unor acizi slabi și baze tari, soluțiile fenoxizilor au reacție bazică. Fenolii sînt eliberați din fenoxizi prin acidulare.

Aciditatea mai avansată a fenolilor comparativ cu cea a alcoolilor se datorește unor efecte de conjugare +M cu implicarea electronilor neparticipanți ai oxigenului, care stabilizează ionul de fenoxid prin delocalizarea sarcinii lui (+M >> –I) :



Pozitivarea oxigenului poate fi redată și prin următoarele formule de rezonanță:

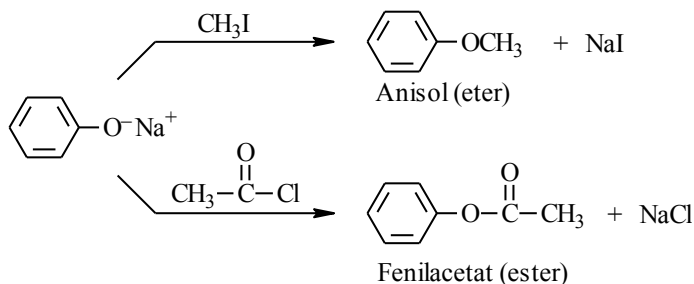


Caracterul de dublă legătură Ar=OH explică inerția grupelor OH în reacțiile de substituție.

În soluție apoasă de clorură ferică fenolii dau o colorație roșie-violetă, iar cresolii o colorație albastră cauzată de formarea unor complecși cu structura complicată.

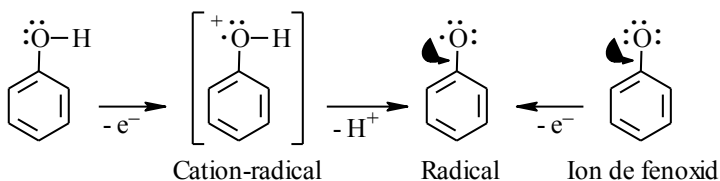
Această reacție servește la recunoașterea calitativă a fenolilor.

2. Obținerea de eteri și esteri. Fenoxizii metalelor alcaline ușor se alchilează cu halogenoalcani sau se acilează cu cloruri de acil, de exemplu:

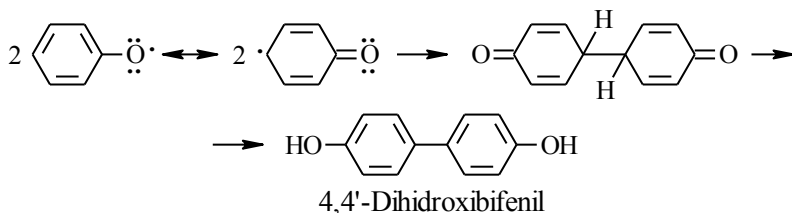


Esterificarea cu acizi carboxilici, caracteristică pentru alcoolii, în cazul fenolilor decurge greu din cauza conjugării.

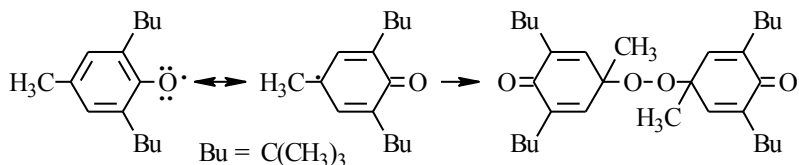
3. Oxidarea. Oxidarea fenolilor are loc prin cationi-radicali și radicali liberi ca intermediari; mai ușor se oxidează ionul de fenoxid:



Radicalii, stabilizându-se prin conjugare, se dimerizează:



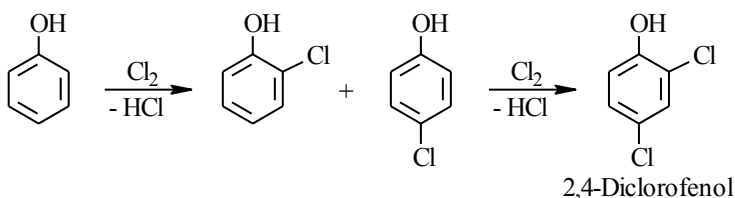
Stabilitatea radicalilor de fenoxil crește o dată cu introducerea substituenților voluminoși în pozițiile orto și para. De exemplu, din 4-metil-2,6-di-*terț*-butilfenol (*ionol*) au fost obținuți radicali liberi în stare cristalizată; ei ușor interacționează cu oxigenul:



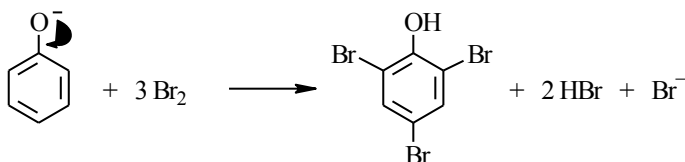
Această reacție stă la baza utilizării ionolului ca antioxidant pentru stabilizarea cauciucurilor și a maselor plastice.

4. Reacțiile de substituție electrofilă. Grupa hidroxil, ca donor de electroni (+M), ușurează reacțiile de substituție electrofilă.

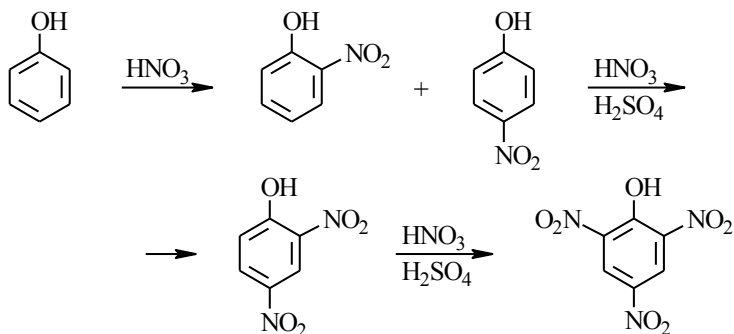
a) Halogenarea decurge fără catalizator:



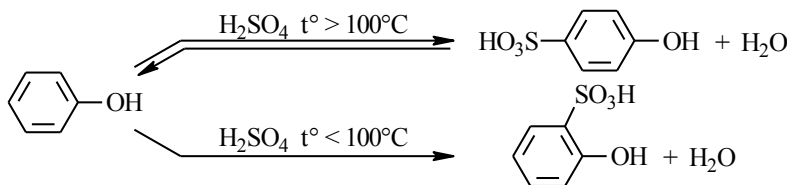
Ionul de fenoxid este mult mai activ decât fenolul neionizat. Cu apa de brom el interacționează la rece, formînd 2,4,6-tribromofenol, un precipitat alb insolubil, care poate fi dozat cantitativ:



b) Nitrarea fenolului duce la un amestec de *o*- și *p*-nitrofenoli, care prin continuarea nitrării trec în 2,4,6-trinitrofenol (*acid picric*), substanță explozivă:

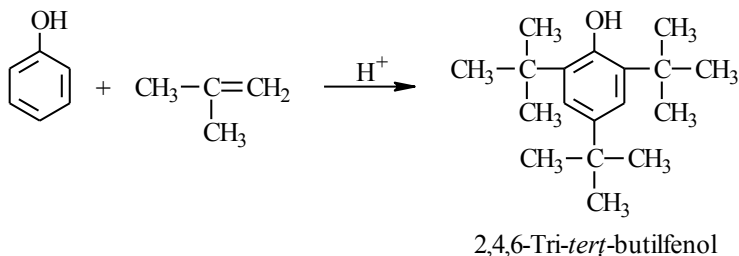


c) Sulfonarea fenolului dă un amestec de acizi *o*- și *p*-fenol-sulfonici:



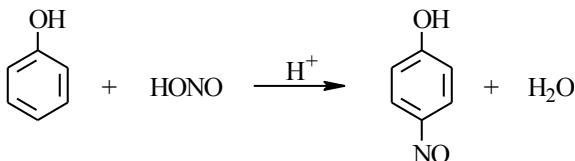
Conținutul izomerului *orto* depinde de durata și temperatura reacției, care se supune controlului cinetic și termodinamic. La temperatură mai scăzută se obține izomerul *orto* cu viteza de formare mai mare, iar la temperatură ridicată, datorită reversibilității reacției, se ajunge la o stare de echilibru, în care predomină izomerul *para*, termodinamic mai stabil.

d) Nucleul fenolic, activat de grupa hidroxil, poate fi ușor alchilat cu alcooli secundari și terțiari, precum și cu alchene în prezență de H_2SO_4 , BF_3 sau AlCl_3 :

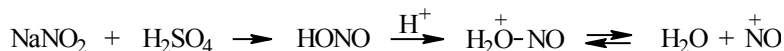


2,4,6-Tri-*terț*-butilfenolul servește ca antioxidant pentru benzina de cracare, diferiți monomeri și polimeri vinilici.

e) Fenolul se nitrozează la rece cu acid azotos în poziția **para**:



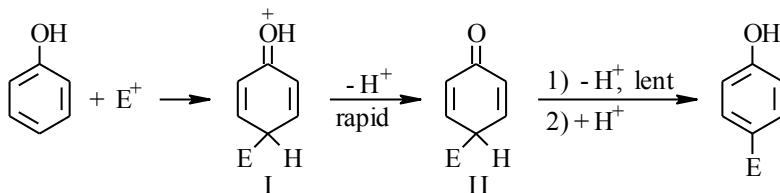
Agentul de nitrozare este cationul de nitrozoniu, care se formează asemănător cationului de nitroniu:



□-Naftolul se nitrozează în poziția 4, iar □-naftolul în poziția 2.

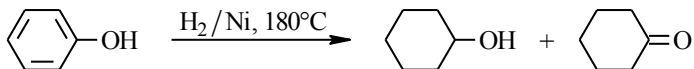
Fiind substanțe active, nitrozocompușii se izomerizează în oxime, și se condensează cu aminele.

Mecanismul reacțiilor de substituție la fenoli. Conform unor date cinetice, se admite formarea intermediarului I, care pierde ușor un proton de la oxigen, trecînd în II. Molecula acestuia este neutră și deci este mai stabilă decît intermediarul ionic al substituției la benzen. La etapa finală compusul II, fiind un acid conjugat, elimină un proton, apoi adăunează protonul în altă poziție, restabilind sistemul aromatic, energetic favorabil:



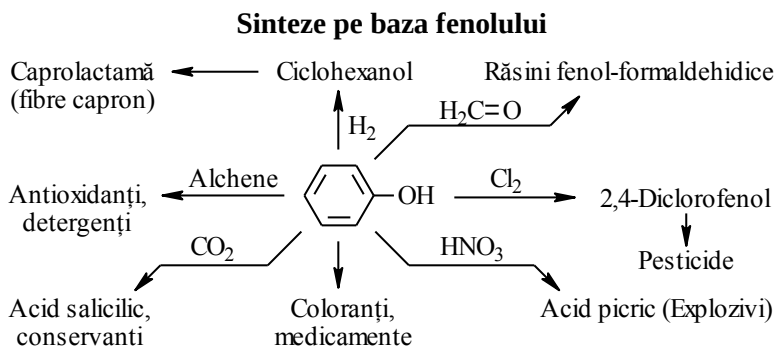
unde E^+ este agent electrofil de alchilare, sulfonare, nitrozare etc. Această interpretare este în deplin acord cu faptul că ruperea legăturii C–H are loc mai lent decît formarea legăturii C–E (contrar celor observate la benzen).

5. Hidrogenarea. La hidrogenare catalitică fenolul dă un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă:



1.5.4. Reprezentanți mai importanți

Fenolul se obține prin extragere din gudroane (10%) și pe cale sintetică (90%); volumul anual constituie circa 1,5-2 mln. tone. Se utilizează ca antiseptic și ca materie primă la diferite sinteze:



Cresolii se obțin din gudroanele cărbunilor de pământ. Servesc la fabricarea bachelitei și ca antiseptice (posedă proprietăți bactericide mai puternice decât fenolul).

Ionolul (2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolul) p.t. 70°C , se obține prin alchilarea p-cresolului cu izobutenă; inhibă procesele de oxidare și se utilizează ca antioxidant.

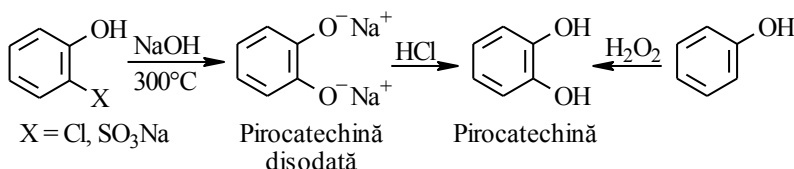
□- și □-*Naftolii* se obțin din acizii sulfonici respectivi prin topire cu baze alcaline. Servesc ca componente de cuplare la prepararea coloranților azoici.

1.6. Fenolii di- și polihidroxilici (arendiolii, arenpoliolii)

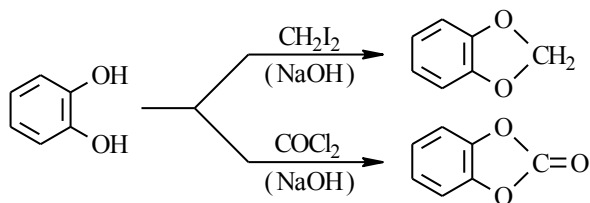
Fenolii cu mai multe grupe hidroxil în nucleul benzenic sînt compuși cristalini, solubili în apă și dizolvanți organici polari, insolubili în alcani. Sînt ușor oxidabili și de aceea nu se întîlnesc în stare liberă în natură. Derivații arenpoliolilor, în special eterii lor sînt mult răspîndiți în regnul vegetal.

Numele arenpoliolilor este alcătuit după regulile cunoscute; mai frecvent sînt folosite denumirile triviale.

Pirocatechina, 1,2-dihidroxibenzenul (p.t. 104°C), se obține prin distilarea uscată a unor taninuri și prin topirea alcalină a o-clorofenolului sau a acidului o-fenolsulfonic; se aplică și metoda de oxidare directă a fenolului:



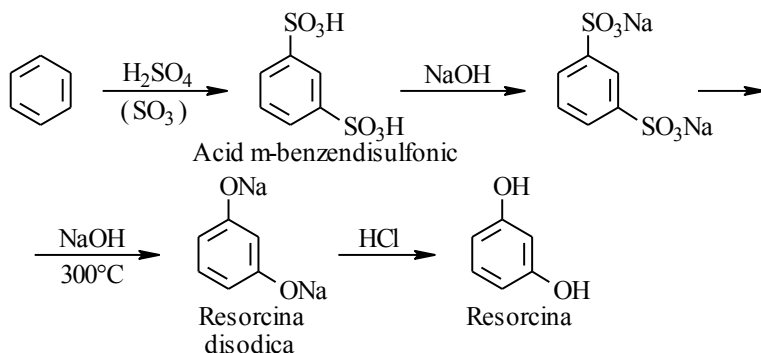
Pirocatechină este un acid slab; derivatul ei disodic se obține numai într-un mediu puternic bazic. Poate fi oxidată chiar de oxidanți slabi ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) în *orto*-chinonă. Cu clorura ferică dă colorație verde. Ca și fenolii monohidroxilici formează eteri și esteri, iar cu iodura de metilen și cu fosgen în soluție alcalină dă compuși ciclici, eterul metilenic al pirocatechinei și carbonatul de pirocatechină:



Pirocatechina dă reacții normale de substituție electrofilă (de halogenare, nitrare ș.a.).

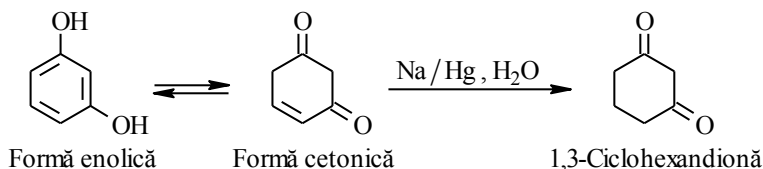
Pirocatechina servește ca revelator fotografic, iar în chimia analitică este utilizată la determinarea unor metale (Fe, Mo, Ti ș.a.).

Resorcina, 1,3-dihidroxibenzenul (p.t. 114°C), se obține din benzen după următoarea schemă:

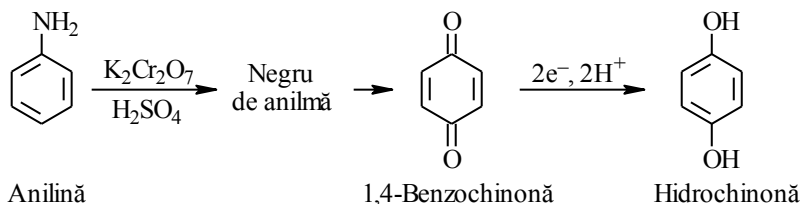


După proprietăți resorcina se aseamănă cu pirocatechină, dar nu dă cu CH_2I_2 și COCl_2 eteri și esteri ciclici, iar cu FeCl_3 dă colorație violetă-închis, care dispare în mediu slab bazic la tratare cu soluție de acetat de sodiu. Dintre reacțiile de substituție electrofilă mai importante sînt cele de cuplare și de acilare, cu ajutorul cărora în industrie se obțin coloranți azoici și antioxidanți.

În unele reacții resorcina se comportă ca și cum ar avea o formulă tautomeră (formă cetonică). Acest lucru este confirmat prin izolarea 1,3-ciclohexandionei după hidrogeriarea resorcinei cu amalgam de sodiu:



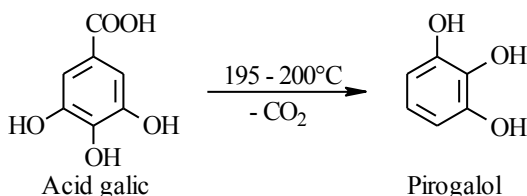
Hidrochinona, 1,4-dihidroxibenzenul (p.t. 169°C), se obține din substanțele respective prin aceleași metode ca și pirocatechina. Se mai obține printr-o reacție de oxidare a anilinei după următoarea schemă:



Hidrochinona dă majoritatea reacțiilor cunoscute pentru izomerii săi orto și meta. Cu clorura ferică ea nu dă colorație caracteristică, dar se oxidează în chinonă, care prezintă cristale de culoare galbenă.

Hidrochinona se utilizează ca revelator fotografic, inhibitor în unele reacții radicalice la diferite sinteze.

Pirolgalolul, 1,2,3-trihidroxibenzenul (p.t. 132°C), se formează la decarboxilarea acidului galic:



Soluția alcalină de pirolgalol absoarbe cantitativ oxigenul molecular și se utilizează la analiza gazelor.

1.7. Analiza fenolilor

Fenolii sînt acizi mai tari ca alcoolii, dar mai slabi ca acidul carbonic. De aceea un compus care nu se dizolvă în soluție apoasă de hidrogenocarbonat de sodiu, dar se dizolvă în soluție apoasă de bază alcalină, poate fi clasat cu o anumită probabilitate la fenoli.

Unii fenoli (și enoli) pot fi identificați după colorația pe care o dau cu clorura ferică (culoarea variază de la albastru pînă la roșu). Pentru identificarea fenolilor se aplică reacția de bromurare și analiza spectrală.

Spectre IR. Vibrația de valență a legăturii O–H în fenolii asociați, la fel ca și în alcooli, produce o bandă lată ce cuprinde regiunea 3200–3600 cm⁻¹.

Fenolii însă se deosebesc de alcooli prin poziția benzii vibrațiilor de valență ale legăturii C–O:

1230 cm⁻¹, la fenoli

1050–1200 cm⁻¹, la alcooli

Spectre ¹H-RMN. Ca și la alcooli, poziția semnalului $\square H$ al protonului din grupa OH fenolică depinde de tăria legăturii de hidrogen, temperatură, concentrația soluției și de natura dizolvantului. De aceea semnalul poate fi înregistrat în regiunea $\square 4\text{--}7$ ppm, iar în cazul fenolilor cu legături puternice de hidrogen – într-un câmp mai slab ($\square 6\text{--}12$ ppm).

Exerciții

1. Propuneți metode de laborator sau industriale de obținere a următorilor fenoli din benzen sau toluen, folosind compușii anorganici și organici necesari:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| a) fenol | g) 2,4,6-tri- <i>terț</i> -butilfenol |
| b) <i>p</i> -cresol | h) acid 4-fenolsulfonic |
| c) 3-bromofenol | i) pirocatechină |
| d) 2,6-dibromo-4-metilfenol | î) 1,3-dihidroxibenzen |
| e) 2,4,6-trinitrofenol | j) hidrochinonă |
| f) 2,6-diizopropil-4-metilfenol | |

2. Scrieti ecuațiile reacțiilor (dacă decurg) dintre fenol și următorii reactanți:

- | | |
|--|---|
| a) NaOH (soluție apoasă) | h) HBr conc., t°C |
| b) NaNO ₂ , H ₂ SO ₄ (diluât) | i) anhidridă acetică |
| c) H ₂ , Ni, 200°C, 20 at. | î) clorură de tionil |
| d) acid acetic (H ₂ SO ₄) | j) apă de brom |
| e) clorură de benzii (NaOH, H ₂ O) | k) H ₂ SO ₄ , t<100°C |
| f) <i>p</i> -clorotoluen (NaOH, H ₂ O) | l) NaHCO ₃ |
| g) 2,4-dinitroclorobenzen (NaOH, H ₂ O) | m) FeCl ₃ |

3. La interacțiunea compusului A (10,8 g) cu iodura de metilmagneziu s-au format 2,24 l de gaz. Pentru A sînt caracteristice următoarele proprietăți:

- este insolubil în: apă, soluție de HCl, soluție de NaHCO₃;
- cu soluția de FeCl₃ dă colorație albastră;
- cu apă de brom formează precipitat;

d) la 200°C, 20 kPa (Ni) adăunează 3 moli de hidrogen;

e) are punctul de topire de 191°C.

Ce formulă moleculară și de structură are compusul A? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

4. Determinați structura compusului $C_6H_6O_2$ care:

a) se dizolvă în apă;

b) reacționează cu apa de brom;

c) nu reacționează cu soluția apoasă de $NaHCO_3$;

d) cu soluția apoasă de $FeCl_3$ dă cristale galbene;

e) în spectrul RMN dă semnale;

1) singlet, $\square$ 4,52 ppm (2H);

2) singlet, $\square$ 7,32 ppm (4H).

5. La neutralizarea amestecului de alcool etilic și fenol s-au consumat 25 ml soluție apoasă de hidroxid de potasiu de 40% ($d = 1,4 \text{ g/cm}^3$). Același amestec, tratat cu sodiu metalic, elimină 6,72 l de gaz (c.n.). Determinați componența procentuală a amestecului.

6. La neutralizarea a 10 g soluție de fenol și acid acetic în apă s-au consumat 93 ml soluție de NaOH de 3% ($d = 1,03 \text{ g/cm}^3$), iar la tratarea aceleiași cantități de soluție cu surplus de apă de brom s-au depus 7,38 g de precipitat. Determinați conținutul acidului acetic și fenolului în soluție.

6. COMBINAȚIILE ORGANICE ALE AZOTULUI

Printre combinațiile organice ale azotului cu legături directe dintre carbon și azot, C-N, se disting nitrocompuși alifatici și aromatici ($R-NO_2$, $Ar-NO_2$), respectiv nitrozoderivați ($R-NO$, $Ar-NO$), amine ($R-NH_2$, $Ar-NH_2$), hidroxilamine ($R-NHOH$, $ArNHOH$), hidrazine ($R-NHNH_2$, $ArNHNH_2$), diazoderivați ($R_2C=N^+=N^-$, $Ar-N^+ \equiv N^-X^-$), azoderivați ($R-N=N-R$, $Ar-N=N-Ar$) ș.a. Acești compuși pot fi considerați ca derivați ai hidrocarburilor în care grupele alchil, alchenil, aril ș.a. sînt legate cu grupele funcționale corespunzătoare. Unele combinații cu legături C-N, C=N, $C \equiv N$ sînt compuși heterociclici sau derivați ai aldehydelor, cetonelor, acizilor etc. În continuare vor fi studiați mai detaliat nitrocompușii, aminele și diazoderivații. Celelalte clase de substanțe vor fi examinate doar ca intermediari în unele transformări chimice.

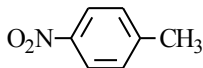
6.1. Nitrocompușii

Se disting nitrocompuși primari, secundari și terțiari, pentru denumirea căroră se folosesc mai frecvent nomenclaturile IUPAC și cea rațională, de exemplu:

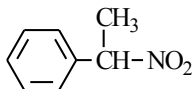
$CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$	1-nitrobutan (primar)
$CH_3-CH(NO_2)CH_2CH_3$	2-nitrobutan (secundar)
$(CH_3)_3CNO_2$	2-nitro-2-metilpropan (terțiar)
$CH_2=CH-NO_2$	nitroetenă



1-nitro-1-metilciclohexan



p-nitrotoluen



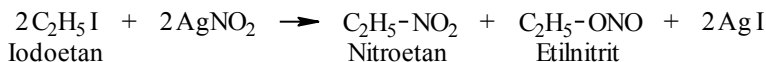
1-nitro-1-feniletan (nitrofenilmetilmetan)

Nitrocompuşii aromatici, în care grupa nitro este legată de nucleul aromatic, după structură şi proprietăţi se comportă ca cei terţiari.

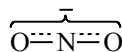
6.1.1. Obţinerea

1. Nitrarea hidrocarburilor. Alcanii şi cicloalcanii se ntrează cu acid azotic diluat sau cu oxid de azot(IV) în fază gazoasă la temperaturi ridicate printr-un mecanism homolitic. Randamentul nitroalcanilor este relativ mic din cauza proceselor de oxidare şi de scindare a omologilor metanului în condiţiile acestei reacţii. Hidrocarburile aromatice se ntrează cu acid azotic concentrat sau amestec nitrant ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) printr-o reacţie de substituţie electrofilă. Nitrarea directă se aplică pe larg în industrie.

2. Alchilarea nitriţilor. Prin alchilarea nitritului de argint cu iodoetan (V.Meyer, 1872) se obţine nitroetan. Ca produs secundar se formează etilnitrit:



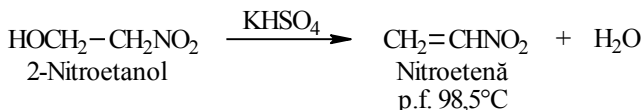
Precum a fost demonstrat mai târziu, randamentul nitroalcanilor poate fi mărit, înlocuind AgNO_2 din această reacţie prin nitrit de sodiu (N.Cornblum, 1956) şi folosind ca dizolvanţi dimetilformamidă sau dimetilsulfoxid, care nu solvatează anionii NO_2^- . În condiţiile reacţiilor cu mecanism $\text{S}_{\text{N}}2$ anionul ambident (cu două centre reactante)



reacţionează cu centrul mai polarizabil (azotul), dând mai mult nitrocompuşi. În reacţiile cu mecanism $\text{S}_{\text{N}}1$ se formează nitriţi

(reacționează oxigenul cu densitatea electronică mai mare), iar halogenurile terțiare dau numai alchene. Trecerea de la iodurile active spre cloruri de asemenea favorizează formarea nitriților.

3. Deshidratarea (β -nitroalcoolilor. La deshidratarea nitroalcoolilor (cataliză acidă) se obțin nitroalchene, de exemplu:

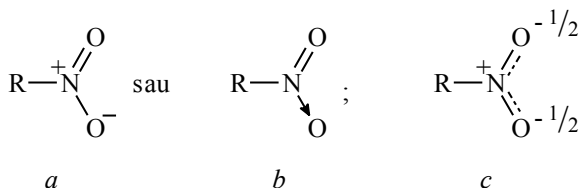


Nitroalcoolii ce se obțin la condensarea aldehydelor sau cetonele cu nitroalcanii primari se deshidratează ușor.

6.1.2. Proprietățile fizice și structura

Nitroalcanii sînt incolori, solubili în dizolvanți organici, insolubili în apă, fiind mai grei ca apa. Nitroderivații aromatici sînt substanțe lichide sau solide de culoare galbenă cu miros de migdale amare, slab toxice.

Deoarece atomul de azot are în combinațiile sale 4 orbitali de legătură și grupează în jurul său maximum 8 electroni, s-ar putea aștepta ca unul din atomii de oxigen să fie legat prin legătură dublă, iar celălalt coordinativ (formulele a, b):



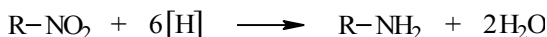
Cercetările fizice au demonstrat însă că cele două legături $\text{N}^+\text{--O}^-$ sînt identice (0,122 nm): unghiul dintre ele este de $124\text{--}126^\circ$. Prin urmare, sarcina negativă este uniform repartizată în sistemul conjugat (formula c), în care atomul de azot și atomii de oxigen se află într-o stare de hibridizarea sp^2 ; ei posedă afinitate față de electroni. Acțiunea puternic electrono-acceptoare a grupei nitro se datorește efectelor $-I$ și $-M$. Momentul electric la nitrocompuși atinge valoarea de 3,15-3,7 D.

În unele cazuri pentru comoditate vor fi folosite structuri de tipul *b*, ținându-se totuși cont de faptul că sarcina negativă este repartizată uniform (*c*).

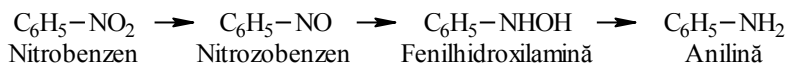
6.1.3. Proprietățile chimice

O transformare importantă a nitrocompușilor este reducerea grupei nitro. Nitroalcanii primari și secundari dau diferite reacții cu participarea carbonului legat de grupa NO₂. Grupele nitro în compuși aromatici îngreuiază reacțiile de substituție electrofilă, dar accelerează reacțiile cu agenții nucleofili.

1. Reducerea grupei nitro. Metalele (Fe, Sn) în prezență de acizi, sulfura de amoniu, hidrogenul pe catalizatori metalici, alumohidru de litium, precum și alți reducători transformă nitroderivații în amine:

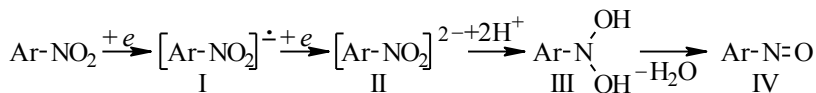


Cercetările au demonstrat că reducerea nitroarenelor în mediul acid decurge prin intermediari greu izolabili, de exemplu:

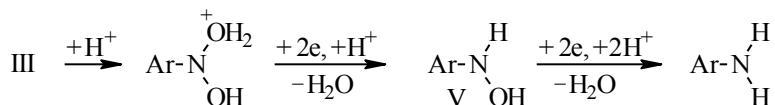


Întrucât nitrozocompușii se reduc mai ușor ca nitroderivații, izolarea lor a fost posibilă doar în unele cazuri excepționale. Nitrozocompușii pot fi obținuți prin oxidarea arilhidroxilaminelor sau prin reacții de nitrozare. Arilhidroxilaminele pot fi izolate doar atunci, când reducerea se efectuează cu zinc în prezența clorurii de amoniu, cu amalgam de aluminiu (pH~7) sau electrochimic în soluție de acid acetic și acetat de sodiu.

Reducerea nitroderivatilor alifatici și a celor aromatici decurge cu formare de anioni-radicali (I), apoi dianioni (II), care, adăunând protoni, dau dihidroxiderivați (III), ce trec în nitrozocompuși (IV):

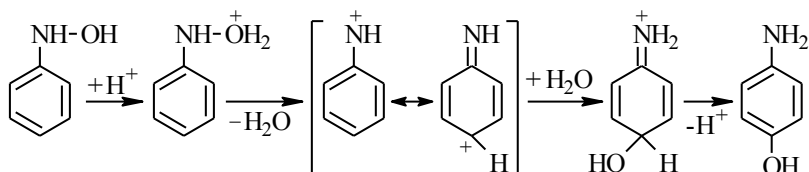


Intermediarul III prin protonare, adăuie de electroni și deshidratare trece în arilhidroxilamină (V), apoi în arilamină:

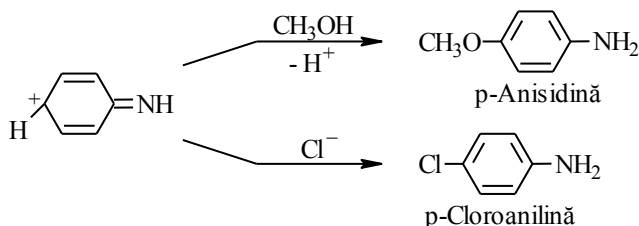


În soluții cu pH < 6 nitrozobenzenu și fenilhidroxilamina se transformă rapid în anilină, în mediul puternic acid este posibilă transpoziția fenilhidroxilaminei în *p*-aminofenol.

Transpoziția fenilhidroxilaminei în *p*-aminofenol este o transpoziție aromatică intramoleculară catalizată de acizi (E. Bamberger, 1894). Intermediar se formează un carbocation, care interacționează cu apa:

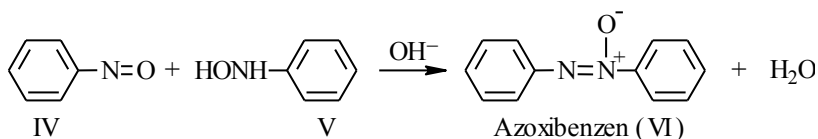


Dacă în calitate de catalizator este folosit acidul clorhidric concentrat, pe lângă *p*-aminofenol se formează și *p*-cloroanilină, iar la înlocuirea apei prin metanol se obține *p*-anisidină:

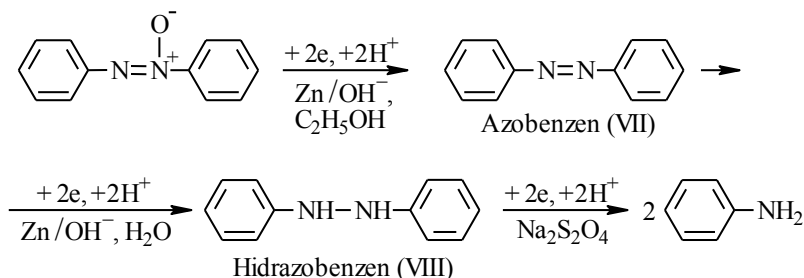


Fenilhidroxilamina poate fi izolată, dacă reducerea se efectuează într-un mediu slab acid.

În mediul bazic nitrozoderivații (IV) se reduc mai lent și devine posibilă condensarea lor cu hidroxilaminele (V) respective, de exemplu:

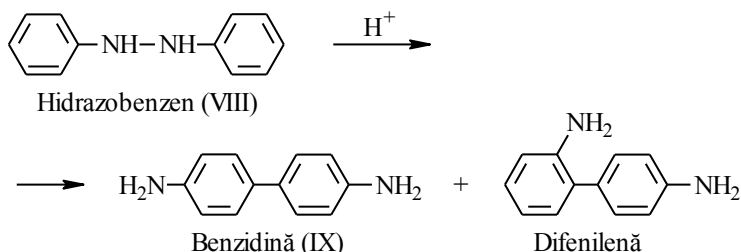


Reducerea ulterioară a azoxibenzenului, care în cele din urmă duce la anilină, decurge cu formarea intermediară a azo-(VII) și hidrazobenzenului (VIII):

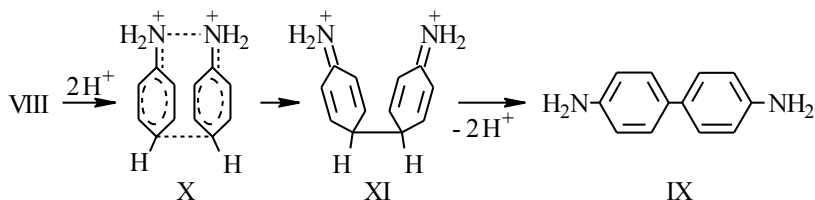


Hidrazobenzenul (VIII) servește ca materie primă la obținerea benzidinei, utilizate pe larg în industria coloranților.

Transpoziția hidrazobenzenului în benzidină, numită transpoziție benzidinică, este o reacție intramoleculară catalizată de acizi minerali (sulfuric, clorhidric) diluați. Ea cuprinde formal ruperea legăturii N–N, rotirea celor două nuclee benzenice la 180° (sau rotirea unuia la 60°, iar altuia la 180°) și unirea lor prin pozițiile *para* și *orto*:

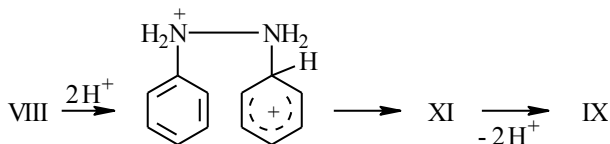


Se presupunea că în molecula hidrazobenzenului protonat scindarea legăturii N–N și formarea legăturii C_p–C_p, decurg sincronic:



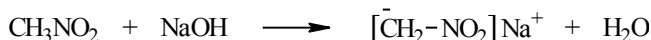
Presupunerea nu putea fi primită axiomatic, căci rămânea neînțeles faptul cum pot cele două nuclee aromatice să adopte o orientare

paralelă la distanța unei legături C–C. Ulterior cercetările spectrale au demonstrat că al doilea proton se adăunează inițial nu la NH, ci la unul din nuclee, apropiindu-le, după care se formează XI și IX:



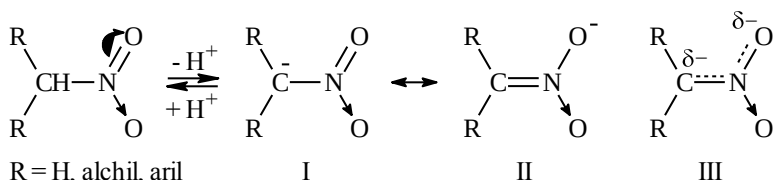
În același mod poate fi explicată și formarea difenilenei.

2. Aciditatea și tautomeria nitroderivaților. Nitroalcanii primari și secundari sînt acizi slabi ca și fenolii, dar formează săruri cu hidroxizii metalelor alcaline, de exemplu:



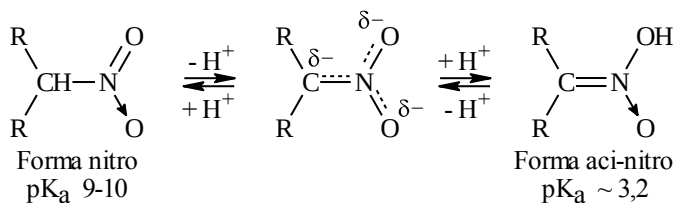
Nitroderivații terțiari (inclusiv cei aromatici) nu conțin atomi de hidrogen acidifianți și de aceea nu formează săruri. Deosebirea aceasta permite a separa nitroderivații primari și secundari de cei terțiari.

Ionizarea legăturii □-C–H se datorește influenței grupei nitro și stabilizării prin conjugare a anionului format:



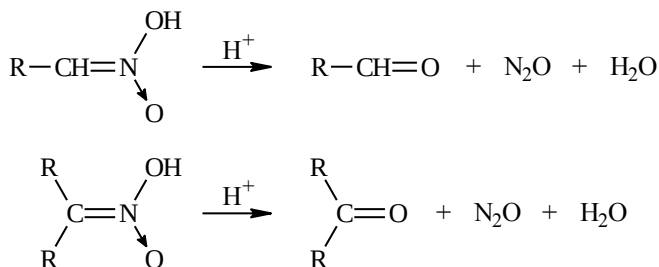
Structurile I și II sînt formele limită ale ionului III. Ele pot fi identificate sub formă de derivați în unele reacții chimice.

Prin acidularea soluției apoase de sare a unui nitroderivat cu acid mineral tare se formează un *aci-nitroderivat* sau *acid nitronic*. Acesta printr-un echilibru se transformă rapid (pentru R = alchil: în 15 min, la 0°C) sau lent (R = aril: în câteva ore) în nitroderivatul inițial:

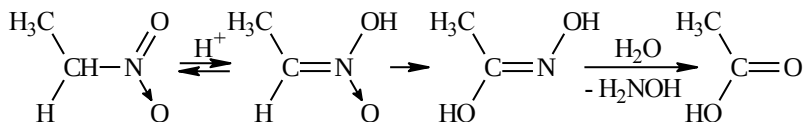


Întrucît cele două forme izomere au un anion comun acest echilibru a fost numit tautomerie nitro-acinitro.

3. Scindarea *aci*-nitroderivaților în aldehide, cetone sau acizi carboxilici. Sărurile *aci*-nitroderivaților primari și secundari cu un exces de acid mineral la rece se transformă în aldehide sau, respectiv, cetone:



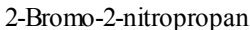
Prin încălzirea nitroderivaților primari cu acid sulfuric de 85% se obțin intermediar acizi hidroxamici, care ușor se hidrolizează:



Această reacție este utilizată în industrie la obținerea hidroxilaminei și a unor acizi carboxilici inferiori.

4. Interacțiunea nitroalcanilor cu agenți electrofili.

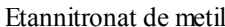
a) Halogenii reacționează ușor cu sărurile nitroderivaților și dau compuși halogenați la carbonul □:



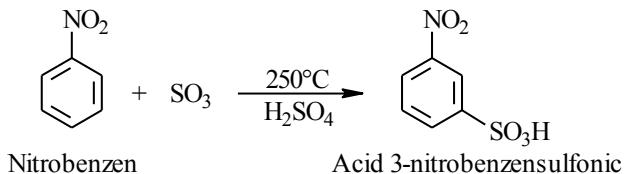
b) La identificarea nitroderivatilor primari și secundari servește și reacția cu acidul azotos, de exemplu:



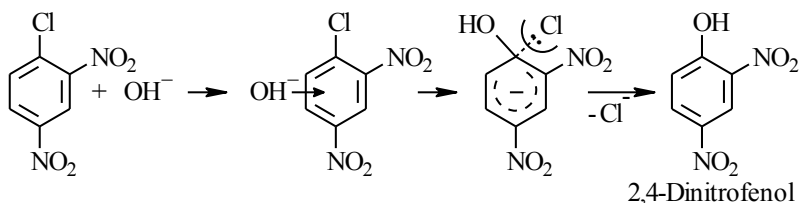
c) Sărurile nitroalcanilor la alchilare dau derivați *O*- și *C*-alchilați, de exemplu:



a) Nitroderivatii aromatici sînt pasivi față de agenții electrofili. Reacțiile de nitrare cu amestec nitrant și de sulfonare cu oleum decurg numai în condiții energice, de exemplu:

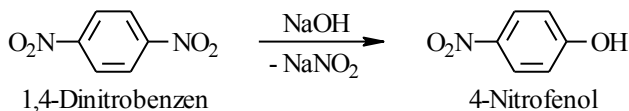


b) Grupele nitro activează nitroderivații aromatici în reacțiile de substituție nucleofilă. 2,4-Dinitro- și 2,4,6-trinitroclorobenzenul se hidrolizează mult mai ușor ca clorobenzenul în soluții apoase de hidroxizi alcalini:



Intermediar se formează un *complex cu transfer de electroni* (CTE), care trece în anion; acesta se stabilizează apoi, eliberând anionul de clor. Reacția poate decurge și cu agenți mai puțin activi (apă, alcoolii, amoniac ș.a.).

Dacă două grupe nitro se află în pozițiile *orto* sau *para* una față de alta, atunci ele se activează reciproc, ceea ce face posibilă substituția uneia dintre ele cu agenți nucleofili:



Aici ionul de hidroxil substituie grupa nitro sub formă de nitrit-ion.

6.1.4. Reprezentanți mai importanți

Nitrometanul, CH_3NO_2 , p.f. 101°C , este un lichid puțin solubil în apă. Se obține prin nitrarea alcanilor inferiori în fază gazoasă. Se utilizează ca dizolvant pentru unii polimeri, ca combustibil în tehnica rachetară, în sinteze organice.

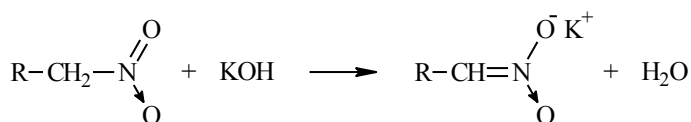
Tricloronitrometanul (cloropicrină), Cl_3CNO_2 , p.f. 112°C , se obține prin clorurarea destructivă a acidului picric. Este toxic și se utilizează pentru combaterea unor dăunători în gospodăria agricolă.

Nitrobenzenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, p.f. 210°C , servește ca materie primă la fabricarea anilinei, benzidinei și altor compuși cu utilizare largă în sinteze organice.

2,4,6-Trinitrotoluenul (trotil), $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ p.t. 81°C , este unul din cei mai importanți explozivi.

6.1.5. Analiza nitroderivatilor

Nitroderivații primari și secundari sînt substanțe neutre față de indicatorii obișnuți, dar formează săruri cu hidroxizii metalelor alcaline:



Aceste săruri cu clorura ferică dau soluții colorate în vișiniu. Reacții asemănătoare au fost întâlnite și la fenoli.

Nitroderivații terțiari, inclusiv cei aromatici, nu se dizolvă în baze alcaline.

Pentru nitroderivați este caracteristică o deosebită comportare față de acidul azotos. Nitroderivații primari cu acidul azotos dau acizi nitrolici, cei secundari, acizi pseudonitroli, care ușor se identifică.

Pentru identificarea nitrocompușilor aromatici se folosesc diferite reacții de culoare, legate de formarea complexilor cu transfer de electroni, de exemplu: nitrocompus- AlBr_3 (colorație roșie, oranj), nitrocompus-dimetilanilină (galben-oranj) etc.

Analiza spectrală. Nitroderivații pot fi identificați spectral, în spectrele UV nitroalcanii dau benzi slabe de absorbție, provocate de transferul de electroni $n \rightarrow \pi^*$, în regiunea 270-280 nm cu intensitatea ϵ 10-15; transferul $\pi \rightarrow \pi^*$ se află în regiunea 200 nm (ϵ 5000).

La nitroarene transferul $n \rightarrow \pi^*$ în grupa NO_2 se caracterizează printr-o bandă ϵ_{max} 330 nm (ϵ 125), iar transferul $\pi \rightarrow \pi^*$ prin două benzi: ϵ_{max} 252 nm (ϵ 10000) în nucleul aromatic și ϵ_{max} 280 nm (ϵ 1000) în grupa NO_2 .

În spectrele IR nitroderivații dau benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență simetrice și asimetrice:

$\square_s \square 1385-1360\text{ cm}^{-1}$

$\square_s \square 1365-1335\text{ cm}^{-1}$

$\square_{as} \square 1556-1545\text{ cm}^{-1}$

$\square_{as} \square 1550-1510\text{ cm}^{-1}$

Nitroderivați primari și secundari Nitroderivați terțiari și aromatici

În spectrele de $^1\text{H-RMN}$ protonii de la atomul de carbon legat de grupa NO_2 sunt dezecranați, $\square$ cca 4,29 ppm.

Exerciții

1. Scrieți formulele de structură ale nitroalcanilor izomeri cu formula $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$:

a) Numiți nitrocompușii după nomenclatura IUPAC.

b) Indicați nitrocompușii primari, secundari și terțiari.

c) Care din izomeri conțin atomi de carbon asimetrici? Trasați configurațiile R și S.

2. Propuneți reacții (scheme) de obținere în laborator sau în industrie a următorilor compuși:

a) nitrometan

e) nitrobenzen

b) nitroetan

f) 2,4,6-trinitrotoluen

c) nitroetilenă

g) 2,4,6-trinitrofenol

d) fenilnitrometan

h) 1,3-dinitrobenzen

3. Scrieți formulele de structură și numiți compușii ce se obțin la interacțiunea fenilnitrometanului cu următorii reactanți:

a) Fe/HCl

f) $\text{d} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (exces, la rece)

b) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

g) $\text{d} + \text{Br}_2$

c) H_2SO_4 (concentrat)

h) $\text{g} + \text{NaOH}$, Br_2

d) KOH

i) NaNO_2/HCl

e) $\text{d} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (echivalent)

î) $\text{i} + \text{NaOH}$

4. Se propun 4 eprubete cu substanțe diferite: 1-nitrobutan, 2-nitrobutan, 2-nitro-2-metilpropan, nitrobenzen. Cu ajutorul unor reacții cunoscute determinați conținutul fiecărei eprubete.

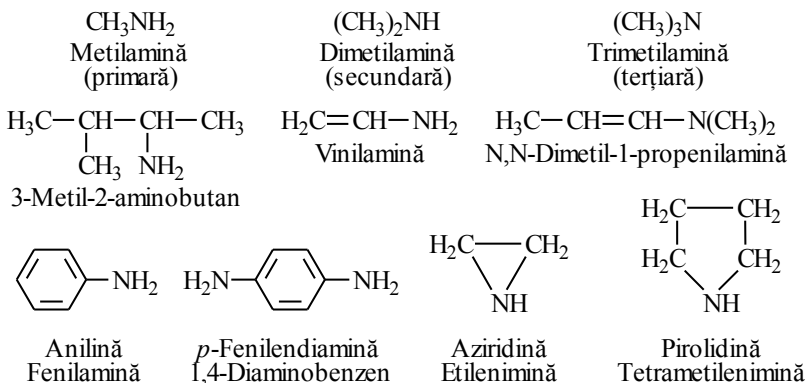
5. În 6 eprubete numerotate se găsesc: nitroetan, ciclohexenă, glicerina, 1-bromobutan, 4-bromofenol, acid benzensulfonic. Determinați ce substanță conține fiecare eprubetă.

6. Folosind metodele chimice necesare, separați în componente individuale amestecul de nitrociclohexan, nitrobenzen, eter dietilic, bromoetan și acid benzensulfonic.

6.2. Aminele

Combi-națiile provenite din amoniac la substituirea atomilor de hidrogen prin radicali de hidrocarbură se numesc *amine*. După numărul atomilor de hidrogen substituiți se disting *amine primare* (RNH_2), *secundare* (R_2NH) sau *terțiare* (R_3N).

Numele aminelor se alcătuiește, adăugînd la denumirea restului (resturilor) de hidrocarbură cuvîntul «amină», care constituie baza denumirii. Dacă R este de o structură mai complicată, atunci se alege cea mai lungă catenă carbonică și se aplică nomenclatura IUPAC, grupa amină NH_2 (sau NHR , NR_2) fiind privită ca substituent. Pentru aminele ciclice se aplică nomenclatura compușilor heterociclici respectivi sau se adaugă la numele radicalului bivalent cuvîntul «imină», iar pentru unele amine aromatice se păstrează nomenclatura trivială:

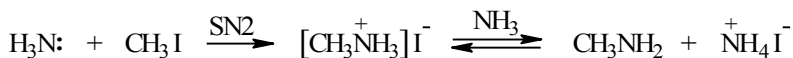


În acest capitol și în alte locuri unii derivați ai aminelor, cum sînt aminoalcoolii, aminofenolii, nitroaminele ș.a., vor fi tratați doar ca intermediari în unele reacții chimice.

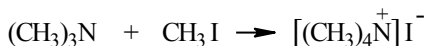
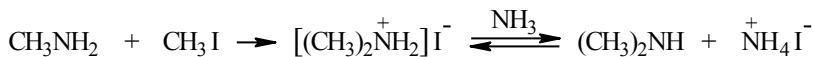
6.2.1. Obținerea

Aminele se obțin prin diferite metode de alchilare sau arilare a amoniacului, prin reducerea unor compuși organici ai azotului și prin alte metode.

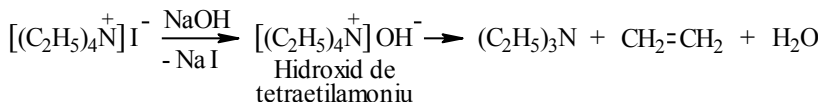
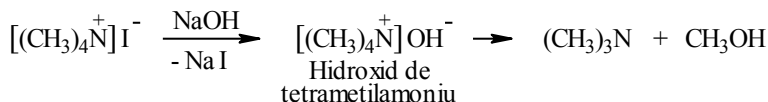
1. Alchilarea aminelor, a) Prin alchilarea amoniacului cu un compus halogenat se obține un amestec de amine primară, secundară, terțiară și sarea de amoniu (A.W.Hofmann, 1850). De exemplu, în reacția amoniacului cu iodometan la început se formează iodură de metilamoniu, care la acțiunea amoniacului dă un amestec de echilibru:



În mod asemănător se formează în continuare dimetilamină, trimetilamină și chiar iodură de tetrametilamoniu:



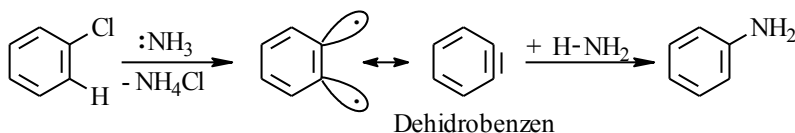
Lucrând cu exces de amoniac, se poate obține în majoritate o amină primară, iar cu exces de compus halogenat - o amină terțiară sau sare cuaternară de amoniu. Randamentul aminei terțiare poate fi mărit și pe contul sărurilor de amoniu, dacă acestea sînt supuse scindării prin încălzire cu hidroxid de sodiu:



Ultima reacție poate servi și ca metodă de obținere a alchenelor. Oricum, dirijarea reacției prin luarea unui reactant în exces nu permite a evita formarea de produși secundari. Și totuși metoda Hofmann se aplică pe larg, deoarece necesită reactivi și condiții tehnologice ieftine, accesibile, iar produșii obținuți sînt, de obicei, ușor separabili prin distilare fracționată.

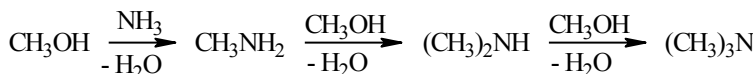
În reacția Hofmann halogenoalcanii terțiari, predispuși pentru reacții de eliminare, formează alchene.

Halogenurile cu reactivitate redusă, cum sînt cele aromatice, reacționează cu amoniacul doar în condiții energice (în autoclavă la 250-300°C) în prezența pulberii de cupru. S-a constatat că formarea anilinei din clorobenzen decurge prin intermediul dehidrobenzenului:

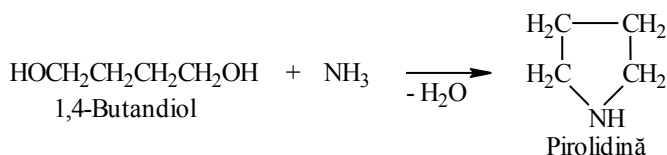


Această reacție se aplică și în industrie. Cu exces de halogenoarene se obțin diaril- și triarilamine. Halogenoarenele ce conțin grupe electronoacceptoare reacționează mai ușor.

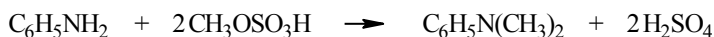
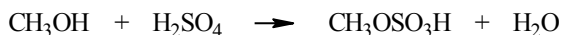
b) Alcoolii de asemenea sînt utilizați ca agenți de alchilare. Astfel, metilamina, dimetilamina și trimetilamina se obțin în industrie prin tratarea amoniacului cu metanol, trecînd amestecul reactant peste oxid de aluminiu la 450°C:



Diolii capabili de a crea cicluri stabile formează (în condițiile reacției de mai sus) imine:



c) În industrie N,N-dimetilanilina se obține prin încălzirea anilinei (în autoclave) cu alcool metilic activizat de mici cantități de acid sulfuric:



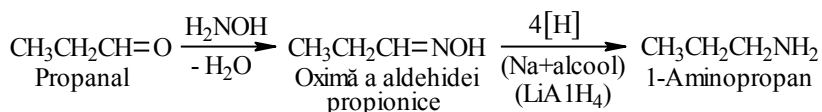
Dimetilanilina se obține cu randament cantitativ la înlocuirea metanolului prin eter dimetilic.

d) Un agent important de alchilare este oxidul de etilenă. Prin alchilarea amoniacului se obțin mono-, di- și trietanolamine.

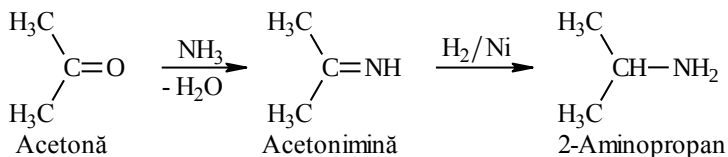
2. Reducerea compușilor ce conțin grupe funcționale azotate.

a) Atât aminele alifactice, cât și cele aromatice se obțin ușor la reducerea nitrocompușilor respectivi. Această metodă se aplică în industrie la prepararea arilaminelor, nitrocompușii inițiali fiind mai accesibili.

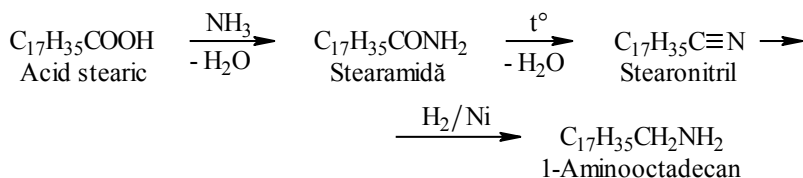
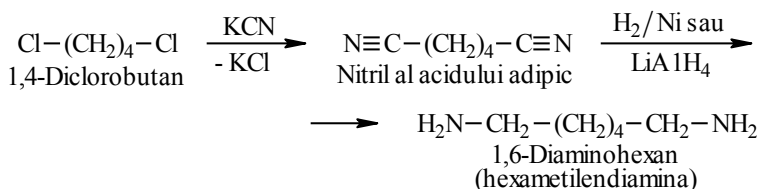
b) O metodă de laborator de obținere a aminelor primare din oxime pornește de la aldehyde:



c) O metodă asemănătoare este bazată pe reducerea iminelor:

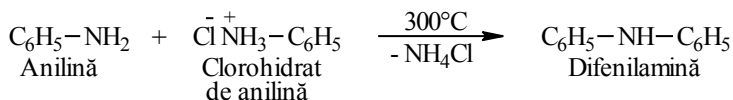


d) Obținerea aminelor primare din nitrili poate porni de la monohalogenuri, dihalogenuri sau amide, de exemplu:

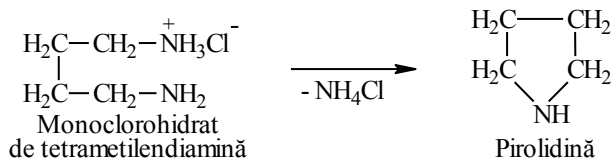


Această metodă se aplică atât în laborator, cât și în industrie.

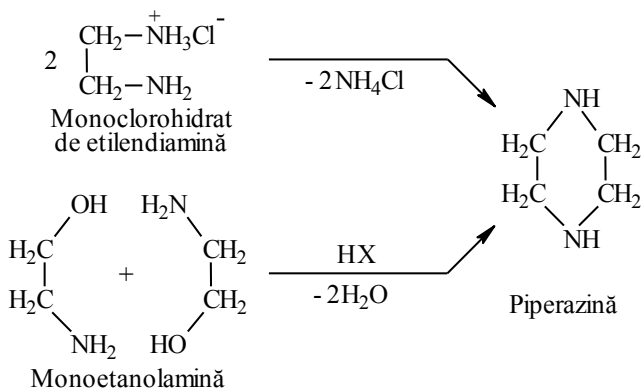
3. Alte metode, a) Unele amine secundare se obțin prin încălzirea aminelor primare cu clorhidrații lor:



În mod similar se comportă monoclorhidrații diaminelor capabile de a forma cicluri stabile:

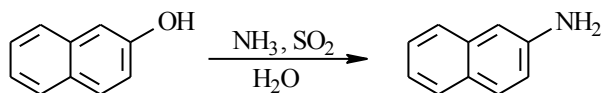


În cazul clorhidratului de etilendiamină la ciclizare participă două molecule:

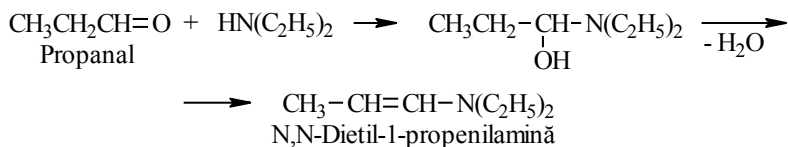


Piperazina se obține și din monoetanolamină la încălzire cu acizi minerali.

b) În industrie $\square$ -naftilamina se obține cu randament mare prin încălzirea în autoclavă a $\square$ -naftolului cu NH_3 , SO_2 și apă la $130\text{-}150^\circ\text{C}$:



c) Enaminele se formează la tratarea aldehydelor sau cetonelor cu amine secundare, de exemplu:



Pentru a cataliza reacția și a lega apa se folosește TiCl_4 .

d) Ca metode preparative de obținere a aminelor primare pot servi: degradarea amidelor și hidrazidelor, transpoziția Beckmann a cetoximelor, cât și condensarea ftalimidei de potasiu cu derivații halogenați.

6.2.2. Proprietățile fizice și structura

Aminele inferioare (CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) la temperatura camerei sînt gaze cu miros de amoniac. Se dizolvă în apă exotermic. Termenii mijlocii sînt lichide cu miros neplăcut de pește alterat. Solubilitatea în apă scade o dată cu mărirea radicalului de hidrocarbură. Aminele superioare sînt substanțe solide, insolubile în apă. Aminele aromatice sînt puțin solubile în apă; solubilitatea anilinei la 20°C atinge 3,4%.

Temperaturile de fierbere și de topire ale aminelor cu mase moleculare comparabile scad o dată cu trecerea de la aminele primare și secundare spre cele terțiare. Acest fenomen se explică prin existența legăturilor de hidrogen $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}-\text{H}$ la primele și lipsa lor la cele terțiare (tab. 7).

Tabelul 7. Constante fizice ale unor amine

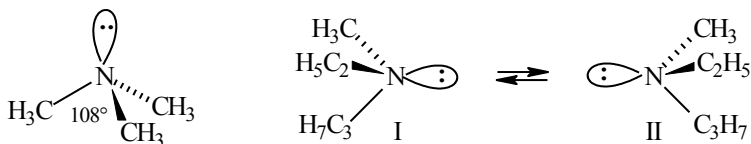
Denumire	Formulă	P.t., $^\circ\text{C}$	P.f., $^\circ\text{C}$	K_b în apă ($20-25^\circ\text{C}$)
Metilamină	CH_3NH_2	- 92,5	- 6,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Dimetilamină	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	- 96	6	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Trimetilamină	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	- 124	- 3	$5,5 \cdot 10^{-4}$
Etilamină	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	- 80,6	16,6	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Diethylamină	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	- 50	55,5	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Trietilamină	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	- 115	59,5	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Ciclohexilamină	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	- 17	134	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Tetrametilendiamină	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	27	158	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Hexametilendiamină	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	39	204	$13 \cdot 10^{-4}$
Anilină	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	- 6,2	184,4	$3,8 \cdot 10^{-10}$
o-Toluidină	$\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	- 4,2	199,7	$2,5 \cdot 10^{-10}$
m-Toluidină	$\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	- 31,5	203,3	$4,9 \cdot 10^{-10}$
p-Toluidină	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	45	200,3	$11,8 \cdot 10^{-10}$
N,N-Dimetilanilină	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,5	194	$11,5 \cdot 10^{-10}$
Difenilamină	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	52,9	302	$7,6 \cdot 10^{-10}$
o-Fenilendiamină	$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	104	252	$3,2 \cdot 10^{-10}$
m-Fenilendiamină	$\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	63	287	$7,6 \cdot 10^{-10}$
p-Fenilendiamină	$\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	142	267	$10 \cdot 10^{-10}$
□-Naftilamină	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	49,2	300,8	$0,84 \cdot 10^{-10}$
□-Naftilamină	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	110	306	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Comparînd punctul de fierbere al etilaminei (16,6°C) cu cel al etanolului (78,3°C), se poate conchide că legăturile de hidrogen N-H...N-H la amine sînt mult mai slabe decît la alcooli.

Alchilaminele sînt mai puțin polare decît alcanolii respectivi, însă din cauza electronegativității mai mici a azotului, ele au electroni neparticipanți mai mobili și de aceea sînt electronodonori mai puternici. Proprietatea de electronodonor este cu atît mai pronunțată, cu cît energia de ionizare este mai mică:

	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ NH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ NH	(C ₂ H ₅) ₃ N
Energia de ionizare, eV	10,6	8,9	8,0	7,5

Aminele au o structură spațială piramidală. Unghiurile dintre legăturile C-N-H (108°) sînt aproape egale cu unghiurile H-N-H (107°) la amoniac. Orbitalii sp^3 ai azotului, orientați spre vîrfurile tetraedrului la aminele terțiare se întrepătrund cu trei orbitali hibrizi ai atomului de carbon; al patrulea orbital este ocupat de doi electroni neparticipanți:



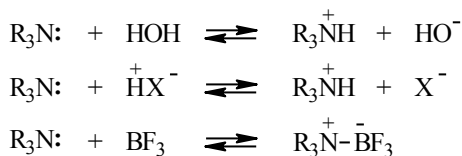
Metiletilpropilamina, cu toate că este asimetrică, nu are enantiomeri stabili (I și II); ei trec ușor unul în altul, deoarece energia de transformare nu depășește 25 kJ/mol.

Sărurile cuaternare de amoniu și hidroxizii lor respectivi, cu patru substituenți diferiți la azot, pot fi obținute în formă de doi izomeri optic activi. Cei patru substituenți sînt orientați în spațiu ca și la atomul de carbon cu hibridizare sp^3 .

6.2.3. Proprietățile chimice

Reactivitatea aminelor depinde în mare măsură de mobilitatea electronilor neparticipanți. Pentru amine sînt caracteristice reacții la care participă legăturile N-H și N-C.

1. Bazicitatea aminelor. Bazicitatea unei amine este măsura tendinței electronilor neparticipanți ai atomului de azot de a fixa un proton sau un acid Lewis:



Constanta de bazicitate a unei amine alifatică (tab. 7) calculată conform legii maselor din relația:

$$k_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

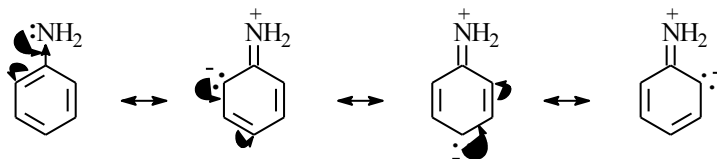
este mai mare decât la amoniac ($3,8 \cdot 10^{-10}$).

Grupele alchil donore de electroni (cu efect $+I$) sporesc bazicitatea aminelor. Astfel, alchilaminele după bazicitatea lor formează seria:



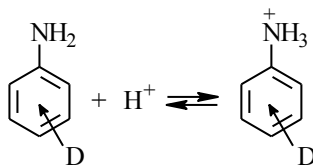
dacă studiul se face în fază gazoasă sau în dizolvanți neapoși. În mediul apos a fost observată reducerea bazicității la aminele terțiare în raport cu cele secundare: $\text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$. Acest fenomen a fost atribuit unui efect de solvatare specifică cu apă.

Comparativ cu amoniacul, aminele aromatice sînt baze mai slabe. Aceasta se datorește unui efect de conjugare $p-\pi$ ai electronilor neparticipanți ai atomului de azot cu electronii π ai nucleului aromatic:

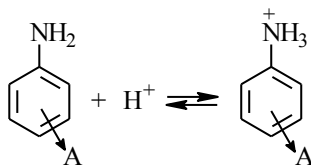


Datorită acestui efect scade densitatea electronică la azot și slăbește proprietatea lui de a lega un proton.

Bazicitatea aminelor aromatice în mare măsură depinde de natura substituenților din nucleu și de poziția lor:



Substituenții donori de electroni D cu efecte $+M$ sau $+I$ (NH_2 , OCH_3 , CH_3) sporesc densitatea electronică la azot (bazicitatea) și stabilizează cationul de amoniu.

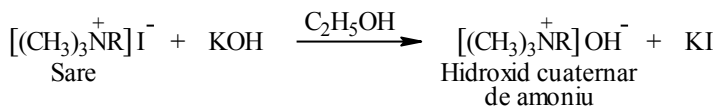
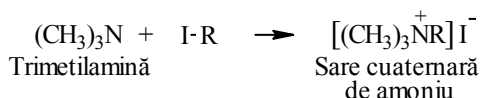


Substituenții acceptori de electroni A cu efecte $-M$ sau $-I$ (NH_3^+ , NO_2 , SO_3^- , COOH , Hal) reduc densitatea electronică la azot (bazicitatea) și destabilizează cationul de amoniu.

Substituenții din poziția *meta* nu sînt conjugați cu grupa amină și exercită o influență mai mică asupra bazicității decît cei din poziția *para*. Substituenții *orto*, chiar dacă și sînt conjugați cu grupa amină, de regulă, din cauza interacțiunii spațiale reduc bazicitatea aminei (efect *orto*).

Difenilamina formează săruri (ușor hidrolizabile) numai cu acizii tari, iar trifenilamina nu dă săruri. În marea lor majoritate sărurile aminelor sînt solubile în apă. Sărurile acizilor cloroplatinic (H_2PtCl_6) și cloroauric (HAuCl_4) sînt insolubile în apă și servesc la izolarea și identificarea aminelor din soluții apoase.

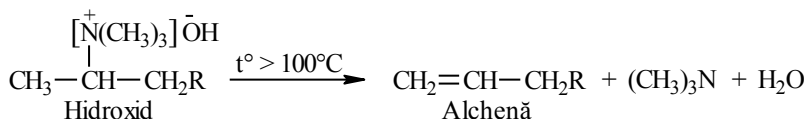
2. Alchilarea aminelor. Alchilarea aminelor alifatică cu halogenuri de alchil superioare ($\text{R} = \text{C}_4\text{-C}_{12}$) este utilizată la sinteza detergenților, hidroxizilor cuaternari de amoniu, catalizatorilor, alchenelor etc.:



Utilizarea sărurilor cuaternare de amoniu ca catalizatori în reacțiile de substituție nucleofilă se datorește solubilității lor atât în apă, cît și în

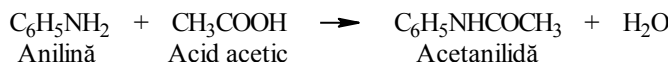
dizolvanți organici. Ele accelerează transferul agentului nucleofil din faza solidă sau lichidă în faza organică, în care se găsește substratul, servind ca catalizatori prin transfer de fază.

Hidroxizii cuaternari de amoniu sînt mai stabili decît hidroxizii aminelor primare sau secundare. Fiind baze tari solubile în dizolvanți organici, ele se utilizează ca catalizatori în reacțiile cu cataliză bazică. La încălzire ele dau alchene mai puțin substituie printr-un mecanism E2 (*degradarea Hofmann*) :

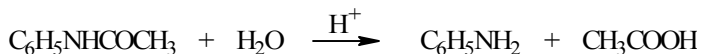


Această degradare decurge contrar regulii lui Zaițev.

3. Reacția de acilare. Aminele primare și secundare, cu acizii organici sau cu anhidridele acizilor, dau derivați acilați (amide substituie la azot), de exemplu:

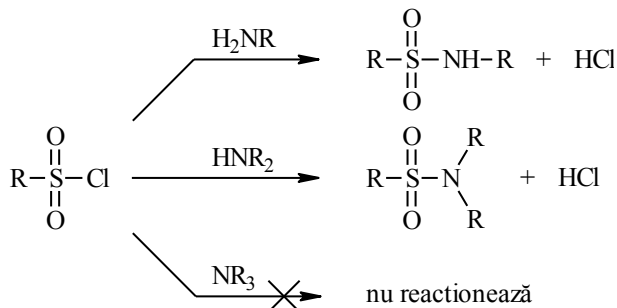


Pentru reacție este necesar ca amina să posede nu numai bazicitate, dar și atomi de hidrogen la azot, care prin eliminare stabilizează amida. Acești compuși prin fierbere cu acizi sau cu baze în soluție apoasă regenerează amina:

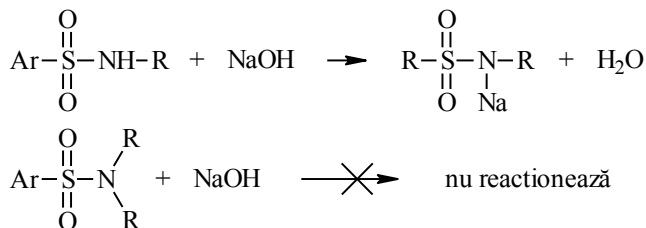


Acilarea anilinei, urmată de nitrare, apoi de hidroliză, se aplică în industrie la prepararea *orto*- și *para*-nitroanilinelor.

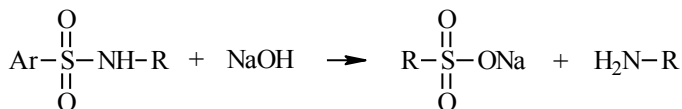
Acilarea este pe larg aplicată la separarea practică a amestecurilor de amine primare, secundare și terțiare (*metoda Hinsberg*). Rezultate bune se obțin cînd acilarea se efectuează cu cloruri ale acizilor sulfonici, de exemplu:



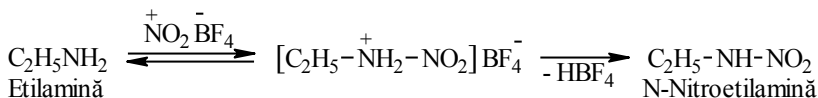
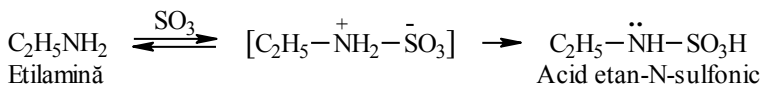
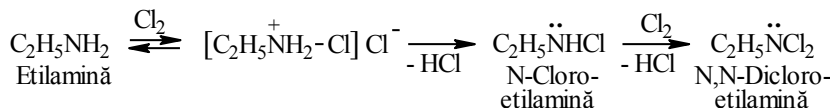
Sulfonamidele obținute sînt insolubile în acizi diluați și pot fi separate de amina terțiară solubilă, în continuare sulfonamidele se tratează cu soluție de hidroxid de sodiu, în care se dizolvă sulfonamida primară și se separă de sulfonamida secundară insolubilă:



În cele din urmă sulfonamidele separate sînt transformate în amine primare sau secundare prin hidroliză bazică:

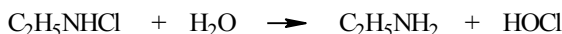


4. Reacții cu agenți electrofili. a) Reacțiile aminelor primare și secundare cu halogenii, SO_3 , $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, și alți agenți electrofili decurg prin complecși intermediari cu legături coordinative:

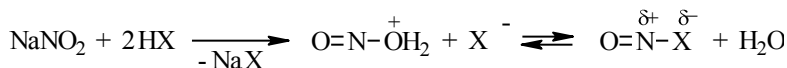


Aminele terțiare formează doar compuși donor-acceptori.

Produșii reacțiilor electrophile sînt instabili; la hidroliză cu apă regenerează aminele și acizii respectivi, de exemplu:

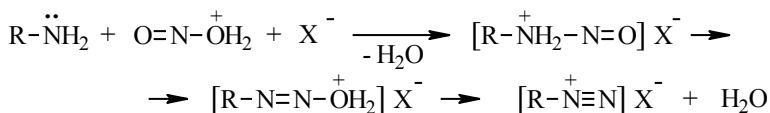


b) Aminele primare alifaticate tratate cu acid azotos (nitrit de sodiu și acid mineral) formează alcoolii și elimină azot. La început acidul azotos se transformă în agenții de nitrozare mai activi:

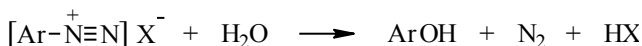


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OSO}_3\text{H}$ și a.

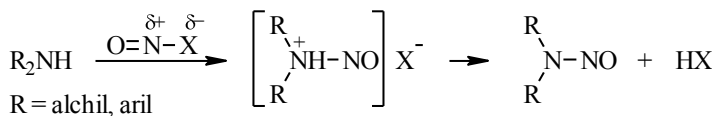
În continuare reacția decurge prin intermediul carbocationilor, care dau ca produși secundari alchene și alți compuși:



Aminele primare aromatice formează săruri de diazoniu $\text{ArN}^+=\text{N}] \text{X}^-$ relativ stabile. La încălzirea lor în soluții apoase se obțin fenoli.

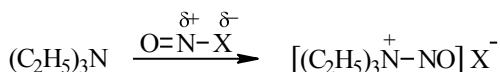


Aminele secundare alifatice și aromatice cu agenții de nitrozare dau nitrozamine:



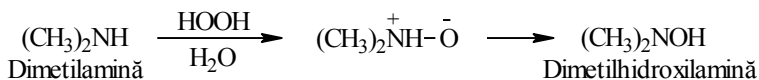
Nitrozaminele sînt uleiuri incolore sau gălbui, insolubile în apă, neutre, cu miros specific.

Aminele alifatice terțiare cu agenții de nitrozare dau produși de adiție:

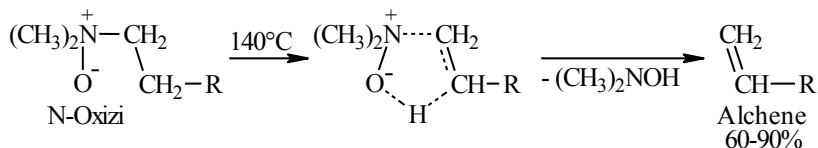


Aminele aromatice, de tipul N,N-dimetilanilinei, se nitrozează în nucleu.

c) Alchilaminele, prin oxidare cu peroxid de hidrogen sau hidroperoxizi de alchil ROOH, dau în cazul aminelor primare și secundare N-oxizi, care se izomerizează în derivați ai hidroxilaminei, de exemplu:



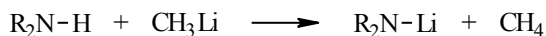
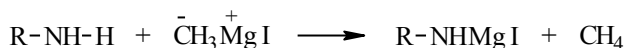
N-Oxizii aminelor terțiare sînt substanțe stabile. N-Oxizii unor amine terțiare cu resturi alchil superiori se utilizează la sinteza alchenelor (A.Cope) :



Trimetilaminooxidul $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{O}^-$ a fost extras din peștii marini. Dacă substituenții de la azot sunt diferiți, aminooxizi există sub formă de izomeri optici.

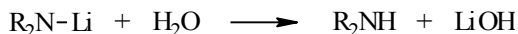
Oxidanții puternici transformă aminele primare în aldehide și alți compuși. Randamentul mic al aldehydelor nu plasează această reacție la rangul celor preparative. La oxidarea anilinei inițial se obține negrul de anilină, care trece în *para*-benzochinonă.

5. Aciditatea N-H. Aminele primare și secundare, avînd caracter bazic, pot ceda protoni numai unor baze mai tari, cum sînt combinațiile organometalice:

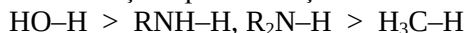


Reacția cu reactivul Grignard a fost propusă pentru determinarea hidrogenului activ în diferiți compuși organici, inclusiv în amine.

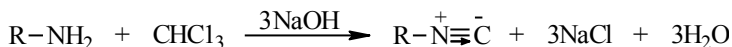
Alchilamidele obținute se hidrolizează ușor, de exemplu:



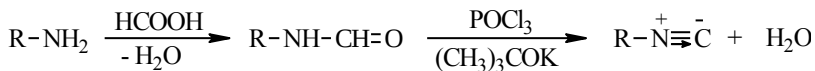
Prin urmare, aminele sînt acizi mai slabi decît apa. Aciditatea aminelor, hidrocarburilor și a apei se micșorează în următoarea ordine:



6. Identificarea. Aminele primare alifaticе și aromatice la încălzire ușoară cu cloroform și hidroxid de sodiu concentrat dau izonitrili cu miros respingător:

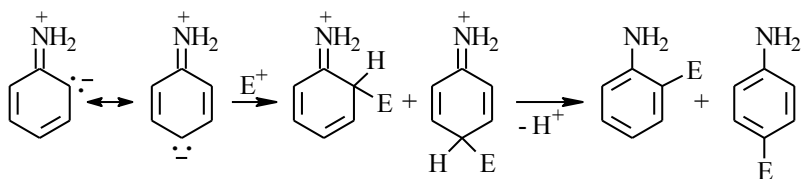


Preparativ izonitrilii se obțin prin deshidratarea aminelor formilate:

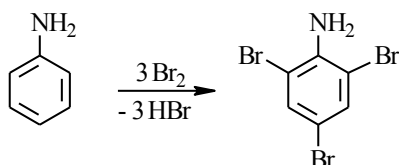


Conținînd o legătură coordinativă, izonitrilii sînt compuși activi, la păstrare se transformă în rășini.

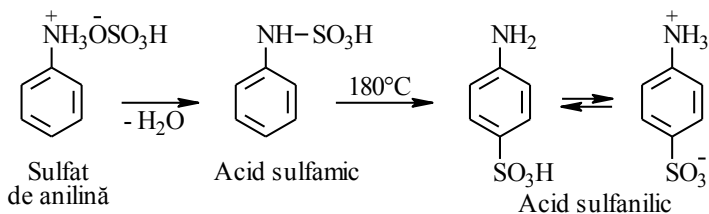
7. Reacții de substituție electrofilă în nucleul aromatic. Conjugarea *p*-□ la anilină cauzează micșorarea bazicității ei și mărirea densității electronice în nucleul aromatic. De aici rezultă că intermediarii în reacțiile de substituție electrofilă sînt relativ stabili; în structurile I și II sarcina pozitivă o poartă azotul:



Bromurarea anilinei decurge ușor, chiar cu apă de brom:

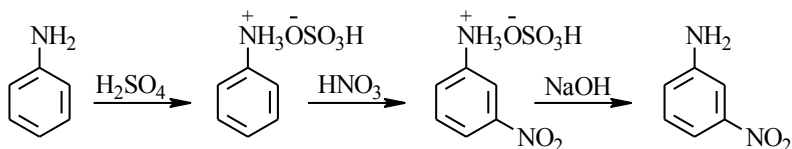


Prin încălzirea sulfatului de anilină cu acid sulfuric concentrat la $180^\circ C$ se formează un amestec de acizi *o*-anilinsulfonic (15%) și *p*-anilinsulfonic sau acid sulfanilic (85%):



La temperaturi mai ridicate se obține doar izomerul *para*, termodinamic mai stabil. Acidul sulfanilic prezintă un ion bipolar, o sare internă neutră, ce se folosește ca intermediar în industria coloranților.

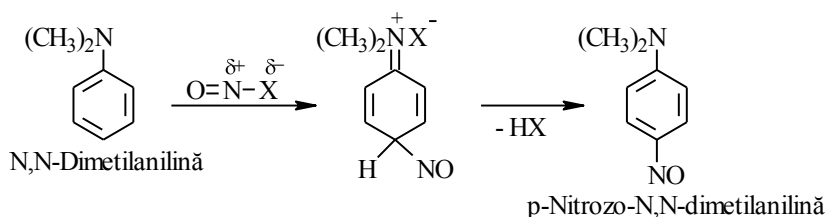
Anilina este un compus ușor oxidabil și de aceea nitrarea ei se realizează în prezența unui exces mare de acid sulfuric, care mai întâi o dezactivează:



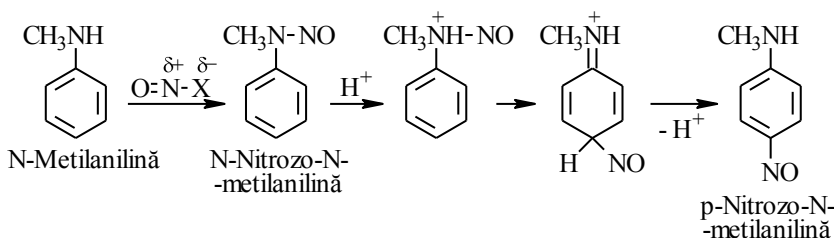
Întrucât *m*-nitroanilina obținută conține impurități greu separabile de izomer *para*, mai frecvent este aplicată metoda de preparare a ei prin reducerea parțială a *m*-dinitrobenzenului.

p-Nitroanilina se obține ca rezultat al următoarelor transformări: anilină □ acetanilidă □ *p*-nitroacetanilidă □ *p*-nitroanilină (scrieți ecuațiile reacțiilor).

Aminele terțiare, de felul *N,N*-dimetilanelinei, cu agenții de nitrozare dau nitrozoderivați substituiți în nucleu:



Aminele secundare de acest tip se nitrozează inițial la azot, după care se produce migrarea grupei nitrozo de la atomul de azot la nucleu sub influența acizilor (HCl , la rece) :



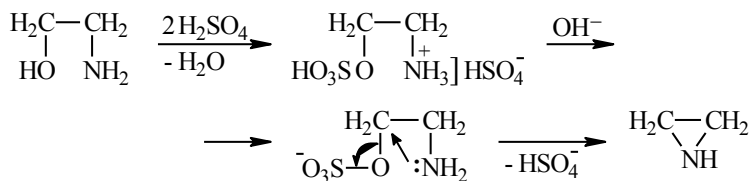
Acești nitrozocompuși prin reducere cu zinc dau fenilendiamine alchilate. Ultimele au o largă aplicare în sinteza organică.

6.2.4. Reprezentanți mai importanți

Metilamina, dimetilamina și trimetilamina sînt gaze; se obțin în industrie prin alchilarea amoniacului cu metanol. Primele două amine servesc la sinteza medicamentelor. Dimetilamina se mai utilizează la fabricarea acceleratorilor de vulcanizare a cauciucurilor, la obținerea dizolvanților (dimetilformamidă). Trimetilamina se găsește în deșeurile de pește și determină mirosul respingător al acestora.

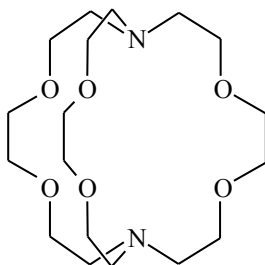
Etilenimina $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ este un lichid toxic cu p.f. 55°C, solubil

în apă. Se obține prin încălzirea monoetanolaminei cu acid sulfuric, apoi prin tratare cu hidroxid de sodiu:



Etilenimina se utilizează în sinteza organică, la fabricarea medicamentelor (manifestă activitate anticancer) și ca adaos la combustibilul rachetar.

Criptandele sînt aminopolieteri macrociclici cu două cicluri. Ei se obțin prin aceleași metode, ca și eterii-coroană. O aplicare mai largă are aminopolieterul cu cicluri a câte 18 atomi:

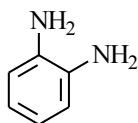


Acesta dă cu metalele complecși mai stabili ca eterii coroană. Complecșii aminopolieterilor cu metalele se descompun numai în

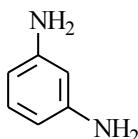
mediu acid. Criptandele se utilizează în sinteza organică ca catalizatori și în metalurgie la extragerea metalelor rare din soluții apoase.

Anilina, $C_6H_5NH_2$, este un lichid cu p.f. $184^\circ C$ puțin solubil în apă. Se produce industrial prin reducerea nitrobenzenului cu fier și acid clorhidric sau prin reducere catalitică. Anilina este utilizată la fabricarea de coloranți, medicamente, acceleratori de vulcanizare, stabilizatori pentru polimeri etc.

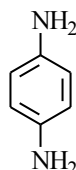
Diaminele benzenului sînt substanțe cristaline, se obțin prin reducerea *o*-, *m*-, *p*-dinitrobenzenului sau a nitroanilinelor.



o-Fenilendiamină



m-Fenilendiamină



p-Fenilendiamină

Fenilendiaminele și derivații lor alchilați la azot au aplicare largă în industria coloranților.

De menționat ca $\square$ -naftilamina și alte amine aromatice provoacă la om cancerul sîngelui.

6.2.5. Analiza aminelor

Aminele se caracterizează prin bazicitatea lor. Dacă substanța cercetată este solubilă în apă și soluția ei colorează turnesolul în albastru sau fenolftaleina în roșu, atunci ea cu mare probabilitate poate fi clasată la amine alifatic inferioare. La amine sînt referite și unele substanțe insolubile în apă, dar solubile în soluție de acid clorhidric. Acestea sînt aminele alifatic superioare sau unele amine aromatice. Aminele pot fi izolate sub formă de clorhidrați, dacă prin soluția lor eterică se trece clorură de hidrogen. Azotul din componența aminelor poate fi identificat cu ajutorul metodei analitice elementale - formarea albastrului de Berlin.

Pentru amine sînt caracteristice o serie de reacții calitative. Aminele alifatic cu nitroprusiatul de sodiu dau colorație violetă, care ușor dispare prin acidulare cu acid acetic.

Aminele alifaticе și aromaticе dau reacții de culoare cu dicromatul de potasiu și acidul sulfuric. Culoarea depinde de structura aminei: anilina dă colorație purpurie, *o*-toluidina - albastră, *m*-toluidina - verde, *p*-toluidina - brună.

Caracteristică este și reacția aminelor cu soluția de clorură de var: anilina dă o colorație roșie, N-metilanilina - galbenă sau brună, N,N-dimetilanilina - oranj (dacă soluția se acidulează cu acid sulfuric).

Aminele primare alifaticе și aromaticе dau cu cloroformul în prezența hidroxidului de sodiu izonitrili cu miros respingător.

Aminele primare, secundare și terțiare în mod deosebit reacționează cu acidul azotos. Aminele primare alifaticе elimină azot, iar cele aromaticе formează săruri de diazoniu mai stabile, care prin cuplare, de exemplu, cu *p*-naftol, dau coloranți azoici. Aminele secundare dau nitrozamine, iar cele terțiare nu reacționează.

Aminele primare, secundare și terțiare pot fi izolate cu ajutorul clorurilor acizilor sulfonici (proba Hinsberg).

Analiza spectrală. În spectrele IR aminele primare alifaticе și aromaticе dau benzi de absorbție ce corespund vibrațiilor de valență ale legăturii N–H simetrice (3400 cm^{-1}) și asimetrice (3490 cm^{-1}). Spectrele aminelor secundare se caracterizează printr-o bandă de absorbție ν_{NH} în regiunea $3300\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$; frecvențele mai mari corespund aminelor aromaticе. Aminele alifaticе secundare absorb în regiunea $3300\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$.

În spectrele ^1H -RMN deplasările chimice ale protonilor legăturii N–H depind de natura dizolvantului și concentrația aminei. De aceea ν_{NH} pentru alchilaminele primare și secundare se găsesc într-o regiune largă de $0,5\text{--}3,5\text{ ppm}$., iar pentru aminele aromaticе respective în limitele $2,9\text{--}4,8\text{ ppm}$.

Deseori aminele primare se acilează, apoi se identifică protonul grupei –CONH–, care apare la o valoare mult mai mică a cîmpului.

Exerciții

1. Scrieți formulele de structură și numiți 8 amine alifaticе izomere cu formula $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ și 5 amine aromaticе izomere cu formula $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$.

2. Găsiți căile posibile de obținere a 1-aminopropanului din compușii de mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare:

a) 1-bromopropan

e) propionitril

- | | |
|------------------|-------------------------|
| b) 1-propanol | f) <i>n</i> -butiramidă |
| c) propanal | g) 1-butanol |
| d) 1-nitropropan | h) etanol |

3. Din benzen, folosind compușii organici și anorganici necesari, obțineți în stare pură: a) *o*-fenilendiamină, b) *m*-fenilendiamină și c) *p*-fenilendiamină.

4. Aranjați următorii compuși în ordinea creșterii bazicității lor:

- amoniac, etilamină, dietilamină, anilină, trietilamină;
- anilină, N,N-dimetilanilină, N-metilanilină, difenilamină;
- p*-ClC₆H₄NH₂, *p*-CH₃OC₆H₄NH₂, *p*-O₂NC₆H₄NH₂,
p-CH₃C₆H₄NH₂;
- CH₃O⁻, (CH₃)₂CHO⁻, (CH₃)₃CO⁻, NH₃, CH₃NH₂;
- H₂O, CH₃OH, (CH₃)₂O, CH₃NH₂, NH₃, C₆H₅OH.

5. Scrieți ecuațiile reacțiilor și numiți produșii ce rezultă la interacțiunea *n*-propilaminei cu următorii compuși:

- | | |
|--|--|
| a) soluție diluată HCl | h) brombenzen |
| b) CH ₃ COOH | i) iometan (exces), apoi Ag ₂ O, H ₂ O |
| c) compusul «b», t° | î) compusul «i», t° |
| d) anhidridă acetică | j) CH ₃ COCH ₃ + H ₂ /Ni |
| e) clorură de acetyl | k) HONO (NaNO ₂ + HCl) |
| f) clorura acidului benzen-sulfonic + NaOH | l) ClCH ₂ COONa |
| g) 1-bromopropan | m) CHCl ₃ + NaOH |
| | n) 2,4-dinitroclorobenzen |

6. Se propun 4 eprubete cu substanțe diferite: propilamină, dipropilamină, tripropilamină și anilină. Cu ajutorul unor reacții cunoscute determinați ce amină se află în fiecare eprubetă.

7. Se propun 8 eprubete cu substanțe diferite: 1-bromopropan, 1-propanol, eter propilic, hexenă, propilamină, fenol, anilină, acid benzen-sulfonic.

Examinați proprietățile fizice și chimice ale acestor compuși și determinați conținutul fiecărei eprubete.

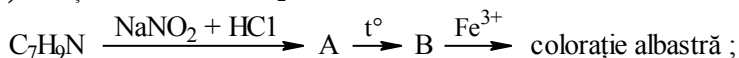
8. Folosind metodele chimice necesare, separați în componente individuale următoarele amestecuri:

- etilamină, dietilamină, trietilamină;

- b) etilamină, eter dietilic, *p*-cresol, *p*-toluidină;
 c) fenol, anilină, nitrobenzen, acid benzensulfonic.

9. Determinați structura compusului cu formula C_7H_9N , pornind de la următoarele date:

- a) p.t. $45^\circ C$, se dizolvă în acid clorhidric diluat;
 b) cu apa de brom dă un compus cu formula $C_7H_7NBr_2$;
 c) reacționează cu HNO_2 :



- d) cu $CHCl_3 + NaOH$ dă un compus cu miros respingător;
 e) spectral 1H -RMN conține semnale:

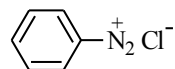
- singlet, $\square$ 2,25 ppm. (3H)
- singlet, $\square$ 3,38 ppm. (2H)
- multiplet, $\square$ 6,68 ppm. (4H)

Scrieți ecuațiile reacțiilor.

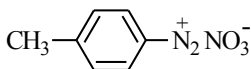
10. Prin 50 g amestec de anilină, benzen și fenol s-a trecut clorură de hidrogen. Sedimentul format a fost filtrat și uscat. Masa lui constituia 26 g. Filtratul obținut a fost tratat cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu, stratul organic avînd volumul 17,5 ml, densitatea 0,88. Scrieți ecuațiile reacțiilor și determinați conținutul procentual al amestecului.

6.3. Sărurile de arendiazoniu

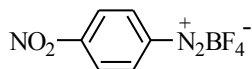
Sărurile de arendiazoniu sînt compuși cu formula ArN_2^+X^- , unde X^- poate fi: Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , BF_4^- etc. Numele lor provine de la arene prin adăugarea denumirii anionului și sfîrșitului «diazoniu», de exemplu:



Clorură de
benzendiazoniu



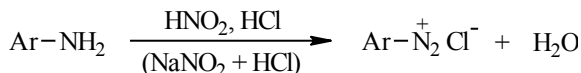
Nitrat de
p-toluendiazoniu



Tetrafluorborură de
p-nitrobenzendiazoniu

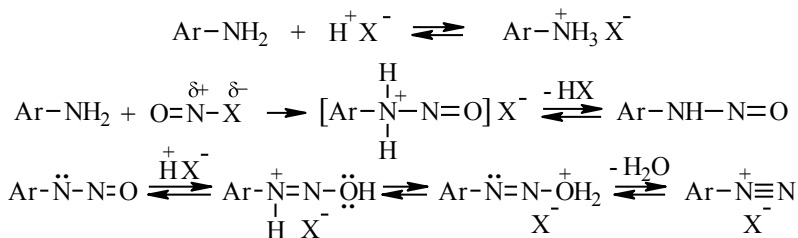
6.3.1. Obținerea

Sărurile de arendiazoniu se obțin prin tratarea aminelor aromatice la rece (0-5°C) cu acid azotos (P. Griess, 1858):



Aceste reacții se mai numesc *reacții de diazotare*. De obicei sărurile de arendiazoniu se obțin în soluții apoase. Dacă diazotarea aminelor are loc în alcool anhidru cu nitrit de etil sau amil, folosind ca acid mineral HCl gazos uscat, atunci sărurile de diazoniu se depun din soluție în formă cristalizată. Unele săruri de diazoniu ArN_2^+X^- cu anioni de tipul BF_4^- , ClO_4^- , HgCl_3^- ș.a. sînt insolubile și se depun din soluții apoase.

Mecanismul reacției de diazotare este complicat. La interacțiunea nitritului de sodiu cu acidul mineral se formează acidul azotos, care trece în diferite forme mai active: ONO^+H_2 , $\text{ON}^{\square+}-\text{X}^{\square-}$; ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ și a). Agenții de nitrozare reacționează cu aminele aromatice, aflate în echilibru cu sărurile de amoniu respective:



Astfel, în mediul de reacție se formează o nitrozamină, care sub influența acidului mineral trece în forma sa tautomeră, apoi în sare de arendiazoniu.

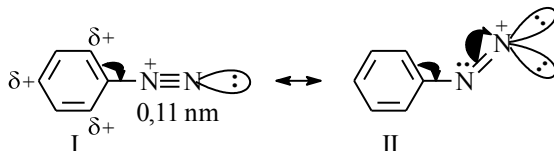
Aminele se diazotează cu atât mai ușor, cu cât ele sînt mai bazice. Cînd bazicitatea aminei este micșorată din cauza unui substituent acceptor de electroni (ca la nitroaniline), diazotarea reușește numai în soluții de acizi tari (H_2SO_4 concentrat), în acest caz agentul de nitrozare dă, probabil, ionul de nitrozoniu.



6.3.2. Proprietățile fizice și structura

Sărurile de arendiazoniu sînt substanțe cristaline, în marea lor majoritate solubile în apă. În stare solidă sînt substanțe explozive și din această cauză mai frecvent sînt utilizate soluțiile lor. Mai stabile sînt tetrafluoroborurile sau alte săruri cu anioni coordinativi.

Cationul de arendiazoniu $\text{Ar-N}^+ \equiv \text{N}$ este mult mai stabil decît cationul similar alifatic $\text{R-N}^+ \equiv \text{N}$ și se formează după același mecanism. Acest fenomen se datorește conjugării grupei diazo cu electronii π ai nucleului aromatic, de exemplu :



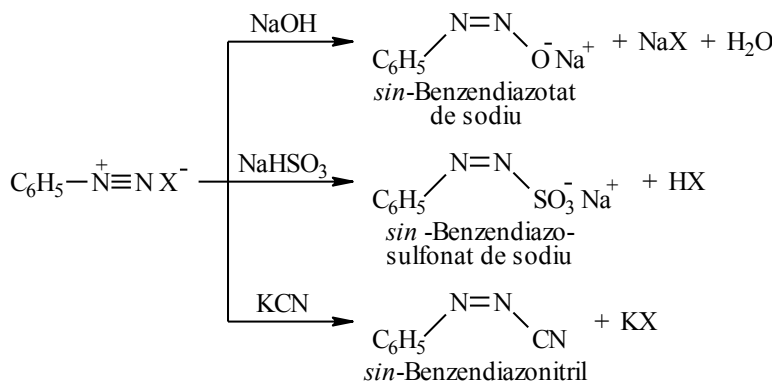
În cationul de arendiazoniu ambii atomi de azot se află într-o stare de hibridizare sp . Prin cercetări cu raze X a fost demonstrat că atomii C-N-N se află pe o dreaptă, iar legătura N-N după lungime corespunde

cele triple. Deplasarea de electroni în grupa diazo de la azotul marginal din I duce la structura limită mezomerică II, care apare în unele din reacțiile cationilor de diazoniu.

6.3.3. Proprietățile chimice

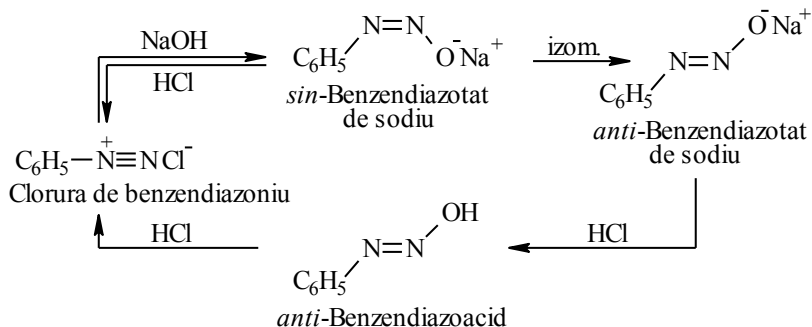
Deficitul de electroni al grupei diazo conferă acestei grupe caracter electrofil, făcând-o să participe la câteva tipuri de reacții: interacțiunea azotului marginal cu reactanți nucleofili Y⁻; reacții cu eliminare și de conservare a grupei diazo; reacții de reducere.

1. Interacțiunea cu reactanți nucleofili. Sărurile de arendiazoniu cu reactanți nucleofili (OH⁻, HSO⁻, CN⁻, NHR₂ etc.) dau diazoderivați, de exemplu:



De obicei adăți nucleofilului duce la izomerul *sin*, care apoi trece în izomerul *anti* mai stabil. Pentru diazoderivați se utilizează de asemenea denumirile *cis* sau *trans*, ca la combinațiile corespunzătoare ale carbonului.

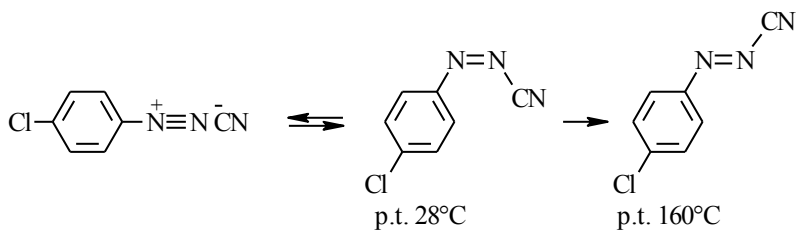
Să examinăm mai detaliat prima reacție. Prin tratarea sării de benzendiazoniu cu bază alcalină se cristalizează două săruri noi, numite *diazotați*. Structura lor a fost o problemă de discuție mai mult de 70 ani. A avut dreptate A.Hantzsch (1912), care a demonstrat, studiind conductibilitatea soluțiilor, că ionul de diazoniu în mediul alcalin (pH 10-12) trece în *sin*-diazotat; acesta apoi se izomerizează în *anti*-diazotatul mai stabil:



Diazotații sînt sărurile unor acizi slabi, numiți *diazoacizi*. Formula lor de structură este: $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$. Numai diazoacidul provenit din *anti*-diazotat poate fi obținut în stare pură, cristalină, prin neutralizarea soluției diazotatului cu un acid. *sin*-Diazoacidul este instabil. Existența acestor forme în soluție depinde de concentrația ionilor de hidrogen: în soluție acidă echilibrul este favorabil formării sărurilor de diazoniu; în soluție bazică sînt stabili diazotații, îndeosebi izomerul *anti*.

Izomerizarea *sin*-diazotaților în *anti*-diazotați este accelerată de prezența în moleculele lor a substituenților acceptori de electroni și de încălzire. De exemplu, la 20°C *sin*-nitrobenzendiazotatul trece în *anti*-izomer în cîteva secunde.

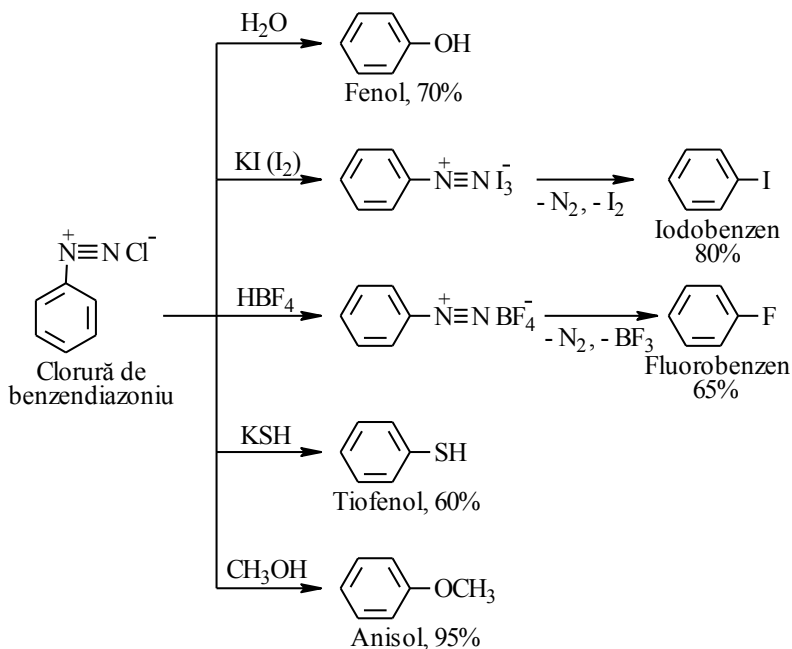
sin-Clorobenzendiazonitrilul, p.t. 28°C , format prin izomerizarea cianurii de diazoniu, trece spontan în *anti*-izomer, p.t. 160°C :



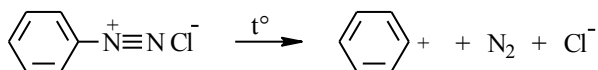
2. Reacțiile cu eliminare de azot. Descompunerea la încălzire a sărurilor de arendiazoniu și înlocuirea grupei diazo prin halogen, OH, SH, NO_2 , CN, hidrogen, metale etc. are însemnătate preparativă. Ea permite a obține o serie de compuși, care prin alte metode sînt greu accesibile, în dependentă de pH, natura dizolvanților sau a

catalizatorilor folosiți, mecanismul scindării poate fi *heterolitic* sau *homolitic*.

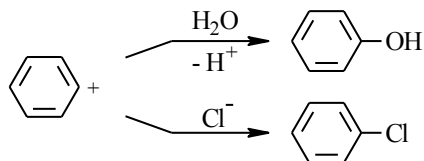
a) Dizolvanții polari și mediul acid favorizează mecanismul de scindare heterolitică în mai multe reacții, de exemplu:



La încălzire se formează mai întâi carbocationul de fenil:

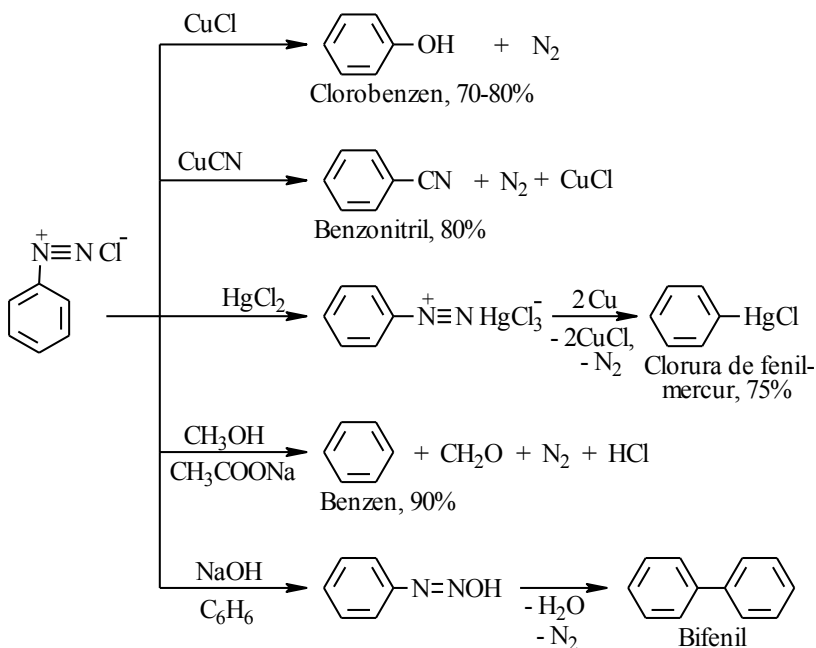


care ulterior se combină cu agenții nucleofili. Aceasta o demonstrează următoarea probă. Dacă clorura de benzendiazoniū, obținută într-o soluție concentrată de acid clorhidric, este supusă descompunerii, atunci paralel cu fenolul în calitate de produs secundar se formează clorobenzen:

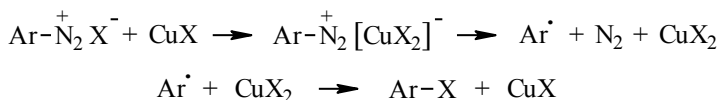


La tratarea clorurii de benzendiazoniu cu KI, randamentul iodobenzenului crește, iar fenolul devine produs secundar, deoarece inițial se formează o sare insolubilă ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{I}_3^-$) pe contul iodului ce ia naștere prin oxidarea ionului I^- cu urme de acid azotos rămase de la diazotare. Ca rezultat la descompunere cationul de fenil și ionul I^- sînt în vecinătate și combinarea lor este mai probabilă. Din același motiv crește și randamentul fluorobenzenului obținut din tetrafluoroborat de benzendiazoniu solid (Schiemann, 1927).

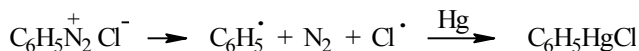
b) Unii catalizatori, mediul bazic și dizolvanții puțin polari favorizează descompunerea homolitică a sărurilor de diazoniu:



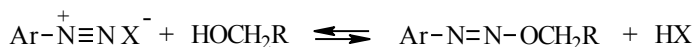
Clorurile și bromurile aromatice se obțin cu randamente mari, dizolvând catalizatorii (CuCl sau CuBr) în acid clorhidric și respectiv, bromhidric, cu care apoi se tratează sarea de diazoniu (T.Sandmeyer, 1884). Ceva mai târziu s-a constatat că aceleași rezultate se obțin, folosind pulbere de cupru (L.Gattermann, 1890). Se presupune că reacția începe cu transferul unui electron de la metal la ionul de diazoniu după următorul mecanism:



Sărurile de diazoniu cu clorurile metalelor grele (Hg, Sn, Pb etc.) formează complecși, care fiind reduși cu metal (Hg) dau compuși organometalici (A.N.Nesmeianov, 1929). Aceleași rezultate se obțin la tratarea cu metale a sărurilor de diazoniu suspendate în acetonă:

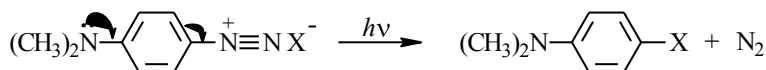


Înlocuirea grupei diazo cu hidrogen la încălzirea sărurilor de arendiazoniu cu alcooli în mediu slab bazic decurge prin radicali. La început se obțin alcoxidiazocompuși, care se descompun homolitic:



Reacția se utilizează la dezaminarea aminelor. Ca produși secundari se obțin cantități mici de eteri alchilarilici. Faptul că vinilacetatul adăugat la reacțiile de mai sus se polimerizează ușor, confirmă caracterul radicalic al acestor reacții.

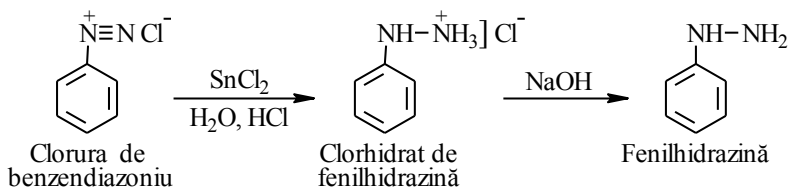
c) Descompunerea fotochimică cu eliminare de azot este caracteristică pentru sărurile de arendiazoniu cu substituenți donori de electroni, de exemplu:



Absorbția luminii de o anumită lungime de undă provoacă transferul de electroni de la donor (X^-) la acceptor (N_2^+) și ruperea homolitică a legăturii C-N. Acest fenomen se utilizează în practica de

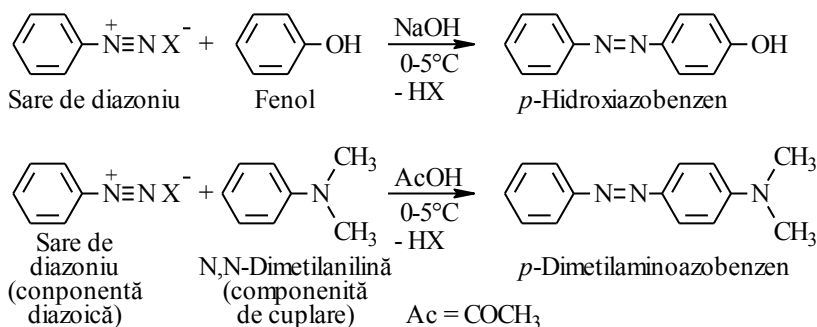
fotografiat pe diazo-pelicle. În locurile neiluminate se păstrează sarea de diazoniu, care se dezvoltă prin reacții de cuplare, folosind, de exemplu, fenoli.

3. Reacțiile fără eliminare de azot. a) Prin reducerea în condiții blânde a sărurilor de arendiazoni cu SnCl_2 sau Na_2SO_3 se obțin arilhidrazine, de exemplu:

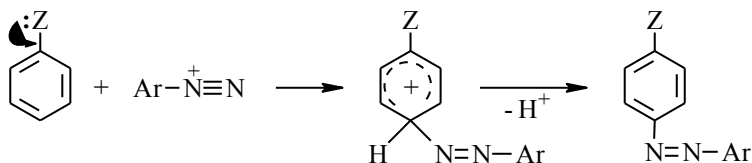


Arilhidrazinele se folosesc pe larg în sinteza organică.

b) Cea mai importantă reacție a sărurilor de diazoniu în care se păstrează grupa $\text{N}=\text{N}$ (cu excepția celor din p. 1) este *reacția de cuplare* cu fenolii și aminele aromatice, de exemplu:



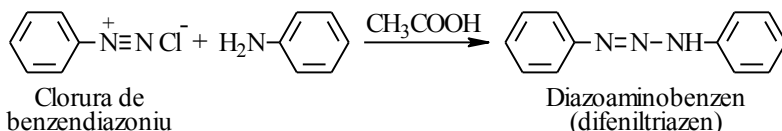
Reacția de cuplare este o reacție de substituție electrofilă.



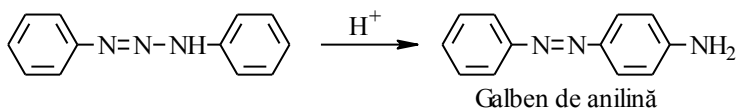
Fenolii și aminele din seria benzenului cuplează în poziția 4, iar 2-naftolul în poziția 1. Cuplarea fenolilor are loc mai bine în soluție slab bazică, iar a aminelor terțiare în soluție slab acidă, în primul caz mediul slab bazic permite a avea în soluție ioni de fenoxizi ArO^- mai

activi decât fenolii în reacțiile de cuplare, și exclude formarea *anti*-diazotaților incapabili de a cupla. În soluții prea acide aminele se află sub formă de săruri inactive $\text{ArNH}_3^+\text{X}^-$.

Unele amine primare, printre care anilina, cuplează la azot:

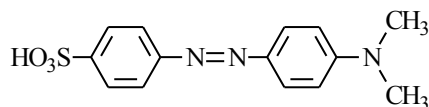


Sub acțiunea acizilor tari diazoaminobenzenul suferă o transpoziție moleculară, trecînd în *p*-aminoazobenzen:



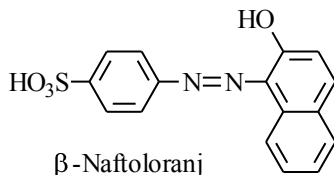
6.3.4. Azoderivații, coloranții azoici

Prođușii reacțiilor de cuplare a sărurilor de arendiazoniu cu fenolii și aminele aromatice pot fi considerați ca derivați ai azobenzenului. Culoarea acestor compuși variază cu natura, numărul și poziția substituenților din moleculă. Se cunosc coloranți azoici de culoare galbenă, oranj, roșie, albastră și chiar verde. Ei se obțin ușor și se utilizează în diferite domenii. De exemplu, *metiloranjul* (*heliantina*),



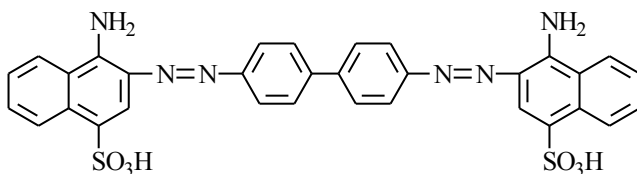
obținut prin cuplarea acidului sulfanilic diazotat cu N,N-dimetilanilină, se utilizează în chimia analitică ca indicator. Domeniul de viraj al culorii de la galben în roșu este situat între pH 3,1-4,5.

□-*Naftoloranjul*, obținut din acid sulfanilic diazotat și □-naftol:



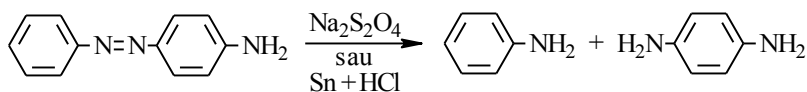
servește pentru colorarea hîrtiei și ca pigment pentru tipar.

Roșul de Congo, obținut de Böltiger (1884) prin cuplarea benzidinei diazotate cu acid naftionic:



este folosit pentru vopsirea pînzelor de bumbac. El virează la acțiunea acizilor minerali în albastru și este utilizat ca indicator.

Galbenul de anilină, cel mai vechi colorant azoic, puțin rezistent la lumină, nu se mai utilizează în vopsitoria textilă. El servește la sinteza coloranților diazoici și la obținerea p-fenilendiaminei:



Producerea de coloranți azoici atinge 50% din întreaga producție de coloranți.

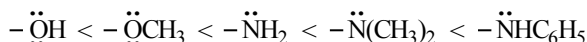
Pentru studiul, recunoașterea și identificarea coloranților azoici se folosesc pe larg spectrele în regiunea vizibilă și ultravioletă. Moleculele absorb numai anumite cuante, iar culoarea se datorește radiațiilor reziduale neabsorbite, în acest timp se realizează transferul de electroni $\pi \rightarrow \pi^*$ (transferul unui electron π într-un orbital π^* de antilegătură).

Electronii π ai moleculei colorantului azoic cu duble legături conjugate formează un noraș electronic comun, polarizabil, mult influențat de natura substituenților. Un colorant are o culoare mai închisă decât altul, atunci când maximumul curbei sale de absorbție

λ_{max} este situat în spectru la o lungime de undă mai mare. Culoarea unui colorant este mai intensă decît a altuia, cînd coeficientul de extincție, în punctul maxim al curbei sale de absorbție ϵ_{max} , este mai mare.

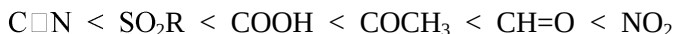
Dacă un substituent introdus în molecula colorantului produce o închidere a culorii, el are un efect *batocrom*, adică deplasează maximumul spre lungimi de undă mai mari (*deplasare spre roșu*). Cînd substituentul produce o deschidere a culorii, el are un efect *hipsocrom* (*deplasare spre violet*). Substituenții pot să intensifice sau să slăbească culoarea; în primul caz el are un efect *hipercrom*, în al doilea un efect *hipocrom*.

S-a constatat că acțiunea batocromă a substituenților cu efect +M crește în următoarea ordine:



Conjugarea *p*- π între electronii neparticipanți ai substituenților și restul moleculei colorantului este responsabilă de extinderea sistemului conjugat.

În seria substituenților cu efect -M activitatea batocromă crește în următoarea ordine:



Deplasarea și intensificarea benzilor de absorbție se datorește deplasării electronilor *n* ai sistemului conjugat spre substituent. În acest caz are loc extinderea sistemului cromofor.

Doi substituenți cu efecte +M și -M, separați într-un sistem conjugat, produc deplasări de electroni ce se manifestă printr-o închidere și intensificare considerabilă a culorii.

Rolul substituenților constă nu numai în obținerea culorilor de diferite nuanțe, dar și de a comunica coloranților afinitate față de fibre. S-a constatat că unii coloranți azoici provoacă tumor la animale.

6.4. Diazoderivați alifatici

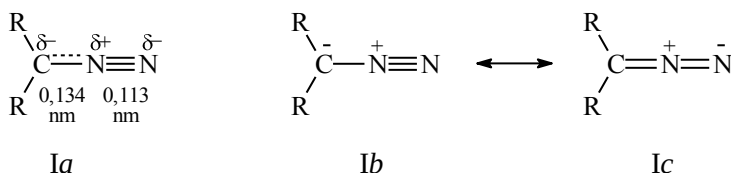
La diazoderivați alifatici se referă compușii cu formula R_2CN_2 (R-hidrogen, alchil, aril), de exemplu:

CH₂N₂
Diazometan
p.f. 24°C

C₂H₅OOC-CHN₂
Ester diazoacetic
p.f. 140°C/720 mm

(C₆H₅)₂CN₂
Difenildiazometan
p.t. 30°C

În cazul diazoderivaților alifatici nu pot fi izolate formele analoage sărurilor de diazoniu aromatice din cauza instabilității cationului de alchildiazoniune neconjugat. Structura moleculei reale Ia, stabilizată prin conjugare, este intermediară între structurile limită Ib și Ic cu sarcini separate.

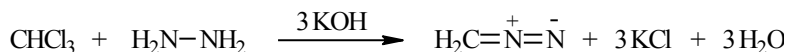


Atomii C-N-N se găsesc pe o dreaptă, iar lungimea legăturii C-N este puțin mai mare decât a legăturii N-N.

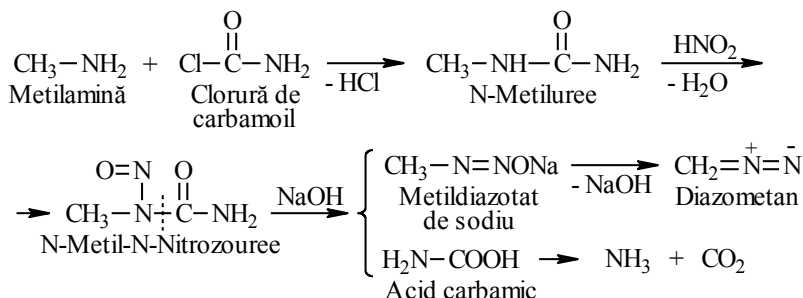
6.4.1. Obținerea

Diazoderivații alifatici se prepară mai frecvent prin metode indirecte. Diazotarea directă este posibilă doar în cazul aminelor ce conțin grupe acceptoare de electroni, capabile să stabilizeze grupa diazo.

1. Diazometanul se obține prin tratarea amestecului de cloroform și hidrazină cu hidroxizi alcalini:

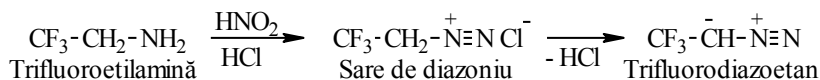
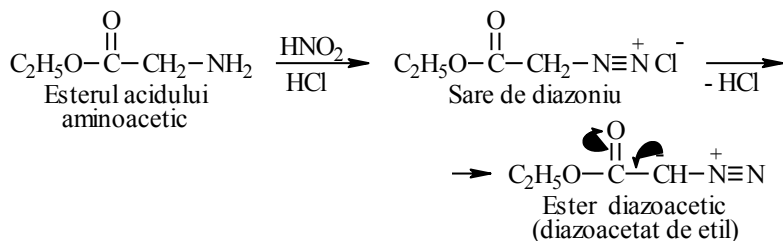


2. Diazoalcanii se obțin din amine primare printr-o serie de reacții consecutive: acilare, nitrozare și scindare alcalică, de exemplu:



Diazometanul se prepară și din N-nitrozo-N-metiletilcarbammat ($\text{CH}_3\text{-N(NO)-COOC}_2\text{H}_5$) în mod analogic.

3. Prin diazotare directă formează diazoalcani numai compușii ce conțin la un atom de carbon grupa amină, grupe electronegative (COOR , CF_3 , CO) și atomi de hidrogen, de exemplu:



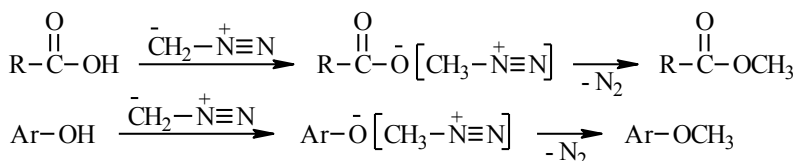
Atomii de hidrogen ai grupelor CH_2 , fiind activați de grupele COOC_2H_5 sau CF_3 , se elimină ca protoni, stabilizând grupa diazo.

6.4.2. Proprietățile

Diazoalcanii sînt substanțe colorate în galben (difenildiazometanul în roșu), solubile în dizolvanți organici. Sînt compuși toxici, la încălzire ($100\text{-}150^\circ\text{C}$) explodează. Diazometanul se folosește la diferite reacții în soluții de eter. Este un compus foarte toxic.

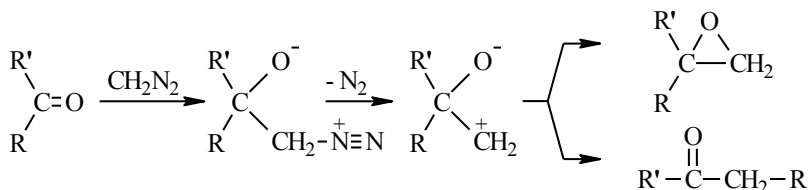
Structura limită *Ib* cu sarcina negativă la atomul de carbon este foarte activă în diferite reacții de adiție electrofilă. În cele ce urmează sînt menționate unele reacții cu participarea diazometanului.

1. Diazometanul ușor reacționează cu acizii sau fenolii și servește ca reactant pentru decelarea hidrogenului activ din compușii naturali:



Alcoolii, fiind acizi prea slabi, nu reacționează cu diazometanul.

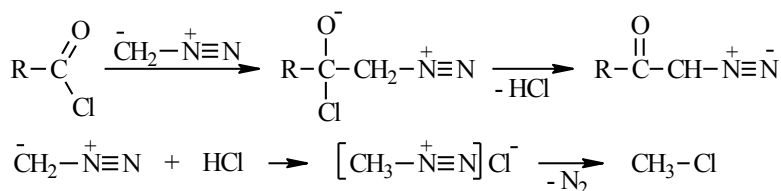
2. Adiția diazometanului la aldehyde și cetone decurge printr-un intermediar cu caracter amfionic, care se transformă în epoxid și cetonă superioară:



R' = hidrogen, alchil, aril

Raportul dintre epoxid și cetonă variază în funcție de electrofilitatea grupei carbonil din compusul inițial.

3. Adiția diazometanului la cloruri acide este însoțită de eliminarea clorurii de hidrogen, care consumă jumătate din diazometanul folosit:



Diazocetonele obținute servesc la sinteza acizilor.

4. Diazometanul prin descompunerea fotochimică formează o particulă foarte activă - carbena ($:\text{CH}_2$), care lungește catena în hidrocarburi și alți compuși organici.

În prezent diazometanul și unii derivați ai lui se utilizează pe larg în sinteza organică.

Exerciții

1. Scrieți formulele de structură pentru următorii compuși:

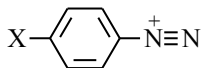
- | | |
|--|-----------------------------|
| a) bromură de benzendiazoniu | g) <i>p</i> -aminoazobenzen |
| b) sulfat de 4-toluendiazoniu | h) anti-4-clorobenzen |
| c) sin-benzendiazotat de sodiu | diazonitril |
| d) 4-nitro-4'-hidroxiazobenzen | i) azobenzen |
| e) 2,4-diamino-4'-cloroazobenzen | î) benzidină |
| f) tetrafluoroborat de 4-nitrobenzendiazoniu | |

2. Scrieți ecuațiile reacțiilor sulfatului de *p*-toluendiazoniu cu următorii reactanți:

- | | |
|---|---|
| a) HBr + Cu | g) HgCl ₂ + Cu |
| b) HCl + CuCl | h) C ₂ H ₅ OH + CH ₃ COONa |
| c) H ₂ O încălzire | i) CuCN |
| d) KI | î) HBF ₄ încălzire |
| e) CH ₃ CH ₂ OH, H ⁺ | j) 1,3-fenilendiamină |
| f) Na ₂ SO ₃ | k) □-naftol |

Ce mecanisme au aceste reacții?

3. Aranjați următorii cationi de diazoniu în ordinea de creștere a activității lor în reacțiile de cuplare:



unde X = H, Cl, OCH₃, SO₃H, CH₃, NO₂.

4. Din anilină obțineți 1,3,5-tribromobenzen.

5. Din anilină obțineți *p*-fenilendiamină fără a folosi reacția de nitrare.

6. Scrieți formulele de structură ale azocompușilor A-D, care la reducere cu SnCl₂ sau Zn + HCl formează:

- A □ 1 mol de benzidină + 2 moli de acid naftionic
 B □ 1 mol de acid sulfanilic + 1 mol de 1-amino-2-naftol
 C □ 1 mol de acid sulfanilic + 1 mol de *p*-amino-*N,N*-dimetilanilină
 D □ 1 mol de anilină + 1 mol de *p*-fenilendiamină.

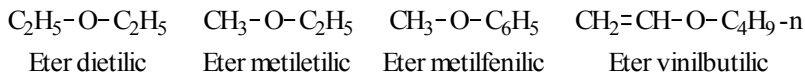
Ce substanțe inițiale se iau la sinteza azoderivaților A-D? Scrieți reacțiile de cuplare.

7. Scrieți ecuațiile reacțiilor cu ajutorul cărora se pot efectua următoarele transformări: cloroformiat de etil $\square$ N-metiletilcarbammat $\square$ N-nitrozo-N-metiletilcarbammat $\square$ metildiazotat de sodiu $\square$ diazometan $\square$ anisol.

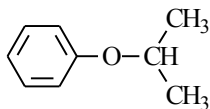
8. Compusul A are formula C_7H_9N și ușor se dizolvă în acid clorhidric diluat. Prin tratarea acestei soluții la rece cu nitrit de sodiu, apoi cu $\square$ -naftol se obține o substanță B de culoare roșie. Compusul A cu anhidridă acetică dă un compus C ($C_9H_{11}NO$) cu p.t. $146^\circ C$. Spectrul IR al compusului C conține benzi de absorbție, printre care una cu frecvență de 1670 cm^{-1} , iar alta cu 3300 cm^{-1} . Care sînt structurile compușilor A, B, C?

2. ETERRII

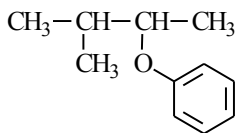
Eterii sînt derivați funcționali ai alcoolilor, enolilor și fenolilor cu formula $R-O-R$, $Ar-O-R$ sau $Ar-O-Ar$ (R - alchil, alchenil, Ar - aril), numele cărora se formează adăugînd cuvîntul *eter* la numele restului de hidrocarbură, de exemplu:



Dacă unul din resturi are structură mai complicată, atunci compusul este privit ca alcoxiderivat:



Izopropoxibenzen



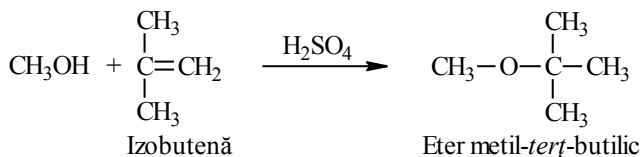
2-Fenoxi-3-metilbutan

Pentru unii eteri s-a păstrat și denumirea trivială: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_3$ – anisol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ – fenetol etc.

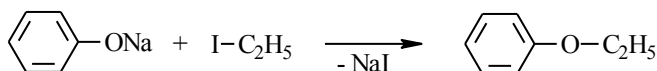
Se disting și eteri ciclici, care se deosebesc după mărimea ciclurilor sau prin numărul atomilor de oxigen din ciclu. Eterii cu cicluri mici (oxizii de alchene) au proprietăți specifice și vor fi studiați aparte.

2.1. Obținerea

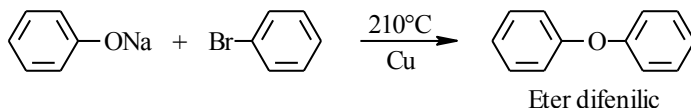
În industrie eterii se obțin prin deshidratarea alcoolilor sau prin alchilarea lor cu alchene, de exemplu:



O metodă generală (A.Wiliamson, 1850) de preparare a eterilor, inclusiv a celor micști, constă în tratarea alcoxizilor sau fenoxizilor de sodiu cu compuși halogenați sau cu sulfați. Ea se aplică industrial la obținerea eterilor alchilaromatici:



Eterii pur aromatici se obțin mai greu; practic reacția decurge în prezența prafului de cupru ca catalizator (F.Ullmann, 1905):



Eterii vinilici se obțin prin adiția alcoolilor la alchine.

2.2. Proprietățile fizice

Eterii inferiori au puncte de fierbere mai scăzute (tab.3) decât alcoolii sau fenolii respectivi, deoarece moleculele lor nu sînt asociate prin legături de hidrogen; densitatea lor este mai mică decât a apei.

Comparativ cu alcoolii, eterii dialchilici posedă valori ale momentelor electrice mai mici ($\mu = 1,2-1,3 \text{ D}$), dar sînt nucleofili mai

Tabelul 3. Constante fizice ale unor eteri

Substanța	P.t., °C	P.f., °C	d_4^{20}
CH_3OCH_3	-138,5	-23,7	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-116,3	34,6	0,714
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	-60	67,5	0,726
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	124,3	0,966
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-58	84,5	0,863
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3$	—	155	0,994
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$	26	259	—

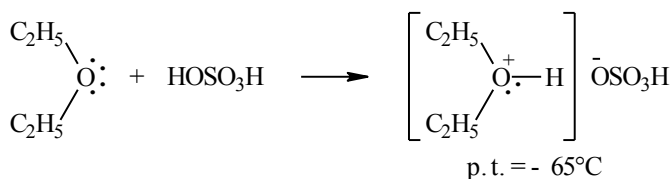
puternici datorită efectelor +I ale celor două grupe alchil. Acest fenomen este confirmat de energia de ionizare, eV, care, de exemplu, pentru eterul dietilic (9,6) este mai mică decât pentru etanol (10,6).

2.3. Proprietățile chimice

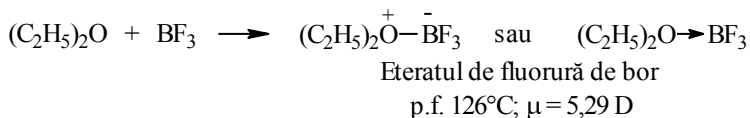
În linii generale, eterii sînt substanțe inerte și se supun transformărilor chimice doar în condiții rigide.

Pentru eteri sînt caracteristice mai multe tipuri de reacții: de coordonare la oxigen; de substituție la carbonul α ; de scindare a legăturii C—O—C. Eterii vinilici mai dau reacții de adiție electrofilă, iar cei aromatici de substituție electrofilă în nucleu.

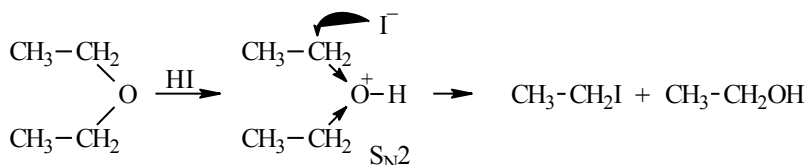
1. Interacțiunea cu acizi (inclusiv acizii Lewis). În reacție cu acizii tari eterii dau compuși cu caracter de sare, de exemplu:



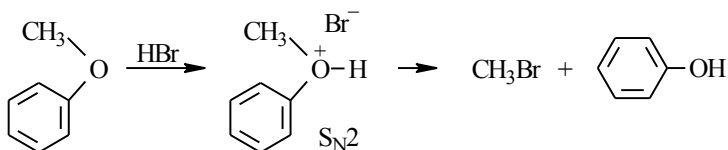
La o slabă încălzire aceste săruri de oxoniu se descompun în compușii inițiali, analogic sărurilor de amoniu (eterii sînt baze mai slabe ca amoniacul). O scindare similară o exercită apa; la diluarea cu apă a soluției de eter în acid sulfuric concentrat, eterul se separă ca strat insolubil. Eterii se leagă cu acizii Lewis (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 ș.a.) prin legături coordinative, formînd compuși stabili cu înalte valori ale momentelor electrice:



2. Scindarea legăturii C-O. Sărurile de oxoniu ale eterilor cu hidracizii tari joacă un rol important în reacțiile de scindare a legăturii C-O, de exemplu:

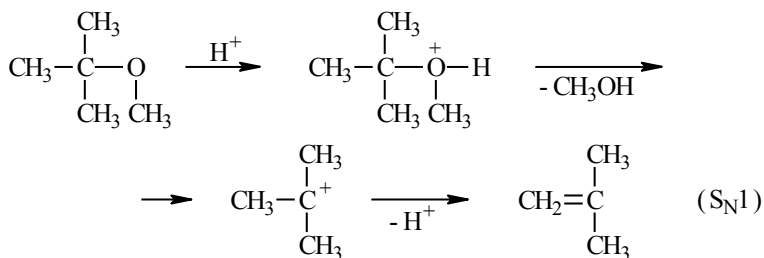


La eterii fenolilor scindează legătura ArO-R, dar nu Ar-OR, care din cauza conjugării necesită o energie de activare mai mare:

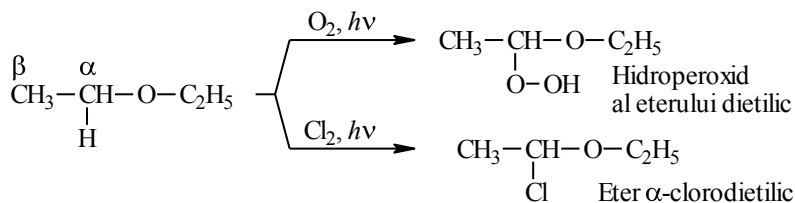


Eterii pur aromatici nu se supun scindării.

Cînd anionii acizilor au nucleofilitate avansată (I, Br) și R este rest alchilic primar, scindarea eterilor decurge ca la alcooli prin mecanismul S_N2 . În caz că R este rest secundar sau terțiar, se pot genera și carbocaioni, care direct sau prin transpoziții dau alchene:

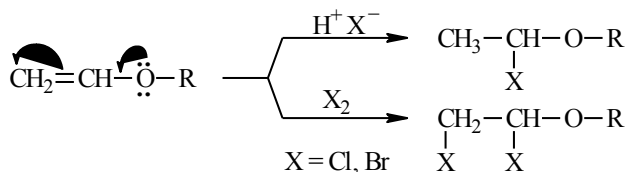


3. Scindarea legăturii C-H. Eterii dialchilici se clorurează și autooxidează la carbonul α prin mecanismul radicalic, de exemplu:

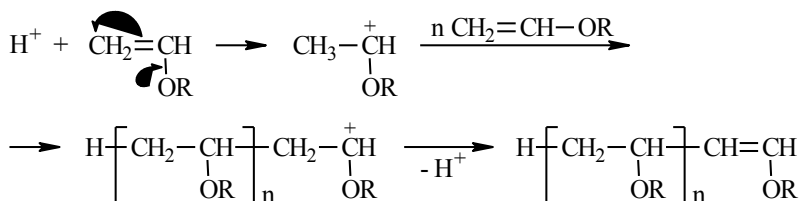


Selectivitatea reacțiilor se explică prin tendința radicalilor intermediari spre stabilizare (delocalizarea electronului necuplat spre oxigen). Hidroperoxizii obținuți la autooxidare sînt instabili și la o încălzire ușoară trec în peroxizi polimerici eliminînd alcool. Atît hidroperoxizii, cît și peroxizii sînt explozivi și cer precauție în lucrul cu eterii care au contact cu aerul și lumina.

4. Reacții caracteristice pentru grupa vinil. Eterii vinilici participă la reacții de adiție electrofilă sau de polimerizare cationică. Adiția este favorizată de grupele OR - electronodonore:

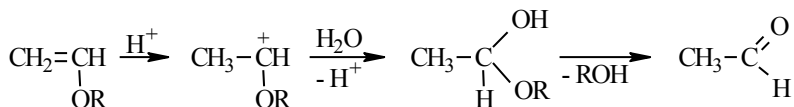


Acizii, anionii cărora sînt nucleofili slabi (HCIO_4 ș.a), inițiază reacția de polimerizare:



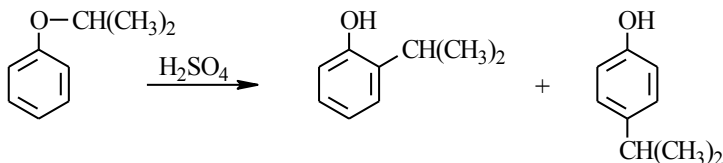
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ etc.

Polimerii obținuți au aplicare în industria maselor plastice. În soluții apoase de acizi, eterii vinilici se hidrolizează:

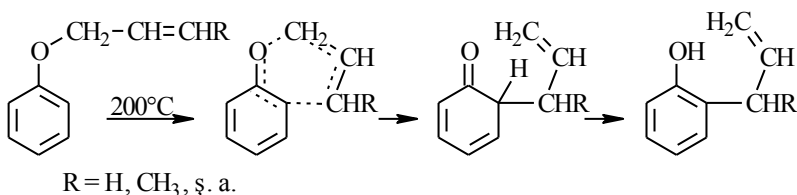


Ultima reacție se utilizează în laborator la prepararea aldehidei acetice.

5. Reacții în nucleul aromatic. Eterii fenolilor se nitrează, sulfonează, clorurează, alchilează sau acilează în nucleu mai ușor decât hidrocarburile respective. Prin tratare cu acid sulfuric sau acizi Lewis ei suferă o migrare a restului alchilic de la oxigen la nucleu în poziția *orto*- și *para*-:



Eterii fenilalilici la încălzire în lipsă de catalizator suferă o transpoziție intramoleculară în poziția *orto*- (*transpoziție Claisen*):



Noua legătură cu nucleul se formează concomitent cu ruperea legăturii O-alil, printr-o stare de tranziție ciclică.

2.4. Reprezentanți mai importanți

Eterul dietilic, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, p.f. $34,6^\circ\text{C}$ se obține prin metodele generale de mai sus sau prin deshidratarea catalitică a vaporilor de etanol trecuți peste Al_2O_3 , încălzit la 300°C . El dizolvă pînă la 1,2% de apă și poate fi absolutizat prin tratare cu CaCl_2 , apoi cu sodiu metalic. Eterul etilic dizolvă bine compuși organici, metalorganici și

este unul dintre dizolvanții cei mai utilizați în laborator și industrie, în medicină el este folosit ca narcotic.

Anisolul, $C_6H_5-O-CH_3$ (p.f. $155^{\circ}C$) și omologul său fenetolul, $C_6H_5-O-C_2H_5$ (p.f. $172^{\circ}C$), se obțin prin alchilarea fenolului. Ambii sînt substanțe lichide cu miros plăcut.

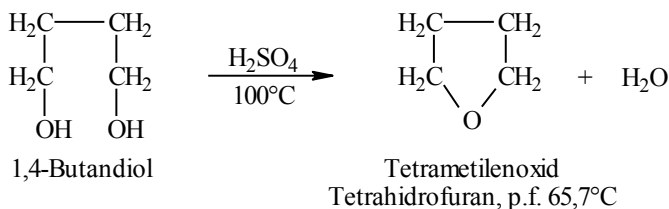
Eterul metilic al β -naftolului (nerolina), cu miros de flori de portocale, și eterul etilic al aceluiași naftol (nerolina nouă), cu miros de flori de salcîm, se utilizează în parfumerie.

Eterul difenilic (p.t. $26^{\circ}C$; p.f. $259^{\circ}C$) reprezintă cristale incoloro cu miros plăcut. Datorită unei rezistențe mari la temperatură ridicată (cca $400^{\circ}C$), acest eter în amestec cu difenilul, numit dauterm, se utilizează ca lichid transportor de căldură pentru încălzirea aparatelor în industria chimică.

Eterii unor fenoli polihidroxicici se întîlnesc în natură. O substanță foarte răspîndită, conținînd grupe metoxil, este lignina, o componentă importantă a lemnului. Gudroanele de la distilarea uscată a lemnului, pe lîngă fenoli, conțin și eteri monometilici ai pirocatechinei și omologilor ei.

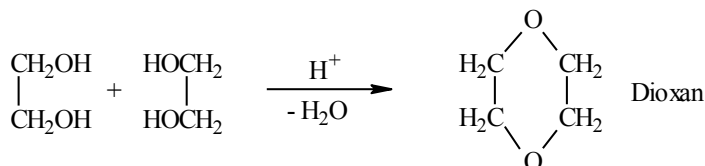
2.5. Eterii ciclici. Eterii-coroană (crown-eterii)

Eterii ciclici se obțin din dioli la încălzire cu acid sulfuric, de exemplu:

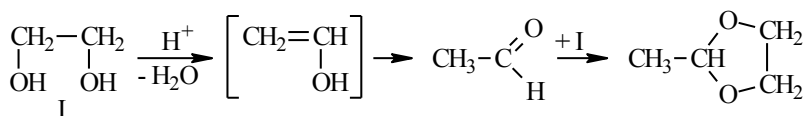


Tetrahidrofuranul este un lichid incolor, solubil în apă. Cu apa dă un amestec azeotrop (p.f. $64^{\circ}C$) ce conține 6% de apă. Tetrahidrofuranul absolutizat se utilizează ca dizolvent în locul eterului dietilic la sinteza compușilor organometalici, cînd pentru reacție este necesară o temperatură mai ridicată. Se utilizează la fabricarea butadienei, 1,4-diclorobutanului prin deschiderea ciclului cu HCl ($180^{\circ}C$) etc.

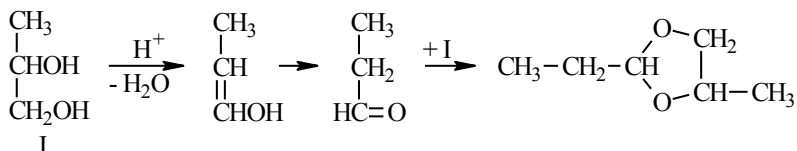
La distilare în prezență de acid sulfuric, 1,5-pentandiolul dă pentametenoxid (netensionat), iar 1,3-propandiolul - trimetenoxid (puțin tensionat); 1,2-etandiolul în loc de etenoxid (puternic tensionat) formează un eter fără tensiune în ciclu, dioxanul (p.f. 101°C), ce rezultă din două molecule de glicol:



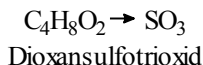
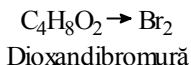
În calitate de produși secundari se obțin cantități mici de acetaldehidă și 2-metil-1,3-dioxolan:



Este curios faptul că în condiții similare 1,2-propandiolul dă doar 4-metil-2-etil-1,3-dioxolan:



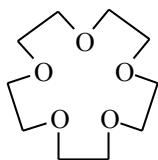
Dioxanul este un lichid solubil în apă. Cu apa formează un amestec azeotrop (p.f. 87,8°C) cu un conținut de 18,4% de apă. El este un bun dizolvant al compușilor organici. În industrie se obține din oxid de etilena. Dioxanul dă complexi cu mulți compuși anorganici (Br₂, SO₃, ICl etc.):



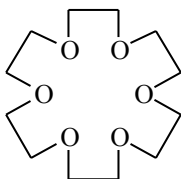
Acești complexi sînt utilizați ca agenți specifici în diferite reacții de substituție electrofilă în seria aromatică; fiind relativ voluminoși ei atacă pozițiile mai îndepărtate de grupele existente în nucleul aromatic.

Eterii-coroană sau *crown-eterii* (engl., *crown* - coroană) sînt niște polieteri macrociclici, ce conțin în ciclu patru sau mai mulți atomi de oxigen, în majoritatea cazurilor ei se obțin prin alchilarea etilenglicolului, dietilenglicolului ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) sau trietilenglicolului ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) cu reactanți de tipul eterului 2,2'-diclorodietilic $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$.

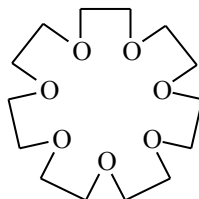
Nomenclatura acestor eteri include cuvîntul coroană și două cifre; cifra din paranteze indică numărul atomilor din ciclu, iar a doua arată numărul atomilor de oxigen, de exemplu:



[15]-Coroană-5
diametrul = 0,17-0,22 nm



[18]-Coroană-6
= 0,26-0,32 nm

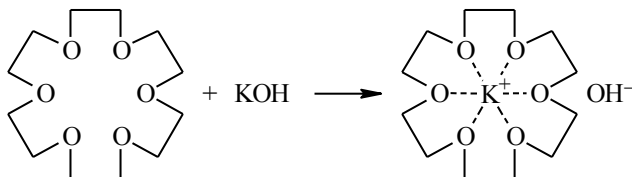


[21]-Coroană-7
= 0,36-0,43 nm

Eterii-coroană sînt lichide incolore, vîscoase sau substanțe cristaline solubile atît în apă, cît și în dizolvanți organici nepolari (hidrocarburi).

Eterii-coroană se deosebesc de alți eteri prin proprietatea lor de a forma cu ionii metalelor (în funcție de diametrul acestora și a cavității macrociclului) compuși coordinativi.

După diametrul său [15]-coroana-5 corespunde cationului de sodiu, [18]-coroana-6, cationului de potasiu etc. Astfel, multe substanțe anorganice, insolubile în dizolvanți organici, dau compuși coordinativi solubili. De exemplu, cu ajutorul [18]-coroanei-6 poate fi dizolvat în benzen hidroxidul de potasiu:

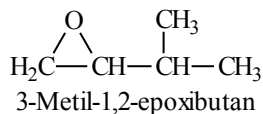
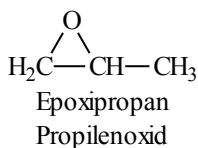
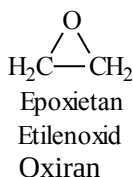


Ionul de hidroxil nesolvatat are o activitate mai mare decît în apă sau alcooli și mărește considerabil viteza reacțiilor catalizate de baze.

Sînt cunoscute reacții care pot fi efectuate doar în prezență de eteri-coroană.

2.6. Epoxizii (oxizi de alchene sau oxirani)

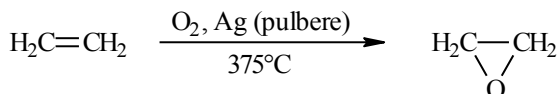
Numele epoxizilor se formează adăugînd prefixul *epoxi* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon. Epoxizii simpli sînt numiți și oxizi:



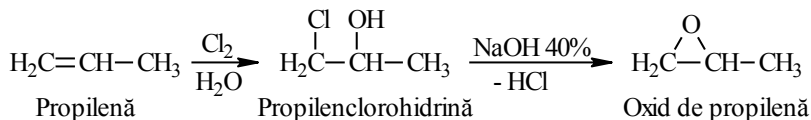
2.6.1. Obținerea

Ciclu epoxizilor este tensionat și posedă o reactivitate deosebită, de aceea metodele de obținere a epoxizilor diferă de cele ale eterilor.

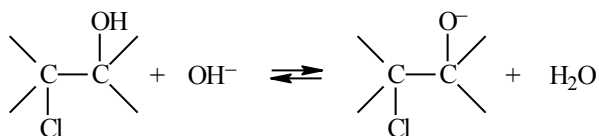
1. Cel mai simplu epoxid, oxidul de etilenă, se obține industrial prin oxidarea etilenei cu aer în prezență de catalizator:



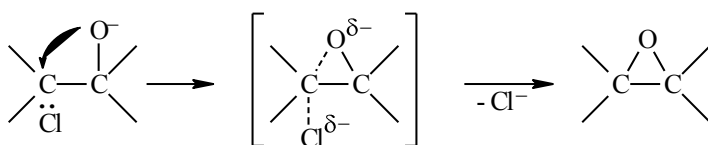
2. Oxidul de etilena și omologii săi pot fi obținuți din clorohidrinele respective, de exemplu:



În prezența ionilor de hidroxil, o parte din clorohidrină este ionizată:

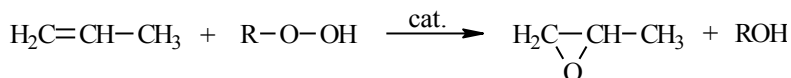


Ciclizarea prezintă o reacție cu mecanism S_N2 și decurge doar atunci, când atomii de halogen și oxigen se află în poziția *trans*-.



De aceea *trans*-2-clorociclohexanolul tratat cu hidroxid de sodiu dă oxid de ciclohexenă, iar izomerul *cis*- nu se ciclizează.

3. Oxidarea catalitică a propenei cu oxigen în prezență de argint nu dă rezultatele dorite. Industrial propilenoxidul se obține la oxidarea catalitică a propenei cu hidroperoxizi (hidroperoxidul de izopropilbenzen ș.a.) în prezență de compuși coordinativi ai molibdenului:

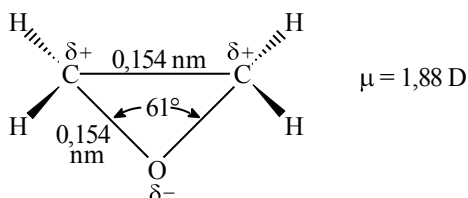


În laborator epoxizii deseori se obțin prin oxidarea alchenelor cu peracizi. Producerea mondială a oxizilor de etilena și propilenă atinge anual 5-6 mil. tone.

2.6.2. Proprietățile fizice

Oxidul de etilenă este un gaz (p.f. 10,7°C) toxic, solubil în apă și solvenți organici; omologii săi sînt substanțe lichide, volatile, distilabile.

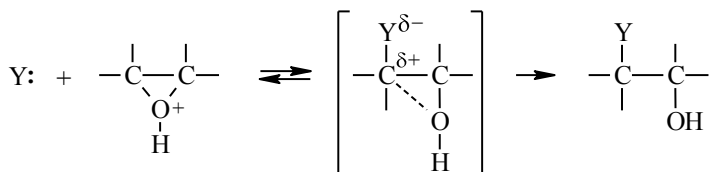
Ciclul epoxidic prezintă un triunghi aproximativ echilateral, tensionat (vezi ciclopropanul), polar, cu un dipol-moment mai mare decît la eteri:



2.6.3. Proprietățile chimice

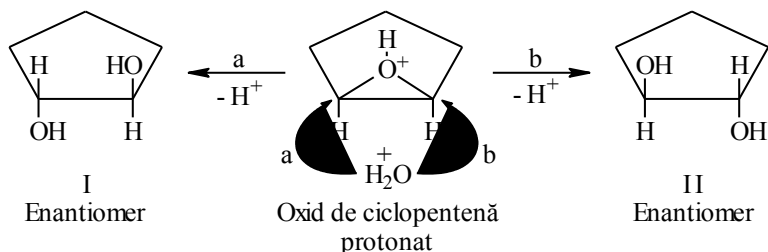
Proprietățile chimice ale epoxizilor sînt determinate de polaritatea legăturilor C-O și de electronii neparticipanți ai atomului de oxigen. Unele din reacțiile lor cu agenții electrofili și nucleofili sînt asemănătoare cu ale eterilor dialchilici, dar fiind catalizate de acizi sau baze decurg mai ușor (prin desfacerea ciclului epoxidic).

1. Scindarea epoxizilor catalizată de acizi. Acest proces începe cu protonarea oxigenului epoxidic și formarea ulterioară a unei stări de tranziție caracteristică pentru reacțiile cu mecanism S_N2 :



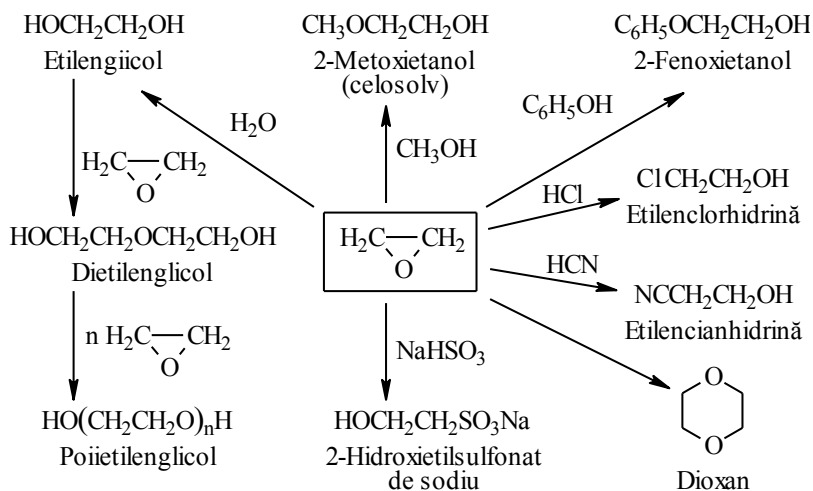
Cînd nucleofili sînt slabi (H_2O , Cl , CN etc.), mai favorizată este scindarea legăturii C-O, prin crearea unei sarcini la carbonul atacat, decît formarea legăturii C-Y (reacții cu mecanismul S_N1). Dar aceasta nu schimbă caracterul produșilor de reacție. Astfel, la hidratarea oxidului de ciclopentenă se formează *trans*-1,2-ciclopentandiolii

enantiomeri (I și II) în cantități egale (racemat) fără urme de *cis*-1,2-ciclopentandiol, caracteristic pentru reacții cu mecanism S_N1 :

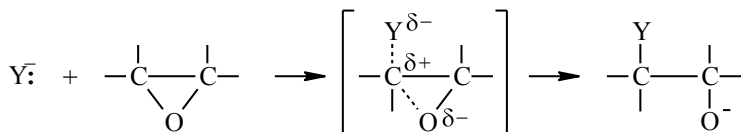


Prin urmare, la epoxizii simetrice ambii atomi de carbon ai ciclului sînt atacați de nucleofili cu aceeași probabilitate.

Exemple de sinteze pe baza oxidului de etilena catalizate de acizi:

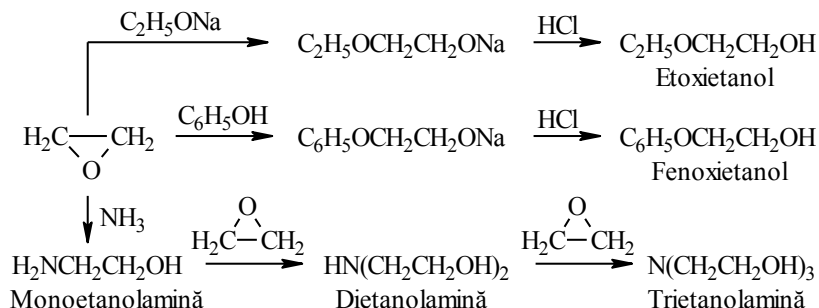


2. Scindarea catalizată de baze. Reacțiile decurg printr-un mecanism pur S_N2 , fără a se mări sarcina la centrul reactant:

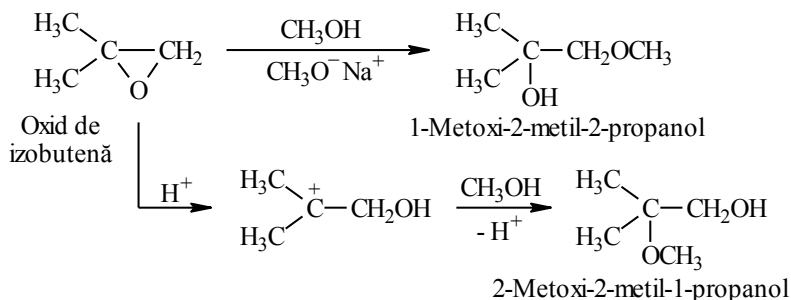


Scindarea legăturii C–O și formarea legăturii C–Y se realizează sincron.

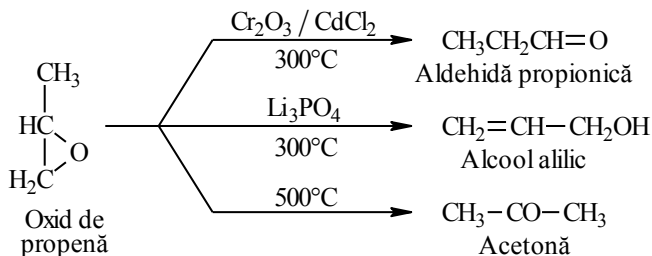
Exemple de sinteze catalizate de baze



La epoxizii nesimetrice scindarea ciclului poate decurge în mod diferit. Reacția catalizată de baze are loc după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$ și nucleofilul atacă atomul de carbon mai puțin substituit. Dacă în prezență de acizi este posibilă formarea unui carbocation stabil, atunci se realizează mecanismul $\text{S}_{\text{N}}1$ și nucleofilul se adăunează rapid la carbocation, de exemplu:

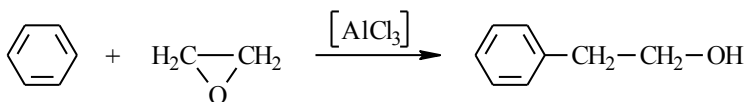


3. Izomerizarea. În funcție de temperatură și natura catalizatorului epoxizii se izomerizează în mod diferit cu predominarea unuia dintre produși, de exemplu:

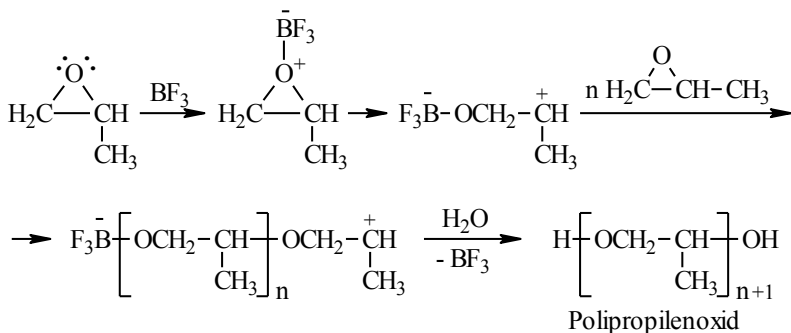


Reacția de obținere a alcoolului alilic are importanță industrială.

4. Interacțiunea cu reactanți Grignard și cu arene. La tratarea compușilor organomagnezieni cu epoxizi se formează alcooli. Astfel în industrie din halogenura de fenilmagneziu și oxid de etilenă se obține alcoolul feniletlic. Acest alcool cu aplicație în parfumerie se poate obține direct prin alchilarea benzenului cu oxid de etilena:



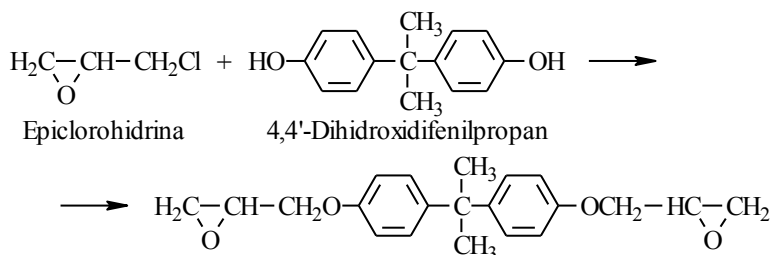
5. Polimerizarea. Epoxizii se polimerizează ușor în prezența acizilor Lewis, de exemplu:



În anumite condiții, reacția poate fi întreruptă la etapa de obținere a dimerilor sau oligomerilor – produși tehnici prețioși.

Reprezentanți mai importanți. Pe lângă oxizii etilenei și propilenei utilizați la fabricarea polimerilor și la diferite sinteze, aplicare practică are și *epiclorhidrina* (3-cloro-1,2-epoxipropan, p.f. 110°C). Acest

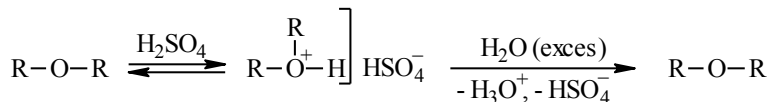
epoxid este un intermediar la sinteza glicerolului. Se utilizează la prepararea epoxizilor cu două grupe epoxi, de exemplu:



Din asemenea tip de epoxizi se obțin rășini epoxidice cu stabilitate termică și mecanică înaltă.

2.6.4. Analiza eterilor și epoxizilor

Spre deosebire de alcani, majoritatea eterilor se dizolvă în acid sulfuric concentrat la rece și se elimină din nou la diluarea soluției cu apă:

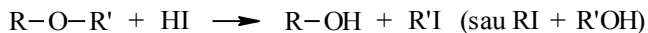


Hidracizii scindează legătura eterică la încălzire cu formare de derivați halogenați și alcooli sau fenoli. Reactivitatea hidracizilor se micșorează în următoarea ordine: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

Eterii alifatici nu decolorează soluția apoasă de permanganat de potasiu în mediul bazic și soluția de brom în tetraclorometan; unii eteri fenolici se bromurează, iar alții, ce conțin resturi de alchil în nucleu, se oxidează ca omologii benzenului. Eterii vinilici reacționează cu acești reactanți ca și alchenele. Ei ușor se hidrolizează sub influența acizilor cu formare de aldehide sau cetone și alcooli. Compușii carbonilici se identifică prin mai multe metode (de exemplu, reacția oglinzii de argint). Toți eterii sînt stabili la acțiunea bazelor.

Dacă eterul este cunoscut, identificarea se efectuează după proprietățile lui fizice, indicate în îndrumar; eterii aromatici deseori prin bromurare sau nitrare se transformă în substanțe solide cunoscute, pentru care apoi se determină punctele de topire.

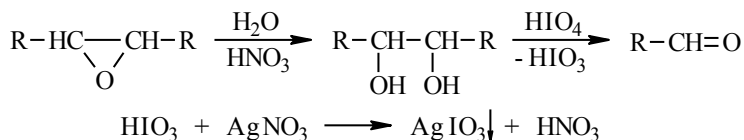
Cînd eterul nu este cunoscut, se supun identificării produșii scindării lui cu acid iodhidric concentrat:



Această reacție se utilizează pentru a determina grupa metoxil OCH_3 sau etoxil OC_2H_5 în eterii fenolici (metoda Zeisel).

Prin tratarea substanței cu acid iodhidric concentrat se degajă cantitativ iodometan, respectiv iodoetan, care se distilează și se tratează apoi cu azotat de argint dizolvat în alcool (se precipită iodura de argint).

Epoxizii pot fi identificați prin efectuarea următoarelor reacții:



Precipitatul obținut în reacția finală denotă că a avut loc reacția Malaprade caracteristică pentru diolii vicinali.

Spectre IR și ^1H -RMN. Vibrațiile de valență ale legăturilor C–O la eteri, epoxizi sînt în intervalul $1000\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$. Eterii și epoxizii pot fi identificați prin metoda ^1H -RMN; se scoate în evi dență acțiunea oxigenului asupra protonilor grupării CH–O (tab. 4).

Tabelul 4. Spectre IR și ^1H -RMN ale unor compuși oxigenați

Compuși	IR, cm^{-1}		^1H -RMP, ppm CH–O
	$\square\text{OH}$	$\square\text{C–O}$	
Alcooli	3 200-3 600	1 000-1200	3,4-4,0
Fenoli	3 200-3 600	1 140-1230	–
Eteri alifatici	–	1 060-1150	3,1-4,0
Eteri aromatici	–	1 020-1 075; 1 200-1 275	–
Epoxizi	–	1 250	2-3

Exerciții

1. Scrieți formulele de structură ale următorilor compuși:

- | | |
|--------------------------|----------------------------------|
| a) eter metilic | e) eter alilic |
| b) eter izobutilic | f) eter fenilalilic |
| c) eter metilizopropilic | g) eter <i>p</i> -clorofeniletic |
| d) eter viniletic | h) eter difenilic |

2. Care din amestecurile de mai jos la încălzire cu acid sulfuric dau: a) trei eteri, b) doi eteri (unul cu randament mai mare), c) doar un eter:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Numiți eterii și scrieți ecuațiile reacțiilor.

3. Care din amestecurile de mai jos la încălzire dau eterul etil-*terț*-butilic:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow ?$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{ClC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow ?$
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} ?$

4) Alegeți calea mai eficientă de obținere a eterului vinilic din etilenă.

5. Scrieți ecuațiile reacțiilor, în caz că substanțele de mai jos vor interacționa:

- | | |
|--|---|
| a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (<i>h</i> □) | g) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{HI conc.}, t^\circ$ |
| b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{O}_2$ (<i>h</i> □) | h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{HBr conc.}, t^\circ$ |
| c) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O} + \text{Na}$ | i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5 + \text{HI conc.}, t^\circ$ |
| d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{Cl}_2, \text{Fe}$ | j) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ c., rece}$ |
| e) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}, t^\circ$ | k) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{KMnO}_4, \text{KOH}, t^\circ$ |
| f) $\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$ | l) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} + \text{KOH conc.}, t^\circ$ |

6. Separați pe cale chimică substanțele ce se găsesc în următorul amestec: eter etilic, 1-pentină, fenol, clorobenzen.

7. Cu ajutorul unor reacții cunoscute determinați conținutul a 6 eprubete cu substanțe diferite: fenetol, eter etilic, hexan, eter viniletic, brometan, etanol.

8. Obțineți [15] coroa-5 din etilenă.

9. Scrieți formulele de structură și numiți produșii ce se obțin la interacțiunea oxidului de etilenă cu următorii compuși:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| a) H_2O , H^+ | g) HBr (gaz) |
| b) H_2O , OH^- | h) HCN |
| c) CH_3OH , H^+ | i) NaHSO_3 |
| d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, H^+ | j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ |
| e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, OH^- | k) CH_3OCNa |
| f) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, H^+ | l) NH_3 |

10. Obțineți 2-metoxietanol, dietilenglicol și 3-pentin-1-ol din metan.

11. Cu ajutorul unor reacții cunoscute, determinați în care din cele 3 eprubete se găsesc: eterul etilic, tetrahidrofuranul, 2,3-epoxibutanul.

12. Pornind de la mecanismul reacției de hidratare a epoxizilor, demonstrați că trans-2,3-epoxibutanul cu apa dă mezo-1,3-butandiol, iar cis-2,3-epoxibutanul dă 2,3-butandiol (racemat).

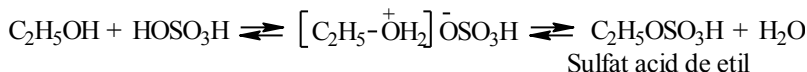
13. Explicați de ce la tratarea 1-bromo-2,3-epoxibutanului și 3-bromo-1,2-epoxibutanului cu soluție apoasă de bază alcalină se obține același produs – 2,3-epoxi-1-butanol.

3. ESTERII ACIZILOR ANORGANICI

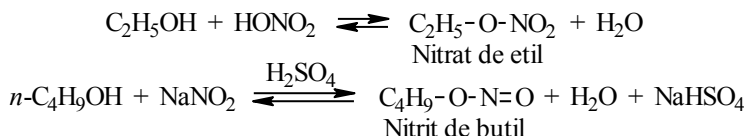
Esterii acizilor anorganici sînt combinații ce iau naștere prin eliminarea unei molecule de apă dintre un alcool și un acid anorganic. Ei se formează și la interacțiunea alcoolaților sau fenolaților cu halogenurile acizilor anorganici sau cu halogenurile unor nemetale.

3.1. Obținere

1. Cea mai importantă metodă de obținere a esterilor constă în tratarea acizilor cu alcooli; acizii bibazici dau esteri acizi:

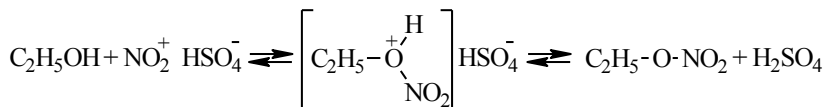


Acizii monobazici dau esteri neutri:



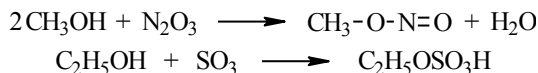
Echilibrul poate fi deplasat spre dreapta, distilînd esterul din amestecul reactant.

Acțiunea catalitică a acidului sulfuric constă în generarea cationilor de nitroniu, $\text{NO}_2^+\text{HSO}_4^-$ sau nitrozoni $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$, care reacționează cu alcoolii:



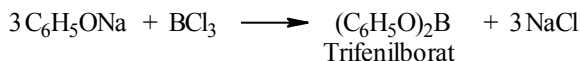
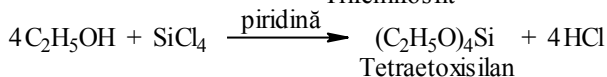
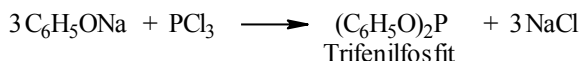
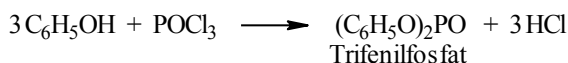
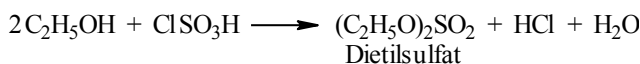
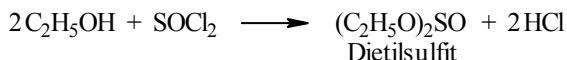
În mod analogic se obțin și nitrații alcoolilor di- și polihidroxilici.

2. În locul acizilor pot fi folosite anhidridele lor:



3. Prin adiția acizilor la alchene se obțin esteri.

4. La tratarea derivaților halogenați ai acizilor anorganici sau ai nemetalelor cu alcooli, fenoli, alcoolați sau fenolați, de asemenea, se formează esteri ai acizilor anorganici:



3.2. Proprietățile fizice

Esterii acizi proveniți din acizi di- și polibazici sînt solubili în apă și nu pot fi distilați fără descompunere. La neutralizare ei formează săruri.

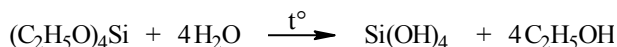
Esterii neutri sînt puțin solubili în apă, nu ionizează și nu conduc curentul electric. Majoritatea termenilor inferiori ai seriei sînt lichide distilabile fără descompunere, cu puncte scăzute de fierbere. Punctul de fierbere al esterilor acizilor monobazici este mai redus decît al alcoolilor din care provin.

Ațiunea biologică a esterilor este variată: unii sînt extrem de toxici, alții, dimpotrivă, se utilizează ca medicamente etc.

3.3. Proprietățile chimice

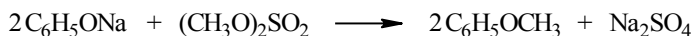
Pentru esteri sînt cunoscute atît reacții cu caracter general, cît și unele proprietăți specifice.

1. O reacție generală a esterilor este hidroliza catalizată de acizi sau baze. În urma reacției se formează acizi și alcoolii, de exemplu:

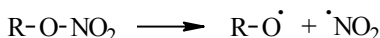
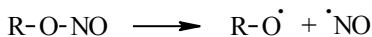


La rîndul său, acidul silicic se deshidratează, dînd SiO_2 . Pe această proprietate se bazează utilizarea silicatului de etil pentru fabricarea de chituri rezistente și de miezuri pentru turnătorie. Prin hidroliza sulfatilor acizi de alchil, obținuți din alchene, în industrie se prepară alcoolii.

2. În multe reacții esterii acizilor anorganici servesc ca agenți de alchilare, înlocuind iodurile de alchil mai costisitoare. O reacție importantă este prepararea de eteri ai fenolilor:

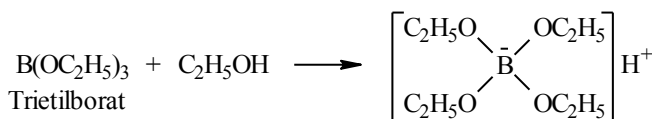


3. Nitrații și nitrații, spre deosebire de alți esterii, la supra-încălzire se descompun:



Procesul începe cu ruperea homolitică a legăturii mai slabe OÎN, energia căreia constituie doar 175 kJ/mol. Nitrații cu mai multe grupe nitro explodează.

4. În reacție cu alcoolii, trialchilborații dau acizi coordinativi mai tari decît acidul boric:



Anionul are structură tetraedrică.

Proprietățile specifice și utilizările unor esterii sînt redată în tabelul 5.

Tabelul 5. Caracteristica unor esterii

Esterii, p.f. °C	Proprietăți specifice, utilizări
$\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$, 189°C Sulfat de metil	Este un toxic pulmonar puternic, servește ca agent de alchilare

SO ₂ (OCH ₂ CH ₃) ₂ , 202°C Sulfat de etil	Este toxic, agent de alchilare
Trinitrat de glicerină	Explodează prin lovire, ceea ce se datorește unei oxidări intramoleculare cu formare de CO ₂ , N ₂ , H ₂ O, O ₂ ; se utilizează la fabricarea dinamitei
ONOC ₂ H ₅ , 17°C Nitrit de etil	Agent de nitrozare și preparat medicinal, ce produce o dilatare bruscă a vaselor sanguine
OP(OC ₆ H ₄ CH ₃ -orto) ₃ Fosfat de <i>o</i> -cresol	Servește ca plastifiant la fabricarea maselor plastice
<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OP(S)(OC ₂ H ₅) ₂ Tiofos	Servește ca insecticid în agricultură
B(OC ₂ H ₅) ₃ , 119°C Borat de etil	Colorează flacăra în verde; servește la recunoașterea analitică a acidului boric

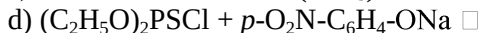
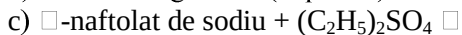
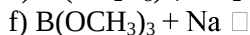
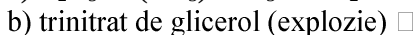
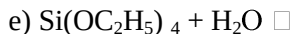
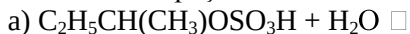
Exerciții

1. În industrie sulfatul de metil se obține din eter dimetilic și oxid de sulf (VI); propuneți mecanismul reacției de formare.

2. Propuneți cea mai simplă schemă de sinteză a trinitratului de glicerol, pornind de la propan.

3. Obțineți tetraetilsilanul din etan și substanțele anorganice necesare.

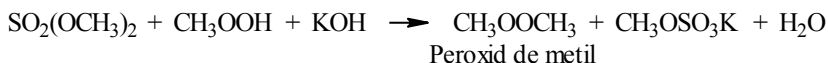
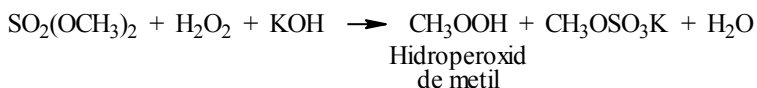
4. Numiți compușii ce se vor forma în reacțiile esterilor cu următorii compuși:



4. HIDROPEROXIZII ȘI PEROXIZII

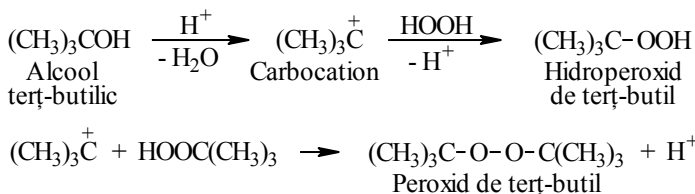
Hidroperoxizii (ROOH) și peroxizii (ROOR) pot fi priviți ca derivați ai peroxidului de hidrogen (HOOH).

Metodele de obținere. 1. Hidroperoxizii și peroxizii se obțin prin alchilarea peroxidului de hidrogen cu sulfați de alchil în mediu bazic:



Reacția decurge printr-un atac nucleofil al ionului HOO^- la atomul de carbon al agentului de alchilare, analogic reacțiilor cu mecanism $\text{S}_{\text{N}}2$.

2. Hidroperoxizii și peroxizii se formează, de asemenea, la alchilarea apei oxigenate cu alcooli terțiari în prezența acidului sulfuric concentrat (cca 70%) printr-un mecanism $\text{S}_{\text{N}}1$, de exemplu:

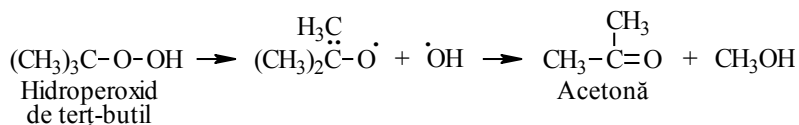
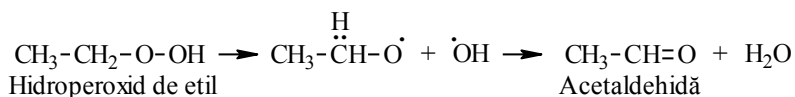


Prođușii de reacție se separă prin distilare în vid.

3. Oxidarea radicalică a hidrocarburilor decurge cu formarea intermediară a hidroperoxizilor. Alcanii și cicloalcanii se oxidează mai greu decât alchenele sau arenele cu catenă laterală. Formarea ușoară a hidroperoxizilor din alchene și hidrocarburi aromatice cu catene

laterale se explică prin stabilitatea relativ mare a radicalilor alilici și benzilici, ce apar intermediar.

Proprietățile. Hidroperoxizii și peroxizii sînt substanțe lichide sau cristaline incolore, instabile. Unii la încălzire sau lovire explodează. Reacția începe cu scindarea homolitică a legăturii mai slabe RO–OR, energia căreia constituie doar 143 kJ/mol. Astfel se generează radicali liberi RO· care inițiază polimerizarea alchenelor și alte reacții homolitice. În funcție de structură, radicalii pot forma aldehide sau cetone, de exemplu:



Hidroperoxizii sînt niște acizi slabi (ca fenolii); în mediu bazic se pot alchila și acila. Unii hidroperoxizi dau transpoziții cu aplicare în industrie.

Caracteristica unor peroxizi este dată în tabelul 6.

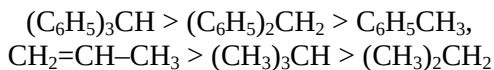
Tabelul 6. Caracteristici ale unor hidroperoxizi și peroxizi

P.f.	Proprietăți, utilizări
CH ₃ CH ₂ OOH 42°/55 mm	Vaporii explodează la supraîncălzire
(CH ₃) ₃ COOH 33°/17 mm	Explodează la t > 60°C; servește la prepararea epoxizilor și ca inițiator al reacțiilor de polimerizare
(CH ₃) ₃ COOC(CH ₃) ₃ 111°C	Inițiator de polimerizare
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOH 60°/26,6 Pa Hidroperoxid de cumil	Servește la prepararea industrială a fenolului și acetonei; explodează la 170°C

Exerciții

1. Scrieți mecanismul reacției de alchilare în mediul bazic a peroxidului de hidrogen cu sulfatul de etil.

2. Explicați din ce cauză viteza reacției de autooxidare a hidrocarburilor în hidroperoxizii respectivi se micșorează în următoarea ordine:

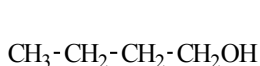


3. Scrieți mecanismul reacției de polimerizare a stirenului în prezență de peroxid de *terț*-butil.

4. Explicați schema sintezei fenolului și acetonei, pornind de la propan și benzen prin intermediul hidroperoxidului de cumil.

Compușii ce conțin în moleculă grupa funcțională OH se numesc *compuși hidroxilici*. Ei se împart în două grupe numeroase: *alcooli*, cu formula generală ROH, și *fenoli*, cu formula generală ArOH. În formulele alcoolilor R poate fi o grupă alchil primară, secundară sau terțiară; respectiv se disting *alcooli primari, secundari și terțiari*. Grupa R poate fi aciclică sau ciclică, saturată sau nesaturată, conținând atomi de halogen, nuclee aromatice ș.a. După numărul de grupe OH în molecula lor, alcoolii se împart în *mono, di-, polihidroxiliici*.

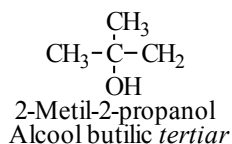
Conform nomenclurii IUPAC, numele compușilor hidroxilici se formează, adăugându-se sufixul «ol» la sfârșitul numelui hidrocarburii respective; deseori se folosește și nomenclatura trivială, de exemplu:



1-Butanol
Alcool n-butlic
primar



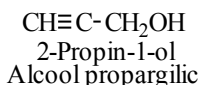
2-Butanol
Alcool n-butlic
secundar



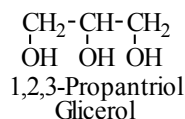
2-Metil-2-propanol
Alcool butilic *terțiar*



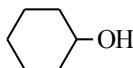
2-Propen-1-ol
Alcool alilic



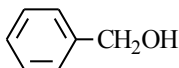
2-Propin-1-ol
Alcool propargilic



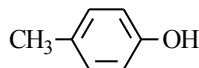
1,2,3-Propantriol
Glicerol



Ciclohexanol
Alcool ciclohexilic



Fenilmetanol
Alcool benzilic



4-Metilfenol
para-Cresol

Compușii ROH, în care R este o grupă alchil, se mai numesc *alcanoli*.

Derivații hidroxicici ai alchenelor cu grupa OH legată de unul din atomii de carbon ai dublei legături, $C=C-OH$, se numesc *enoli*.

Compușii cu grupa hidroxil legată nemijlocit de nucleul aromatic se numesc *arenoli* sau *fenoli*; ei manifestă proprietăți deosebite și de aceea sînt examinați aparte.

1.1. Alcoolii monohidroxicici

1.1.1. Obținerea

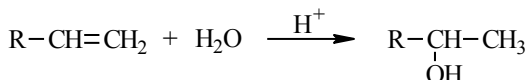
Ca materie primă la sinteza alcoolilor monohidroxicici servesc diverse combinații halogenate, alchene, derivați carbonilici și organometalici, oxid de carbon ș.a.

1. Hidroliza combinațiilor halogenate. La agitarea derivaților halogenați ai hidrocarburilor cu soluții apoase de baze alcaline se obțin alcoolii:



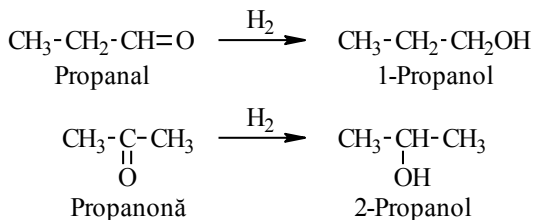
Prin această metodă se obțin industrial alcoolii benzilic, alilic ș.a.

2. Hidratarea alchenelor. În industrie adiția apei la alchene se realizează în fază gazoasă în prezență de catalizatori acizi (de exemplu, Al_2O_3 tratat cu acizi minerali):

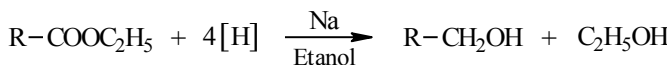


La început alchena adăunează un proton (conform regulii lui Markovnikov), apoi carbocationul format interacționează cu apa și formează alcoolul corespunzător.

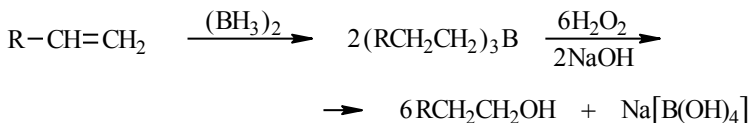
3. Reducerea compușilor carbonilici. Aldehidele, acizii și esterii lor, prin reducere cu alumohidru de litiu, dau alcoolii primari, iar cetonele - alcoolii secundari. Adiția hidrogenului decurge în prezență catalizatorilor de Ni, Pt, Pd :



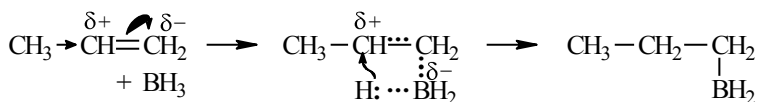
Reducerea aldehidei propionice, obținute prin hidroformilarea etenei, are importanță industrială. Acizii sînt mai inerti și se hidrogenează în condiții rigide. Mai ușor se reduc esterii prin fierbere energetică cu sodiu în alcool anhidru (Bouveault-Blanc):



4. Hidroborarea alchenelor. Prin adiția diboranului la alchene se formează trialchilborani, care, fiind tratați cu apă oxigenată în mediu alcalin, se transformă în alcooli primari:

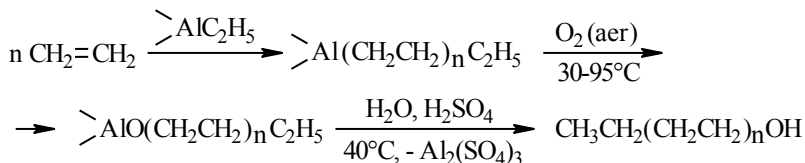


Adiția diboranului are loc contrar regulii lui Markovnikov după următorul mecanism (pentru simplificare reacția va fi scrisă cu boranul monomer):



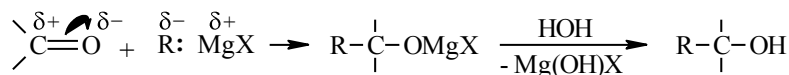
Boranul atacă carbonul cu densitate electronică avansată, formînd o stare de tranziție, în care borul devine mai electronegativ. În asemenea stare este posibilă scindarea legăturii H-B cu formarea ionului de hidroniu, care se adăunează rapid la carbonul electropozitiv. Aceasta este o adiție *cis* și decurge fără transpoziții.

5. Procedul "alfolic". La oxidarea produsului de polimerizare a etenei cu ajutorul catalizatorului Ziegler-Natta (amestec de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ și TiCl_4) se formează un amestec de alcooli primari ($\text{C}_6\text{-C}_{20}$), numiți *alfoli*:

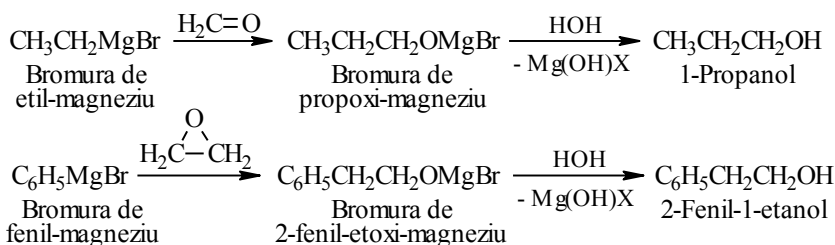


Alfolii se utilizează la producerea detergenților și la alte sinteze.

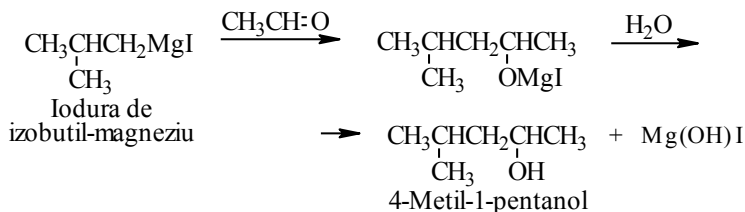
6. Sinteze cu ajutorul reactivului Grignard. Alcoolii primari, secundari și terțieri se obțin din combinații organomagneziene, care ușor se adionează la compușii carbonilici sau la oxidul de etilena:



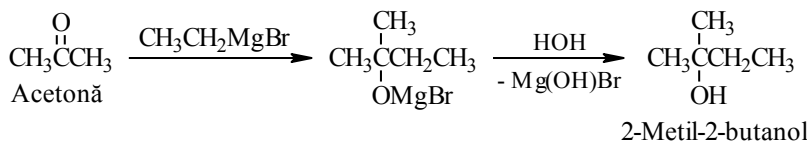
a) Alcoolii primari se obțin din aldehydă formică sau oxid de etilenă:



b) Alcoolii secundari se obțin din reagenții Grignard și alte aldehyde, exceptînd-o pe cea formică:



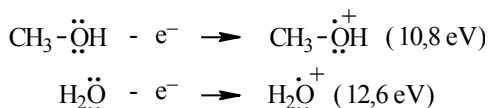
c) Din cetone se obțin alcoolii terțieri:



1.1.2. Proprietățile fizice

Alcoolii sînt substanțe incolor, lichide sau solide, cu densitatea mai mică decît a apei, dar mai mare decît a hidrocarburilor cu masă moleculară comparabilă. Termenii inferiori C_1-C_3 ai seriei omoloage au un miros caracteristic și se amestecă cu apa în orice proporție. Termenii mijlocii C_4-C_6 au un miros neplăcut și se dizolvă în apă parțial, cei superiori sînt fără miros și practic sînt insolubili în apă. Unii cicloalcanoli au miros de mentă.

Alcoolii sînt compuși polari, momentul electric al cărora atinge valoarea de 1,6-1,8 D. Legătura O-H (1,5 D) este mai polară decît legătura C-O (0,9 D). Lungimile lor sînt egale cu 0,097 și respectiv 0,144 nm, iar unghiul dintre ele constituie 106° . Grupa alchil (R) cu efect +I mărește densitatea electronică la atomul de oxigen și de aceea energia de ionizare a alcoolilor este mai mică decît a apei:

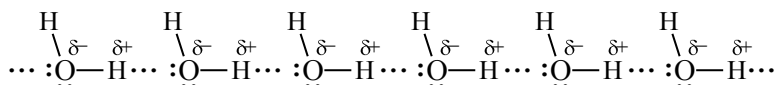


Aceste modificări în structură comparativ cu alcanii se reflectă asupra proprietăților fizice și chimice.

Punctele de fierbere sînt anormal de ridicate față de alte combinații cu structură similară. De exemplu, iodoetanul fierbe la o temperatură mai joasă decît etanolul, iar acesta are un punct de fierbere mai scăzut decît al apei (a se compara masele lor moleculare):

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	HOH
masa moleculară relativă:	156	46	18
p. f., $^\circ\text{C}$:	72	78,3	100

Ridicarea neobișnuit de mare a punctului de fierbere al apei se datorește formării legăturilor de hidrogen, care au natură electrostatică. Asemenea legături se formează și între moleculele de alcool:



Energia legăturii de hidrogen constituie 25,26 kJ/mol, fiind de 14-18 ori mai mică decît energia legăturilor covalente (C-H, C-O sau O-

H). Ea se micșorează o dată cu trecerea de la alcoolii primari la cei terțiari; în aceeași ordine se micșorează și punctele lor de fierbere (tab.1). Lungimea legăturii de hidrogen constituie cca 0,17 nm.

Tabelul 1. Punctele de topire și de fierbere ale unor alcooli
 $C_nH_{2n+1}OH$

Alcoolul	Formula	P.t., °C	Pf., °C
Metanol	CH ₃ OH	-97,0	64,72
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	-114,1	78,32
1-Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-127	97,17
2-Propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	-85,8	82,26
1-Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-80	117,7
2-Butanol	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	-114,7	99,5
2-Metil-1-propanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	-108	107,9
2-Metil-2-propanol	(CH ₃) ₃ COH	25,5	82,8
1-Decanol	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	7,0	231
1-Hexadecanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	50,0	340

Fiind înrudiți cu apa, alcoolii dau cu unele săruri compuși, care includ în rețeaua cristalină *alcool de cristalizare*:

CaCl₂·4C₂H₅OH; MgCl₂·6C₂H₅OH; CuSO₄·CH₃OH etc.

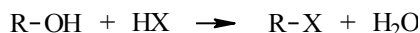
În infraroșu vibrația de valență a legăturii O–H în spectrul alcoolilor neasociați în stare gazoasă produce o bandă îngustă la 3690 cm⁻¹. În soluții foarte diluate de halogenoalcani, în care asociația este practic exclusă, se observă banda moleculelor neasociate, dar deplasată spre frecvențe mai joase (cca 3620 cm⁻¹) din cauza interacțiunii alcoolilor cu dizolvantul, în alcoolii lichizi, nediluți, când se formează legăturile de hidrogen $\diagup O-H \cdots O-H \diagdown$, banda de absorbție devine mai lată și se deplasează în regiunea 3200–3500 cm⁻¹.

În spectrele ¹H-RMN grupa OH dă semnale într-un interval larg (2,0–4,5 ppm.), valoarea cărora depinde de natura dizolvantului și concentrația alcoolului. Pentru protonii $H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$ apar semnale în regiunea 3,5–4,0 ppm.

1.1.3. Proprietățile chimice

Proprietățile chimice ale alcoolilor sînt determinate de grupa lor funcțională OH. Se disting reacții de substituție a grupei OH sau a hidrogenului din această grupă și reacții de eliminare a ei cu formare de alchene.

Reacții cu scindarea legăturii C–OH. 1. *Interacțiunea cu hidracizii HX* transformă alcoolii în halogenurile respective:



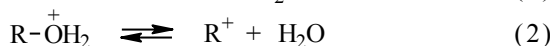
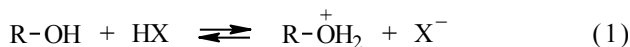
Reactivitatea alcoolilor depinde de structura restului de hidrocarbură (R) și se micșorează în următoarea ordine, exceptînd doar metanolul:



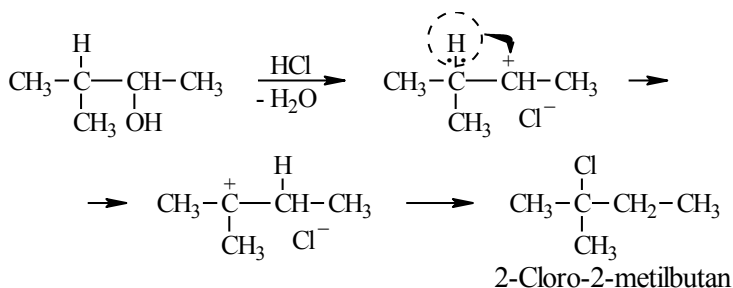
Activitatea reactantului HX se micșorează astfel:



Reacțiile alcoolilor cu hidracizii sînt catalizate de acizi și sînt însoțite de transpoziții, dar mai rar în cazul alcoolilor primari. Aceste rezultate permit formularea mecanismului $\text{S}_{\text{N}}1$ pentru alcoolii terțieri și secundari:

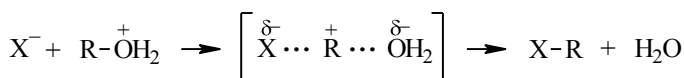


La început alcoolul se protonează (1) apoi elimină o moleculă de apă (2) și în sfîrșit carbocationul adăunează anionul X^- (3). Un asemenea proces are loc la agitare alcoolului terț. butilic cu acid clorhidric concentrat. Reacția decurge la temperatura camerei. În condiții similare alcoolul secundar 3-metil-2-butanol suferă o transpoziție:

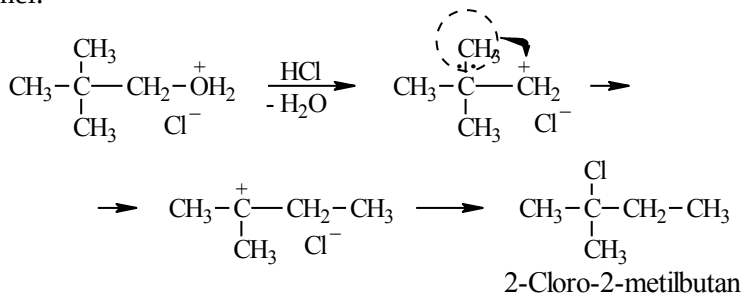


În produsul final halogenul ocupă altă poziție comparativ cu cea a grupei OH din alcoolul inițial.

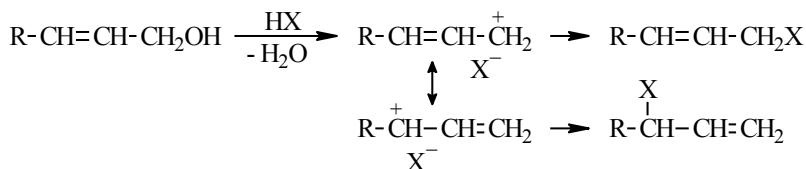
Alcoolii primari reacționează cu hidracizii după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$ și în majoritatea cazurilor nu suferă transpoziții:



În cazul metanolului starea de tranziție se formează mai ușor și viteza reacției crește. Pentru unii alcoolii primari, cum este alcoolul neopentilic, din cauza dificultăților sterice mai favorizată este scindarea în carbocationi a alcoolului protonizat, decât formarea bimoleculară a stării de tranziție. Reacția este însoțită de izomerizarea catenei:



O transpoziție asemănătoare a fost observată la alcoolii alilici (transpoziție alilică):

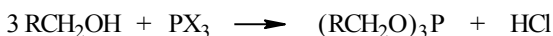


Esența acestor transpoziții constă în izomerizarea carbocationilor puțin stabili în carbocazioni mai stabili.

2. Reacția cu halogenurile de fosfor. Alcoolii primari, secundari și terțiari cu tribromura sau triiodura de fosfor formează halogenuri (X = Br, I):

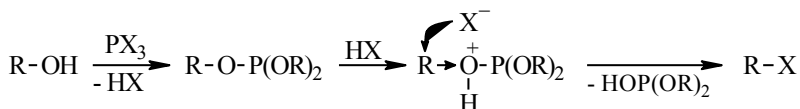


Cu triclorura de fosfor alcoolii primari formează esteri ai acidului fosforos, iar cei secundari în afară de esteri formează și alchene:



Alcoolii terțiari formează cu un randament mai mare cloruri de alchil. Ca produși secundari se obțin alchene.

Structura restului R și natura halogenului influențează mult mecanismul reacției. La prima etapă se admite formarea esterilor protonizați ai acidului fosforos:

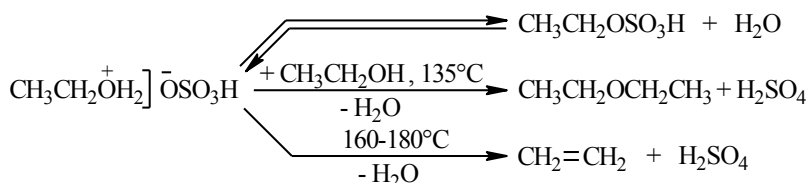
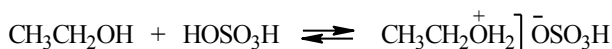


Aceștia scindează sub influența anionului X^- după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$, iar în cazul alcoolilor secundari și terțiari după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}1$ cu formarea produșilor respectivi. De menționat că la tratarea alcoolilor primari cu PCl_3 esterul format la prima etapă nu scindează, deoarece anionul Cl^- are nucleofilitate mult mai mică ca Br^- sau I^- ,

3. Deshidratarea. Alcoolii în prezență de acizi tari (H_2SO_4) sau catalizatori heterogeni (Al_2O_3) la temperaturi ridicate se transformă în alchene:



Intermediar ei formează carbocationi, care în funcție de condiții și structură dau diferiți produși, de exemplu:

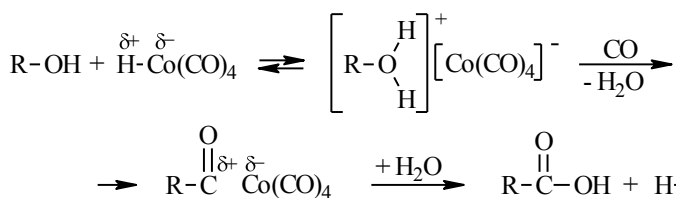


Cu exces de alcool se formează eterul dietilic, iar la temperaturi mai ridicate predomină etena.

Alcoolii terțiari formează intermediar carbocationi mai stabili și se deshidratează mai ușor, formînd alchene.

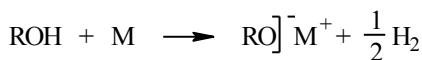
4. Esterificarea. Cu acizii minerali oxigenați și cu cei carboxilici alcoolii dau esteri.

5. Carbonilarea. La interacțiunea alcoolilor cu oxidul de carbon (II) în prezența hidrurii de tetracarbonilcobalt se obțin acizi carboxilici:



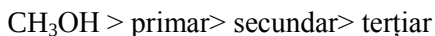
Alcoolul protonizat alchilează oxidul de carbon, formînd intermediar un compus ușor hidrolizabil. Această reacție are însemnătate industrială.

6. Reacții cu scindarea legăturii RO-H. Alcoolii interacionează cu metalele active, eliminînd hidrogen și formînd alcoxi:

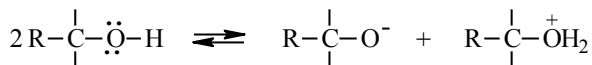


M = Na, Mg ș. a.

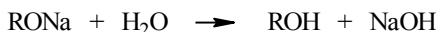
Reactivitatea alcoolilor ROH se micșorează în următoarea ordine:



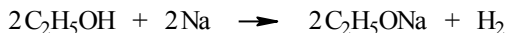
În aceeași ordine se micșorează și *aciditatea* alcoolilor care de altfel sînt acizi mai slabi ca apa:



Radicalul de alchil R, avînd un efect inductiv pozitiv +1, mărește sarcina și destabilizează ionul de alcoxid. Din această cauză constanta acidității alcoolilor este mică, de ordinul 10^{-16} iar alcoxizii respectivi nu pot fi sintetizați din alcooli și baze alcaline:



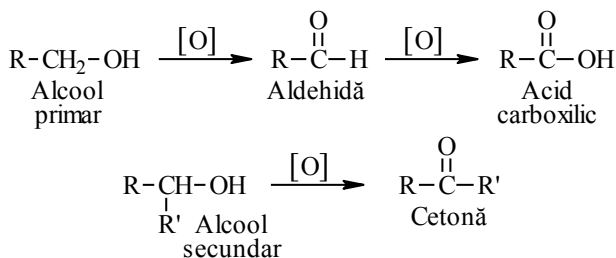
Etoxidul de sodiu poate fi obținut ușor din alcool absolut și sodiu după distilarea excesului de etanol:



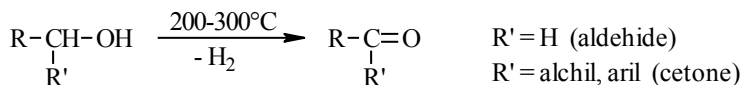
Etoxid de sodiu

Alcoxizii se folosesc la obținerea eterilor și esterilor.

7. Oxidarea. Alcoolii primari și secundari la oxidare dau, respectiv, aldehide și cetone. La rîndul lor, aldehidele, fiind ușor oxidabile, se transformă în acizi carboxilici:



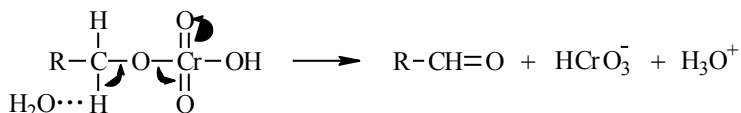
În industrie oxidarea se efectuează cu oxigenul din aer în prezența cuprului ca catalizator. Aceiași produși carbonilici se formează și la dehidrogenarea alcoolilor în prezența catalizatorilor (Cu, Pt, Pd):



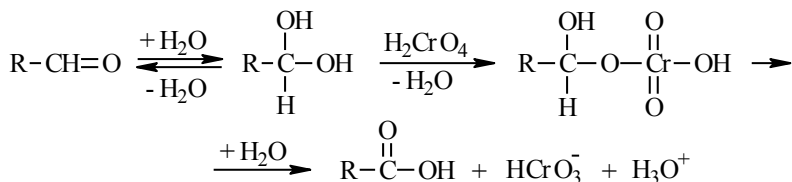
În laborator ca oxidanți se folosesc KMnO_4 , H_2CrO_4 , CrO_3 , HNO_3 ș.a. De exemplu, acidul cronic cu alcoolii formează la început esterii respectivi:



Aceștia se transformă în compuși carbonilici prin reacții de eliminare:



Aldehidele se hidratează mai ușor ca cetonele și de aceea se oxidează mai departe în acizi carboxilici:



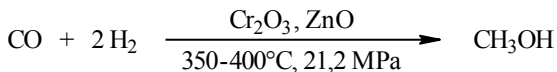
În mediul acid printr-o reacție de disproporționare H_2CrO_3 duce la compușii Cr^{3+} și Cr^{6+} :



Randamente mai mari (40-50%) se obțin în cazul aldehidelor volatile ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7), care mai ușor se izolează din sfera de reacție.

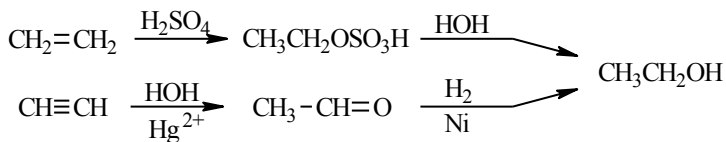
1.1.4. Reprezentanți mai importanți

Alcoolii saturați. *Metanolul* se obține în industrie din «gaz de sinteză» la temperatură și presiune în prezența unui amestec de oxizi drept catalizatori:

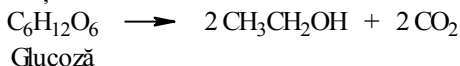


El servește ca materie primă în sinteza organică și în calitate de dizolvant. De reținut că chiar în doze mici metanolul este toxic, duce la orbire sau chiar la moarte.

Etanolul se fabrică în mari cantități prin hidratarea etilenei sau prin reducerea acetaldehidei, care la rândul ei se obține din acetilenă:



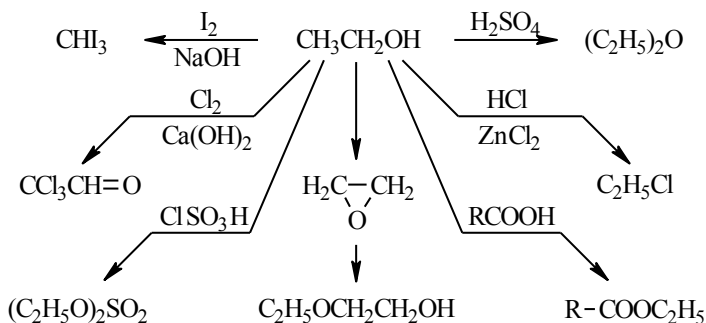
Nu și-a pierdut actualitatea nici metoda de obținere a alcoolului etilic prin fermentația zaharurilor:



Din produsul fermentației ce prezintă un amestec lichid cu 12-18% alcool etilic, prin distilare fracționată se obține un alcool de 94-95% ce conține unele impurități sub formă de aldehydă acetică și amestec de alcooli superiori, numiți *fuzel*. Pentru a înlătura aceste impurități, alcoolul este supus redistilării («rectificării»). Etanolul rectificat prezintă un amestec azeotropic, ce conține 4,5% de apă cu un punct de fierbere (78,15°C) mai scăzut decât al alcoolului pur (78,4°C). Eliberarea de apă sau absolutizarea alcoolului se realizează prin tratare cu substanțe ce se combină chimic cu apa.

Etanolul se întrebuințează ca dizolvant la fabricarea lacurilor, în industria farmaceutică și în parfumerie, ca materie primă la numeroase sinteze organice.

Sinteze pe baza alcoolului etilic



Mari cantități de etanol se utilizează la fabricarea băuturilor alcoolice. Folosirea lui frecventă în alimentație duce la boli grave.

Ciclohexanolul (p.f. 161°C) se fabrică prin hidrogenarea catalitică a fenolului sau prin oxidarea cu aer a ciclohexanului. Se întrebuințează la producerea caprolactamului și a fibrei de capron.

Alcooli nesaturați. *Alcoolul alilic*, 2-propen-1-ol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (p.f. 96°C), se obține la hidroliza clorurii de alil sau la reducerea acroleinei. Mari cantități de alcool alilic se utilizează la fabricarea glicerinei. Pentru el și derivații lui sînt caracteristice unele reacții la dubla legătură. Esterii alcoolului alilic se utilizează ca monomeri la obținerea de compuși macromoleculari.

Alcoolul propargilic, 2-propin-1-ol $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (p.f. 114°C) se obține alături de 1,4-butindiol prin condensarea acetilenei cu formaldehidă. Pentru el sînt caracteristice reacțiile ambelor grupe funcționale. Se utilizează la diferite sinteze organice.

Alcooli aromatici. *Alcoolul benzilic* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ (p.f. 206°C) se izolează din unele uleiuri naturale, iar sintetic se obține din clorură de benzil. Dă reacții caracteristice atât pentru alcoolii primari, cît și pentru nucleul aromatic. Se utilizează în parfumerie și la fabricarea lacurilor.

2-Fenil-1-etanolul $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (p.f. 219°C) este o componentă a uleiului de trandafir, are miros plăcut. Se prepară sintetic din bromură de fenil-magneziu și oxid de etilenă. Se utilizează în parfumerie.

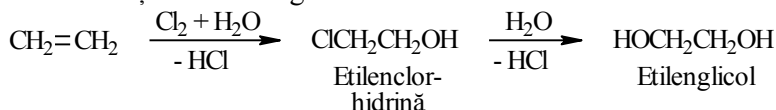
1.2. Alcoolii di- și polihidroxilici

Derivații hidrocarburilor care conțin în moleculă două grupe hidroxil, situate în pozițiile 1,2, 1,3 etc., se numesc *dioli sau glicoli*, iar cei ce conțin mai multe grupe OH se numesc *polioli*. Metodele de obținere a alcoolilor di- și polihidroxilici în mare măsură depind de pozițiile grupelor hidroxil.

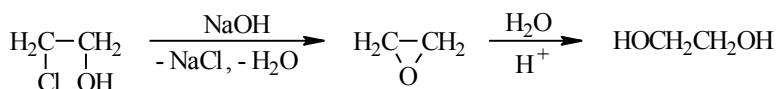
1.2.1. Obținerea

1. Oxidarea dublei legături. Interacțiunea alchenelor cu permanganat de potasiu sau tetroxid de osmiu (OsO_4) este o reacție generală de obținere a *cis*-1,2-diolilor.

2. Hidroliza halohidrinelor. Această metodă este aplicată în industrie la obținerea etilenglicolului din etenă:

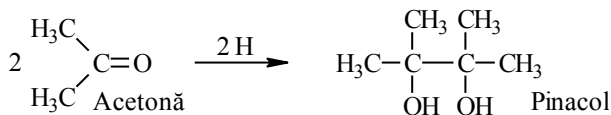


Mai avantajos este procedeul când etilenclorhidrina se transformă la început în oxid de etilena, care fiind mai reactiv, ușor se hidratează la încălzire cu acizi drept catalizatori:

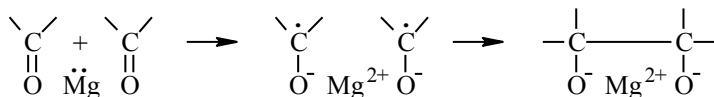


Hidroliza dihalogenurilor respective din cauza insolubilității în apă decurge încet și nu are însemnătate practică.

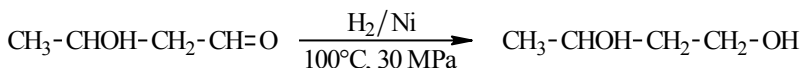
3. Reducerea aldehydelor și cetonelor. Glicolii se obțin la reducerea cetonelor și aldehydelor aromatice sau a celor □,□-nesaturate cu amalgam de magneziu, aliaj zinc-cupru și alte metale. Aldehydele alifatice dau numai alcooli primari. Acetona în asemenea condiții formează un glicol diterțiar, numit *pinacol*:



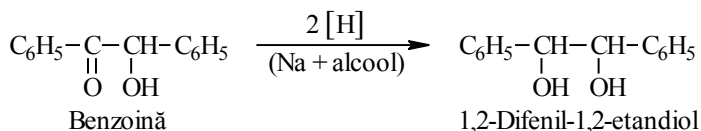
Prin transfer de electroni în această reacție se formează intermediar un radical-ion, care se dimerizează:



4. Reducerea hidroxialdehidelor și hidroxicetonelor. În industrie 1,3-butandiolul se obține prin hidrogenarea 3-hidroxiutanalului:

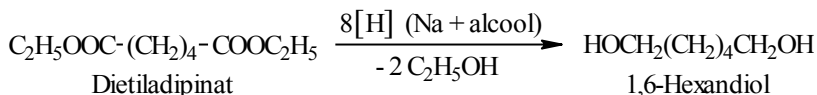


Acest diol servește la obținerea butadienei. La reducerea benzoiniei cu sodiu în alcool se formează 1,2-difenil-1,2-etandiol:



În mod similar la reducerea monozaharidelor se obțin polioli.

5. Reducerea esterilor acizilor dicarboxilici. Reacția Bouveault-Blanc poate fi aplicată și la obținerea diolilor cu hidroxili mai depărtați:



1,6-Hexandiolul se utilizează la fabricarea poliesterilor.

1.2.2. Proprietățile fizice

Cu trecerea de la alcoolii monohidroxicili la cei di- și polihidroxicili respectivi crește brusc punctul lor de fierbere. Prin urmare, la polioli asociația moleculară este mai avansată. De aceea glicerol și alți polioli pot fi distilați fără descompunere doar în vid. Din aceeași cauză la diolii și triolii lichizi crește viscozitatea, dispare mirosul, caracteristic alcoolilor monohidroxicili. Polioli sînt substanțe cristaline cu gust dulce.

Diolii inferiori sînt solubili în apă și în eter, iar polioli practici sînt solubili doar în apă.

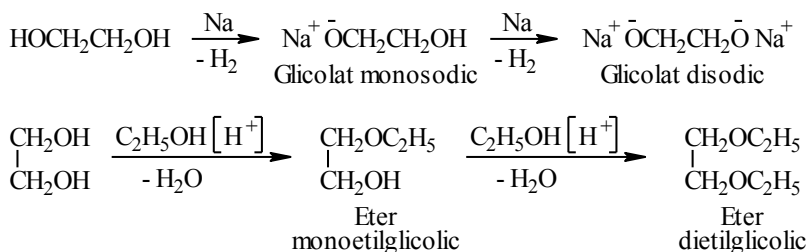
Polioiii cu grupe hidroxil vicinale manifestă proprietăți acide mai puternice decât glicolii respectivi. Ultimii sînt acizi mai tari ca alcoolii monohidroxilici – un fenomen cauzat de efectul $-I$ al legăturilor $C=O$.

1.2.3. Proprietățile chimice

Spre deosebire de alcoolii monohidroxicili, diolii și polioli au unele proprietăți specifice, în primul rând, grupele hidroxil pot reacționa independent sau concomitent, în al doilea rând, se simte influența lor reciprocă.

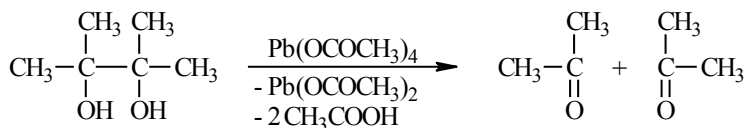
1. Substituția hidrogenului hidroxicil prin sodiu și alchil.

Etilenglicolul poate da glicolați monosodici și disodici, monoeteri și dieteri etc.

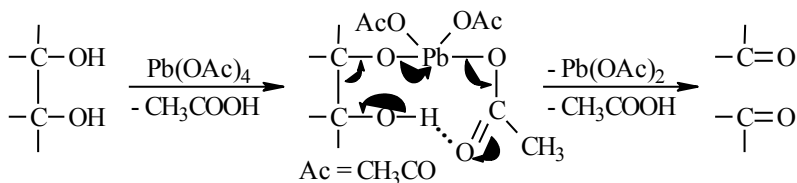


Ca produși secundari în reacția de eterificare se mai formează eter dietilic, dioxan ș.a.

2. Oxidarea. a) Spre deosebire de alcoolii monohidroxicili, oxidarea etilenglicolului cu KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și alți oxidanți duce la un amestec de mai mulți produși, inclusiv acidul oxalic; b) unii oxidanți (tetraacetatul de plumb, acidul periodic) provoacă oxidarea 1,2-dioliilor cu scindarea catenei:



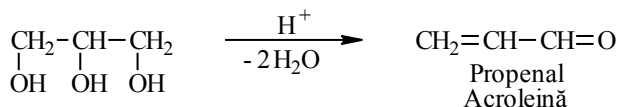
Reacția decurge prin intermediul unui glicolat de plumb, care se descompune intramolecular:



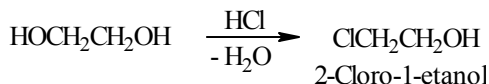
Reacția cu acidul periodic servește pentru determinarea structurii monozaharidelor.

3. Interacțiunea cu acizi minerali. Structura glicolilor, concentrația acizilor și temperatura influențează considerabil mersul reacției.

a) Etilenglicolul la tratare cu acid sulfuric dă 1,4-dioxan și, ca produși secundari, acetaldehidă și 2-metil-1,3-dioxolan. Deshidratarea glicerinei dă acroleină:

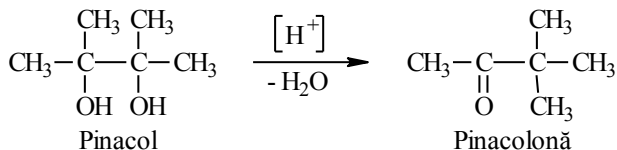


b) La tratarea etandiolului cu clorură de hidrogen se substituie prin clor doar una din grupele hidroxil:

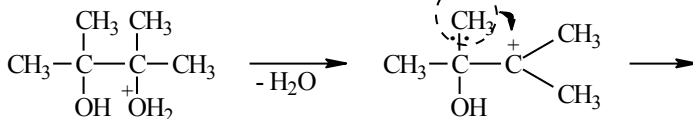


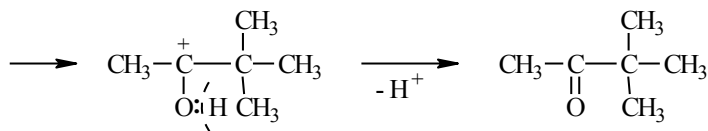
Al doilea hidroxil poate fi substituit numai cu agenți energici, de exemplu cu PCl₅.

c) În mod deosebit interacționează glicolii 1,2-di-terțari cu acidul sulfuric concentrat (la rece) sau clorhidric diluat (la cald), de exemplu:



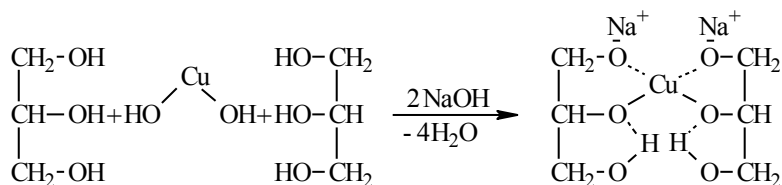
În urma reacției se realizează o transpoziție intramoleculară, numită *transpoziție pinacolică*; ea începe cu scindarea glicolului protonat într-un carbocation, care se stabilizează prin migrarea unei grupe metil:





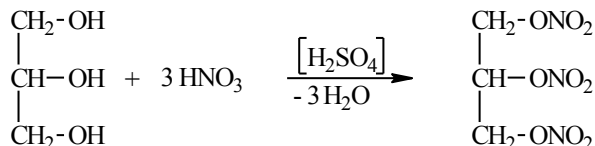
Transpoziția pinacolică poartă un caracter general; ea are loc și în cazul glicolilor diterțiari și disecundari aromatici, cât și la unii 1,2-glicoli din seria cicloalcanilor.

4. Interacțiunea cu hidroxizii metalelor grele. Polioli cu grupe hidroxil vicinale, mai ușor decât glicolii, reacționează cu hidroxizii metalelor grele, cum sînt cuprul și plumbul, dînd alcoolați stabili în mediu apos. De exemplu, glicerolul formează cu hidroxidul de cupru în mediu alcalin gliceratul de Cu (II), care colorează soluția în albastru. Pornind de la faptul că hidroxilul mijlociu al glicerolului ionizează mai ușor (influențează două legături vecine C-O cu efect -I), gliceratul poate adopta următoarea structură:



Doi din hidroxilii rămași coordonează cu cuprul, devin mai acizi și reacționează cu baza alcalină, iar ceilalți doi dau legături de hidrogen. Metalul complexat intramolecular nu se sedimentează în mediul alcalin. Această reacție servește la recunoașterea glicolilor.

5. Esterificarea poliolilor cu acid azotic în prezența acidului sulfuric concentrat se utilizează la obținerea compușilor explozivivi. Astfel, din glicerol se fabrică trinitratul de glicerol:

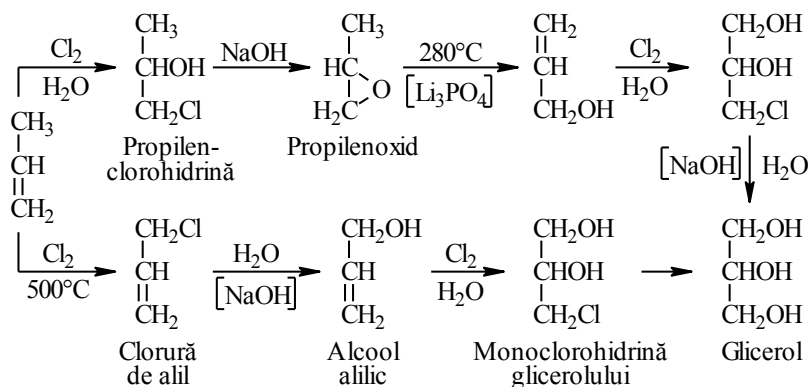


În mod similar interacționează etilenglicolul și glicerina cu acizii organici.

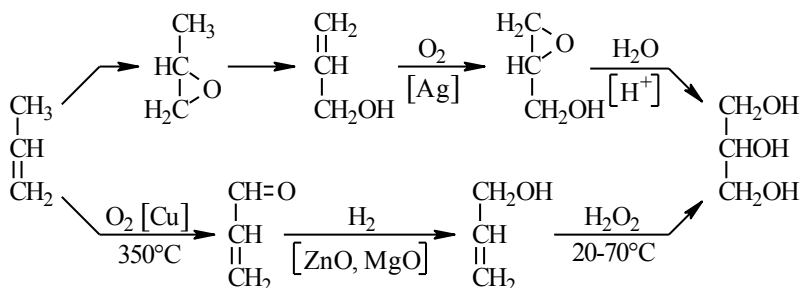
1.2.4. Reprezentanți mai importanți

1,2-Etandiolul, glicolul, etilenglicolul (p.f. 197,6°C) se prepară industrial în cantități mari din etenă (vezi mai sus). Glicolul se utilizează, ca dizolvant, ca anticongelant de apă în radiatoarele automobilelor, la prepararea maselor plastice, la diferite sinteze.

1,2,3-Propantriolul,, glicerolul (p.f. 290°C, p.t. 20°C) obținut pentru prima dată prin saponificarea grăsimilor (C. Scheele, 1780), astăzi se prepară industrial din propenă pe diferite căi:

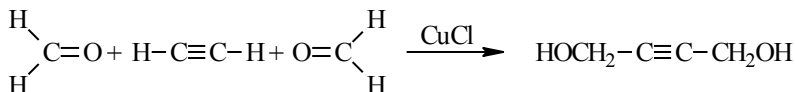


Au fost elaborate și metode de sinteză mai puțin toxice, care nu utilizează clor:

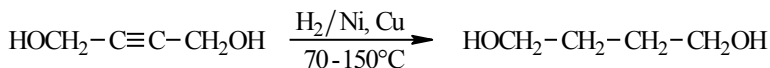


Glicerolul se cristalizează greu, dar păstrat timp îndelungat la 0-5°C, formează cristale cu p.t. 20°C. Glicerolul servește ca materie primă în industria explozivilor (dinamită), în cosmetică și la prepararea maselor plastice.

1,4-Butandiolul și 1,4-butindiolul. 1,4-Butindiolul este obținut în industrie prin condensarea catalitică a acetilenei cu aldehida formică la presiune:



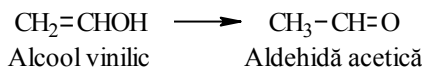
Acest diol prezintă o substanță cristalizată (p.t.58°C), bine solubilă în apă. Servește ca materie primă la obținerea 1,4-butandiolului:



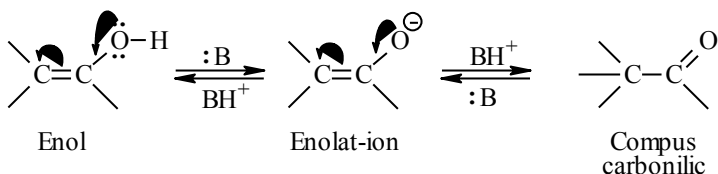
1,4-Butandiolul (p.t. 21°C, p.f.203°C) se utilizează pe larg la sinteza butadienei.

1.3. Enolii

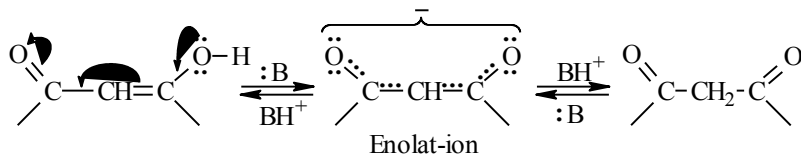
Enolii se formează intermediar prin hidratarea alchinelor sau deshidratarea 1,2-diolilor. Însă acești compuși sînt instabili și se izomerizează în aldehyde sau cetone, de exemplu:



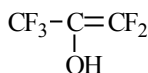
Compusul carbonilic se formează din enol prin migrarea unui atom de hidrogen și deplasarea unei duble legături (*regula Eltekov-Erlenmeyer*). Din cauza conjugării aciditatea enolilor este mai mare decât a alcoolilor monohidroxilici:



Reacția este reversibilă, dar practic echilibrul este deplasat mai mult spre dreapta. Când enolul conține grupe electronegative (CO, COOH, NO₂ etc.) legate de dubla legătură, sistemul conjugat se lărgește și enolat-ionul se stabilizează prin delocalizarea sarcinii:



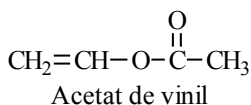
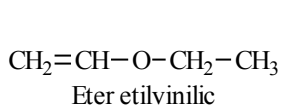
Izomerii de echilibru ce iau naștere se numesc *tautomeri*, iar fenomenul însoțit de migrarea în moleculă a unui proton *tautomerie ceto-enolică prototropică*. Unii tautomeri hidroxilici sînt stabili și izolabili, de exemplu:



Pentafluoro-1-propen-2-ol

În majoritatea cazurilor nereușita izolării ambilor tautomeri se poate datora vitezei foarte mari de transformare reciprocă a lor sau existenței unei forme în cantități foarte mici.

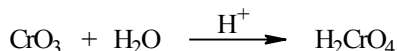
La înlocuirea în enoli a atomului de hidrogen al grupei hidroxil printr-o grupă alchil sau acil se obțin derivați stabili, de exemplu:



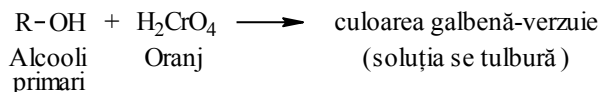
Asemenea compuși se obțin prin adiție la acetilenă a alcoolilor sau acizilor carboxilici. Astfel, industrial se obțin monomeri, care se utilizează la fabricarea maselor plastice.

1.4. Analiza alcoolilor

Pentru identificarea alcoolilor se folosesc reacții cunoscute, cu ajutorul cărora compusul cercetat se clasează la alcoolii, apoi se determină dacă acesta este alcool primar, secundar sau terțiar. Un reactant eficient este soluția de anhidridă cromică în acid sulfuric, care conține acid cromic:



Alcoolii primari și secundari, spre deosebire de alchene și alchine, schimbă culoarea acestui reactant din oranj în galben-verzui în decurs de câteva secunde, iar alcoolii terțiari nu produc nici o schimbare:



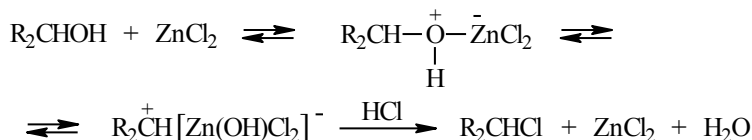
Această reacție nu este universală; aldehidele dau același rezultat.

Spre deosebire de alchene și alchine alcoolii primari, secundari și terțiari nu decolorează bromul în soluție de tetraclorometan. Ei nu reacționează nici cu soluția bazică de permanganat de potasiu la rece. Astfel, prin păstrarea culorii ionului MnO_4^- se pot deosebi alcoolii de alchene și alchine.

La diferențierea alcoolilor primari, secundari și terțiari se utilizează și *reactantul Lucas* (un amestec de acid clorhidric și clorură de zinc), în care se dizolvă alcoolii ce conțin 1-6 atomi de carbon. Probele cu acest reactant dau următoarele rezultate:

Alcoolii terțiari: (R_3COH)	soluția se încălzește și imediat se depune un lichid uleios, clorură de alchil.
Alcoolii secundari: (R_2CHOH)	soluția nu se încălzește, lichidul uleios se depune timp de 5 min.
Alcoolii primari: (RCH_2OH)	la temperatura camerei timp de o oră nu se observă schimbări.

Această ordine a reactivității alcoolilor coincide cu ordinea micșorării stabilității carbocationilor: terțiar > secundar > primar. Prin urmare, alcoolii secundari și terțiari reacționează după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}1$:



Alcoolii primari reacționează lent după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$:



Deoarece rezultatele acestor probe depind de stabilitatea carbocationilor intermediari, era de așteptat ca alcoolii benziici și alilici să reacționeze mai ușor decât alcoolii primari. Într-adevăr, acești alcooli, care formează carbocazioni stabiliizați prin conjugare, reacționează imediat cu reactantul Lucas.

Pentru alcoolii primari și secundari este caracteristică proba cu formare de iodoform.

Analiza spectrală IR și ^1H -RMN. Alcoolii pot fi identificați după benzile de absorbție în regiunea $3000\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare vibrațiilor de valență ale grupelor hidroxil:

$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\text{OH}\cdots\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{O}}}-\text{R}$	$\begin{array}{c} >\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \vdots \\ >\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$
$\nu\text{OH} \sim 3650\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{OH} \sim 3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{OH} \sim 3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$
În fază gazoasă, lipsesc legăturile de hidrogen	În fază lichidă, legături de hidrogen intermoleculare	legături de hidrogen intramoleculare

Banda de absorbție în regiunea $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrațiilor de valență ale legăturii C-O:

$\square_{\text{C-O}} \sim 1050\text{ cm}^{-1}$	$\square_{\text{C-O}} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$	$\square_{\text{C-O}} \sim 1150\text{ cm}^{-1}$
În alcoolii primari	În alcoolii secundari	În alcoolii terțiari

Deplasarea chimică a protonului hidroxilic în spectrul ^1H -RMN depinde de natura dizolvanului, în dimetilsulfoxid, care cu alcoolii dă legături de hidrogen, semnalul este deplasat într-un câmp slab ($\square_{\text{OH}} \square 5\text{ ppm}$) și scindează în funcție de structura alcoolului:

$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$	$\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$
$\square(\text{OH})$ – triplet	$\square(\text{OH})$ – dublet	$\square(\text{OH})$ – singlet

Exerciții

1. Scrieți formulele de structură ale izomerilor alcoolului pentilic (8 izomeri) (cu excepția celor optic activi), numiți-i după nomenclatura IUPAC și răspundeți la următoarele întrebări:

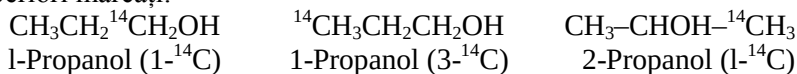
- a) care din ei sînt alcooli primari, secundari sau terțiari?
- b) propuneți diferite căi de preparare a acestor alcooli, folosind ca materie primă alcooli inferiori și substanțele anorganice necesare:
- c) aranjați-i în ordinea creșterii acidității și a punctelor de fierbere;
- d) indicați ce alchene formează ei la încălzire cu H_2SO_4 concentrat:
 - aranjați carbocationii intermediari în ordinea creșterii stabilității lor;
 - în ce cazuri carbocationii se izomerizează?
 - aranjați alchenele în ordinea creșterii stabilității lor;
 - egalați ecuațiile reacțiilor de oxidare a alcoolilor primari cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și H_2SO_4 pînă la acizii carboxilici respectivi;
 - egalați ecuațiile reacțiilor de oxidare a alcoolilor secundari cu KMnO_4 .
- e) care din ei dau reacția iodoformică?
- f) cum pot fi deosebiți alcoolii primari și secundari de cei terțiari cu ajutorul reactantului Lucas și spectral în infraroșu?

2. La încălzirea a 37 g de alcool cu acid sulfuric concentrat s-au obținut 8,96 L de alchenă fără impurități de alchene izomere. Determinați formula moleculară și de structură a alcoolului, dacă randamentul hidrocarburii constituie 80% față de cel teoretic. Alchena obținută prin ozonare și descompunerea ozonidei dă numai aldehydă acetică. Scrieți formulele de structură și numiți produșii principali ai reacției (dacă ea merge) acestui alcool cu următorii reactanți:

- | | |
|---|--|
| a) H_2SO_4 concentrat la rece | î) CH_3MgI |
| b) H_2SO_4 la încălzire | j) Cu , 300°C |
| c) KMnO_4 (soluție diluată la rece) | k) CuO , 250°C |
| d) H_2CrO_4 | l) H_2 , Ni |
| e) Br_2/CCl_4 | m) O_2 (în flacără) |
| f) HBr concentrat | n) NaOH (soluție apoasă) |
| g) $\text{P} + \text{I}_2$ | o) $\text{h} + \text{H}_2\text{O}$ |
| h) Na | p) $\text{h} + \text{CH}_3\text{COOH}$ |
| i) CH_3COOH , H^+ | r) $\text{h} + \text{CH}_3\text{I}$ |

3. Compușii marcați cu anumiți izotopi se utilizează la studiul mecanismelor de reacție și al unor procese biologice. Cum se pot

obține în laborator din etanol și metanol marcat $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ alcoolii superiori marcați:



4. Din etanol și D_2O obțineți următoarele hidrocarburi marcate cu atomi de deuteriu:



5. Propuneți metode de preparare a următorilor compuși din ciclohexanol și compușii anorganici necesari:

- | | |
|------------------|--|
| a) ciclohexan | e) <i>trans</i> -1,2-diclorociclohexan |
| b) ciclohexanonă | f) 2-clorociclohexanol |
| c) ciclohexenă | g) acid adipic ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) |
| d) 1,6-hexandial | h) <i>cis</i> -1,2-ciclohexandiol |

6. Propuneți metode de obținere a următorilor compuși din benzen și etanol, folosind reactanții anorganici necesari:

- | | |
|---------------------|------------------------|
| a) 2-fenil-1-etanol | d) 4-nitroetilbenzen |
| b) 1-fenil-1-etanol | e) 1-fenil-1-nitroetan |
| c) etilciclohexan | f) stiren |

7. a) Compusul A cu formula $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ dă următoarele reacții:

- 1) $\text{A} + \text{Na} \rightarrow$ elimină gaz
- 2) $\text{A} + \text{KMnO}_4$ (soluție apoasă, încălzire) $\rightarrow$ sediment brun
- 3) $\text{A} + \text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ colorație albastră-verzuie
- 4) $\text{A} + \text{Br}_2/\text{CCl}_4 \rightarrow$ colorația bromului nu dispare
- 5) $\text{A} + \text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ sediment galben
- 6) rotește planul luminii polarizate.

Ce prezintă compusul A? Scrieți ecuațiile reacțiilor?

b) Compusul B este izomerul compusului A, dar este optic inactiv. El se comportă la fel ca compusul A, dar nu dă reacția 5; cu reactivul Lucas reacționează numai la încălzire. Ce prezintă compusul B?

8. Identificați izomerii A și B cu formula $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ după următoarele constante ale $^1\text{H-RMN}$ (8, ppm):

- izomerul A:
- a) singlet $\square$ 2,33; 1 H
 - b) dublet, $\square$ 3,92; 1 H, $J = 7$ Hz
 - c) dublet, $\square$ 4,98; 1 H $J = 7$ Hz,
 - d) singlet, $\square$ 6,81; 10 H

- e) singlet, $\square$ 6,99; 5 H
izomerul B: a) singlet, $\square$ 2,14; 1 H
 b) singlet, $\square$ 3,55; 2 H
 c) multiplet, $\square$ 7,25; 15 H

Ambii izomeri la oxidare cu KMnO_4 dau acid benzoic și benzofenonă. Cu ce reactant pot fi identificați chimic acești izomeri?

1.5. Fenolii monohidroxilici (arenoli)

Cel mai simplu arenol (ArOH) se numește *fenol* ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$). Derivații lui au denumiri asemănătoare, avînd ca bază cuvîntul «fenol», precedat de poziția și numele grupei funcționale. Metilfenolii sînt denumiți mai frecvent o, *m*- sau *p*-cresoli (tab.2).

Tabelul 2. Caracteristici ale unor arenoli

Denumirea	Formula	P.t.	P.f.	$K_a \cdot 10^{10}$
Fenol	C_6H_5OH	41	182	1,10
o-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	31	191	0,63
m-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	11	201	0,98
p-Cresol	$CH_3-C_6H_4-OH$	36	202	0,67
p-Clorfenol	$Cl-C_6H_4-OH$	43	220	6,30
p-Nitrofenol	$O_2N-C_6H_4-OH$	114		690
□-Naftol	$C_{10}H_7OH$	94	278	0,01

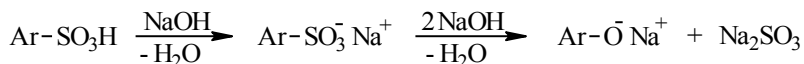
În unele cazuri acești compuși sînt priviți ca derivați ai altor clase de substanțe și pentru denumirea lor se folosește prefixul «hidroxi», de exemplu: acidul 3-hidroxibenzoic (HOC_6H_4COOH).

Fenolii au aceeași grupă funcțională ca și alcoolii, dar se deosebesc esențial după metodele de obținere și proprietățile chimice.

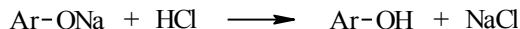
1.5.1 Obținerea

Fenolul și omologii lui sînt eliminați din gudroanele cărbunilor de pămînt. Aplicare largă au și metodele sintetice de obținere.

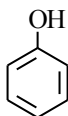
1. Topirea alcalică a acizilor sulfonici aromatici. Bazele alcaline dau la început sărurile respective, care apoi elimină sulfiți cu formare de fenolați:



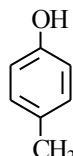
La acidularea fenolaților se obțin fenolii respectivi:



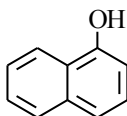
Astfel, prin topirea alcalică în industrie din acizii benzensulfonic, *p*-toluensulfonic, □- și □-naftalinsulfonic ș.a. se obțin fenolii respectivi:



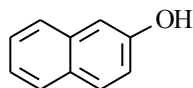
Fenol



p-Cresol

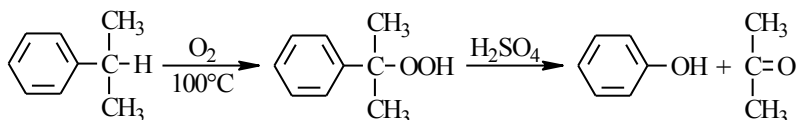


α -Naftol

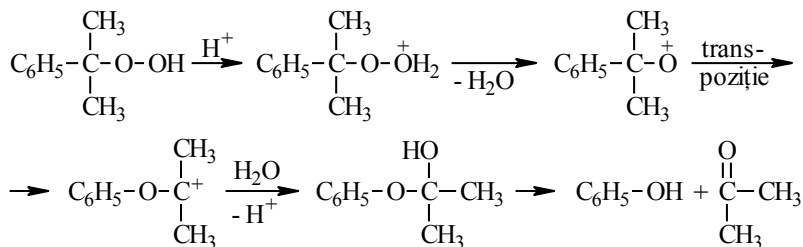


β -Naftol

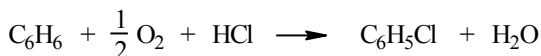
2. Metoda cumenică. Această metodă cuprinde autooxidarea izopropilbenzenului (cumenului) cu oxigen și descompunerea la încălzire cu acid mineral a hidroperoxidului de cumen. Concomitent cu fenolul se obține și acetonă - un produs de mare importanță tehnică:



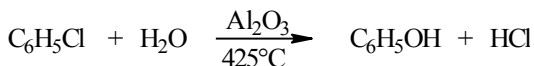
Mecanismul scindării hidroperoxidului este heterolitic:



3. Metoda Raschig constituie un procedeu continuu, care decurge în două faze. În prima fază benzenul gazos, trecut în amestec cu aer și clorură de hidrogen peste un catalizator de clorură cuprică, prin clorurare se transformă în clorobenzen:

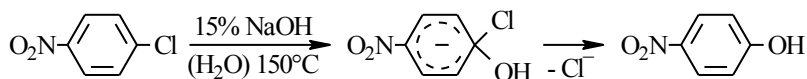


În faza a doua se produce hidroliza catalitică a clorobenzenului cu vapori de apă:

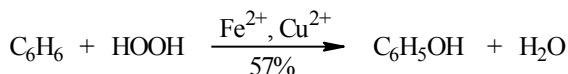


Acidul clorhidric format se reîntoarce în proces. Această metodă are un anumit avantaj economic comparativ cu hidroliza nemijlocită a

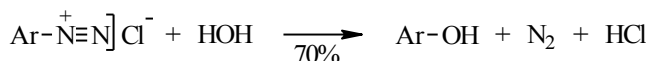
clorobenzenului. Introducerea în clorobenzen a grupelor acceptoare de electroni, de exemplu NO₂, accelerează hidroliza:



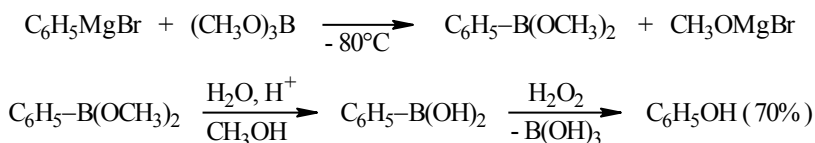
4. Hidroxilarea directă. Se cunosc și metode catalitice, bazate nemijlocit pe *substituția hidrogenului în benzen prin grupa hidroxil* cu ajutorul peroxidului de hidrogen:



5. În laborator fenolii se obțin prin *descompunerea sărurilor de arildiazoni* în soluție apoasă la încălzire:



6. O altă metodă de laborator folosește *reactivul Grignard și esterul metilic al acidului boric*, de exemplu:



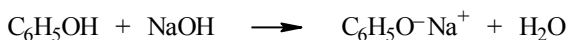
1.5.2. Proprietățile fizice

Fenolii monohidroxicli sînt substanțe solide, cu miros pătrunzător. Unii din ei pot fi distilați la presiune atmosferică fără descompunere, în apă sînt puțin solubili, dar se dizolvă ușor în dizolvanți organici polari. Densitatea fenolilor $d > 1$. Energia de ionizare la fenol (8,5-8,6 eV) este mai mică decît la benzen sau ciclohexanol, iar dipolmomentul lui (μ 1,5–1,6 D), spre deosebire de cel al ciclohexanolului, este îndreptat spre nucleul aromatic. Aceste date dezvăluie caracterul donor de electroni al grupei hidroxil în fenoli.

1.5.3. Proprietățile chimice

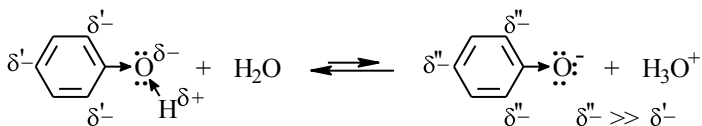
Fenolii participă ușor la reacții însoțite de scindarea legăturii ArO–H și la cele de substituție în nucleul aromatic. La fenoli (spre deosebire de alcooli) reacțiile cu ruperea legăturii Ar–OH se realizează mai greu.

1. Reacții cu scindarea legăturii ArO–H. a) *Aciditatea fenolilor.* Fenolii ca acizi sînt mai tari decît alcoolii (de cea 10^6 ori), dar mai slabi decît acizii carboxilici, inclusiv acidul carbonic. Ei se dizolvă în soluție apoasă de bază alcalină cu formare de fenoxizi:

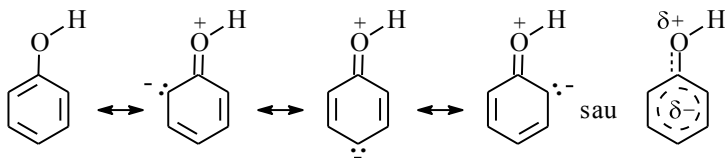


Fiind sărurile unor acizi slabi și baze tari, soluțiile fenoxizilor au reacție bazică. Fenolii sînt eliberați din fenoxizi prin acidulare.

Aciditatea mai avansată a fenolilor comparativ cu cea a alcoolilor se datorește unor efecte de conjugare +M cu implicarea electronilor neparticipanti ai oxigenului, care stabilizează ionul de fenoxid prin delocalizarea sarcinii lui (+M >> –I) :



Pozitivarea oxigenului poate fi redată și prin următoarele formule de rezonanță:

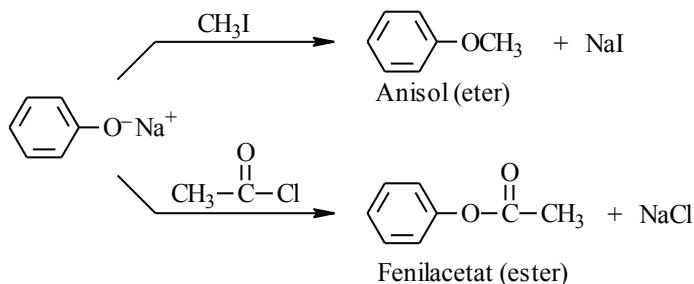


Caracterul de dublă legătură Ar=OH explică inerția grupelor OH în reacțiile de substituție.

În soluție apoasă de clorură ferică fenolii dau o colorație roșie-violetă, iar cresolii o colorație albastră cauzată de formarea unor complecși cu structura complicată.

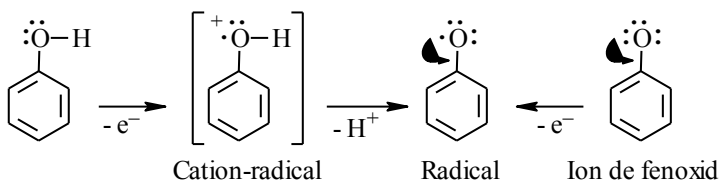
Această reacție servește la recunoașterea calitativă a fenolilor.

2. Obținerea de eteri și esteri. Fenoxizii metalelor alcaline ușor se alchilează cu halogenoalcani sau se acilează cu cloruri de acil, de exemplu:

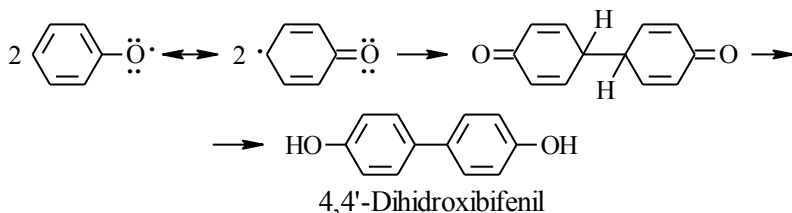


Esterificarea cu acizi carboxilici, caracteristică pentru alcoolii, în cazul fenolilor decurge greu din cauza conjugării.

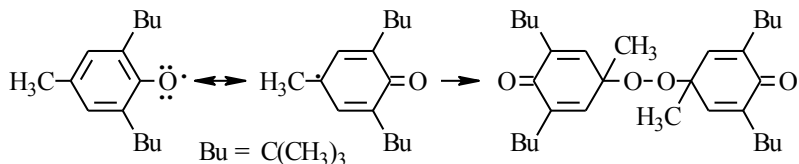
3. Oxidarea. Oxidarea fenolilor are loc prin cationi-radicali și radicali liberi ca intermediari; mai ușor se oxidează ionul de fenoxid:



Radicalii, stabilizându-se prin conjugare, se dimerizează:



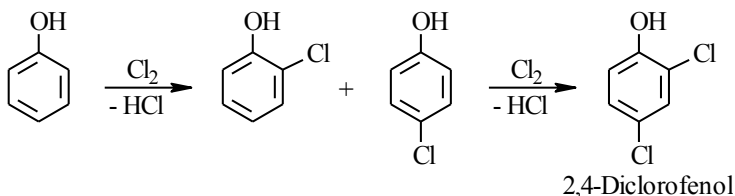
Stabilitatea radicalilor de fenoxil crește o dată cu introducerea substituenților voluminoși în pozițiile orto și para. De exemplu, din 4-metil-2,6-di-*terț*-butilfenol (*ionol*) au fost obținuți radicali liberi în stare cristalizată; ei ușor interacționează cu oxigenul:



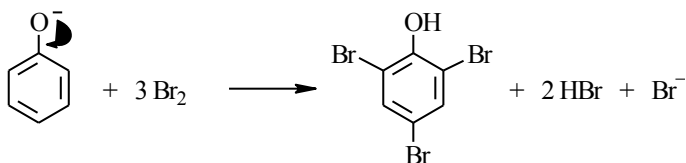
Această reacție stă la baza utilizării ionolului ca antioxidant pentru stabilizarea cauciucurilor și a maselor plastice.

4. Reacțiile de substituție electrofilă. Grupa hidroxil, ca donor de electroni (+M), ușurează reacțiile de substituție electrofilă.

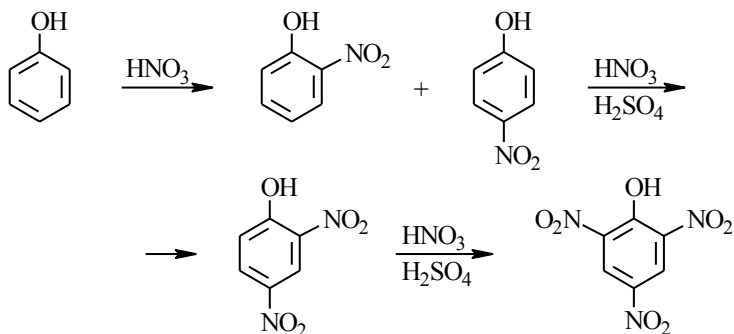
a) Halogenarea decurge fără catalizator:



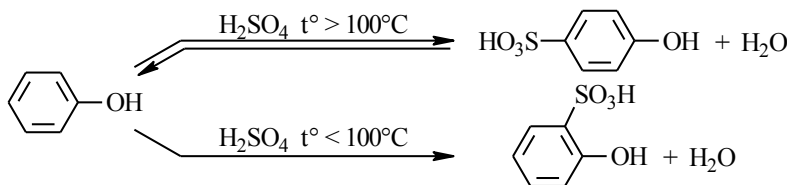
Ionul de fenoxid este mult mai activ decât fenolul neionizat. Cu apa de brom el interacționează la rece, formînd 2,4,6-tribromofenol, un precipitat alb insolubil, care poate fi dozat cantitativ:



b) Nitrarea fenolului duce la un amestec de *o*- și *p*-nitrofenoli, care prin continuarea nitrării trec în 2,4,6-trinitrofenol (*acid picric*), substanță explozivă:

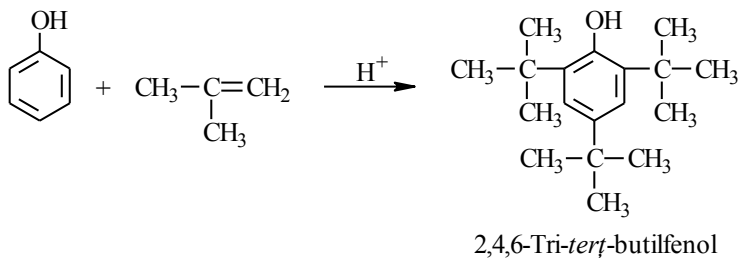


c) Sulfonarea fenolului dă un amestec de acizi *o*- și *p*-fenol-sulfonici:



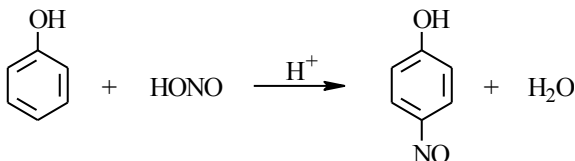
Conținutul izomerului *orto* depinde de durata și temperatura reacției, care se supune controlului cinetic și termodinamic. La temperatură mai scăzută se obține izomerul *orto* cu viteza de formare mai mare, iar la temperatură ridicată, datorită reversibilității reacției, se ajunge la o stare de echilibru, în care predomină izomerul *para*, termodinamic mai stabil.

d) Nucleul fenolic, activat de grupa hidroxil, poate fi ușor alchilat cu alcooli secundari și terțiari, precum și cu alchene în prezență de H_2SO_4 , BF_3 sau AlCl_3 :

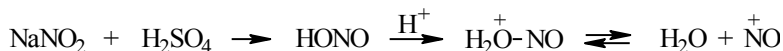


2,4,6-Tri-*terț*-butilfenolul servește ca antioxidant pentru benzina de cracare, diferiți monomeri și polimeri vinilici.

e) Fenolul se nitrozează la rece cu acid azotos în poziția **para**:



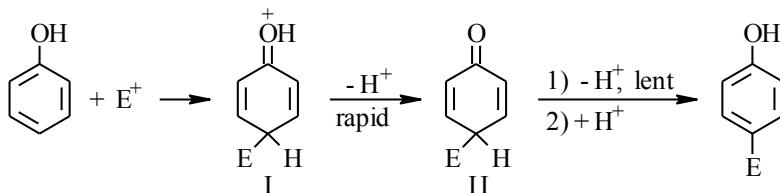
Agentul de nitrozare este cationul de nitrozoniu, care se formează asemănător cationului de nitroniu:



□-Naftolul se nitrozează în poziția 4, iar □-naftolul în poziția 2.

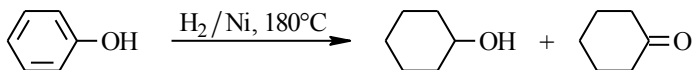
Fiind substanțe active, nitrozocompușii se izomerizează în oxime, și se condensează cu aminele.

Mecanismul reacțiilor de substituție la fenoli. Conform unor date cinetice, se admite formarea intermediarului I, care pierde ușor un proton de la oxigen, trecând în II. Molecula acestuia este neutră și deci este mai stabilă decât intermediarul ionic al substituției la benzen. La etapa finală compusul II, fiind un acid conjugat, elimină un proton, apoi adăunează protonul în altă poziție, restabilind sistemul aromatic, energetic favorabil:



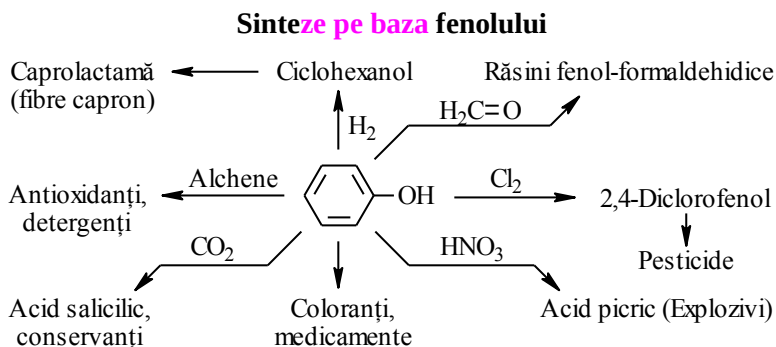
unde E^+ este agent electrofil de alchilare, sulfonare, nitrozare etc. Această interpretare este în deplin acord cu faptul că ruperea legăturii C–H are loc mai lent decât formarea legăturii C–E (contrar celor observate la benzen).

5. Hidrogenarea. La hidrogenare catalitică fenolul dă un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă:



1.5.4. Reprezentanți mai importanți

Fenolul se obține prin extragere din gudroane (10%) și pe cale sintetică (90%); volumul anual constituie circa 1,5-2 mln. tone. Se utilizează ca antiseptic și ca materie primă la diferite sinteze:



Cresolii se obțin din gudroanele cărbunilor de pământ. Servesca la fabricarea bachelitei și ca antiseptice (posedă proprietăți bactericide mai puternice decât fenolul).

Ionolul (2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolul) p.t. 70°C , se obține prin alchilarea p-cresolului cu izobutenă; inhibă procesele de oxidare și se utilizează ca antioxidant.

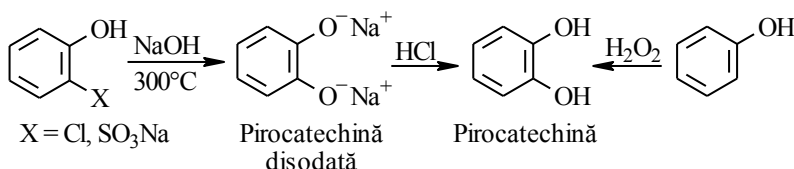
□- și □-*Naftolii* se obțin din acizii sulfonici respectivi prin topire cu baze alcaline. Servesca ca componente de cuplare la prepararea coloranților azoici.

1.6. Fenolii di- și polihidroxilici (arendiolii, arenpoliolii)

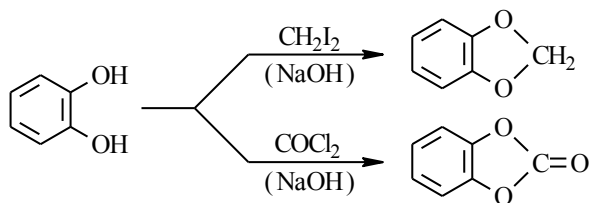
Fenolii cu mai multe grupe hidroxil în nucleul benzenic sînt compuși cristalini, solubili în apă și dizolvanți organici polari, insolubili în alcani. Sînt ușor oxidabili și de aceea nu se întîlnesc în stare liberă în natură. Derivații arenpoliolilor, în special eterii lor sînt mult răspîndiți în regnul vegetal.

Numele arenpoliolilor este alcătuit după regulile cunoscute; mai frecvent sînt folosite denumirile triviale.

Pirotechina, 1,2-dihidroxibenzenul (p.t. 104°C), se obține prin distilarea uscată a unor taninuri și prin topirea alcalină a o-clorofenolului sau a acidului o-fenolsulfonic; se aplică și metoda de oxidare directă a fenolului:



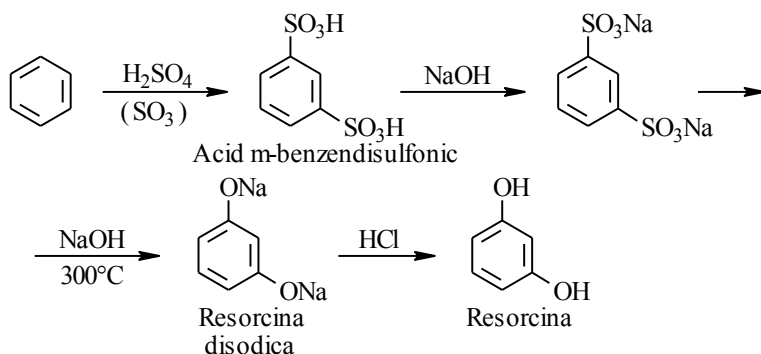
Pirotechină este un acid slab; derivatul ei disodic se obține numai într-un mediu puternic bazic. Poate fi oxidată chiar de oxidanți slabi ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) în *orto*-chinonă. Cu clorura ferică dă colorație verde. Ca și fenolii monohidroxilici formează eteri și esteri, iar cu iodura de metilen și cu fosgen în soluție alcalină dă compuși ciclici, eterul metilenic al pirotechinei și carbonatul de pirotechină:



Pirotechina dă reacții normale de substituție electrofilă (de halogenare, nitrare ș.a.).

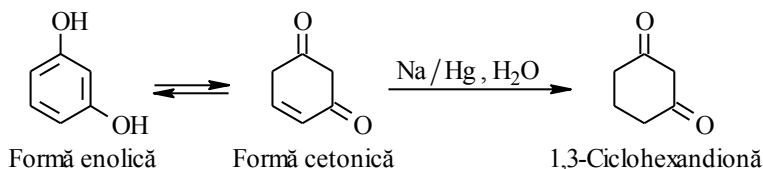
Pirotechina servește ca revelator fotografic, iar în chimia analitică este utilizată la determinarea unor metale (Fe, Mo, Ti ș.a.).

Resorcina, 1,3-dihidroxibenzenul (p.t. 114°C), se obține din benzen după următoarea schemă:

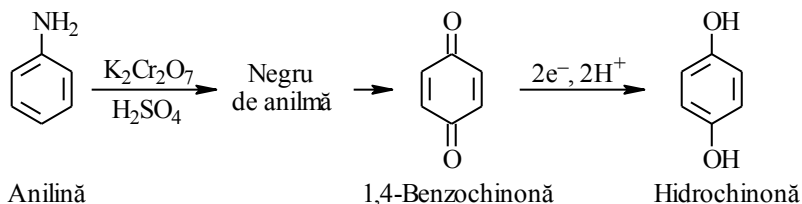


După proprietăți resorcina se aseamănă cu pirotechină, dar nu dă cu CH_2I_2 și COCl_2 eteri și esteri ciclici, iar cu FeCl_3 dă colorație violetă-închis, care dispare în mediu slab bazic la tratare cu soluție de acetat de sodiu. Dintre reacțiile de substituție electrofilă mai importante sînt cele de cuplare și de acilare, cu ajutorul cărora în industrie se obțin coloranți azoici și antioxidanți.

În unele reacții resorcina se comportă ca și cum ar avea o formulă tautomeră (formă cetonică). Acest lucru este confirmat prin izolarea 1,3-ciclohexandionei după hidrogeriarea resorcinei cu amalgam de sodiu:



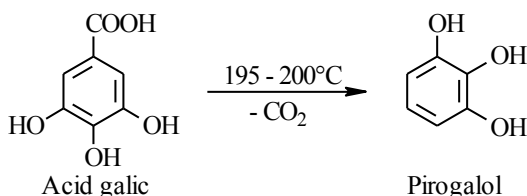
Hidrochinona, 1,4-dihidroxibenzenul (p.t. 169°C), se obține din substanțele respective prin aceleași metode ca și pirotechina. Se mai obține printr-o reacție de oxidare a anilinei după următoarea schemă:



Hidrochinona dă majoritatea reacțiilor cunoscute pentru izomerii săi orto și meta. Cu clorura ferică ea nu dă colorație caracteristică, dar se oxidează în chinonă, care prezintă cristale de culoare galbenă.

Hidrochinona se utilizează ca revelator fotografic, inhibitor în unele reacții radicalice la diferite sinteze.

Pirogalolul, 1,2,3-trihidroxibenzenul (p.t. 132°C), se formează la decarboxilarea acidului galic:



Soluția alcalină de pirogalol absoarbe cantitativ oxigenul molecular și se utilizează la analiza gazelor.

1.7. Analiza fenolilor

Fenolii sînt acizi mai tari ca alcoolii, dar mai slabi ca acidul carbonic. De aceea un compus care nu se dizolvă în soluție apoasă de hidrogenocarbonat de sodiu, dar se dizolvă în soluție apoasă de bază alcalină, poate fi clasat cu o anumită probabilitate la fenoli.

Unii fenoli (și enoli) pot fi identificați după colorația pe care o dau cu clorura ferică (culoarea variază de la albastru pînă la roșu). Pentru identificarea fenolilor se aplică reacția de bromurare și analiza spectrală.

Spectre IR. Vibrația de valență a legăturii O–H în fenolii asociați, la fel ca și în alcooli, produce o bandă lată ce cuprinde regiunea 3200–3600 cm^{-1} .

Fenolii însă se deosebesc de alcooli prin poziția benzii vibrațiilor de valență ale legăturii C–O:

1230 cm⁻¹, la fenoli

1050–1200 cm⁻¹, la alcooli

Spectre ¹H-RMN. Ca și la alcooli, poziția semnalului δH al protonului din grupa OH fenolică depinde de tăria legăturii de hidrogen, temperatură, concentrația soluției și de natura dizolventului. De aceea semnalul poate fi înregistrat în regiunea δ 4–7 ppm, iar în cazul fenolilor cu legături puternice de hidrogen – într-un câmp mai slab (δ 6–12 ppm).

Exerciții

1. Propuneți metode de laborator sau industriale de obținere a următorilor fenoli din benzen sau toluen, folosind compușii anorganici și organici necesari:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| a) fenol | g) 2,4,6-tri- <i>terț</i> -butilfenol |
| b) <i>p</i> -cresol | h) acid 4-fenolsulfonic |
| c) 3-bromofenol | i) pirocatechină |
| d) 2,6-dibromo-4-metilfenol | î) 1,3-dihidroxibenzen |
| e) 2,4,6-trinitrofenol | j) hidrochinonă |
| f) 2,6-diizopropil-4-metilfenol | |

2. Scrieti ecuațiile reacțiilor (dacă decurg) dintre fenol și următorii reactanți:

- | | |
|--|---|
| a) NaOH (soluție apoasă) | h) HBr conc., t°C |
| b) NaNO ₂ , H ₂ SO ₄ (diluât) | i) anhidridă acetică |
| c) H ₂ , Ni, 200°C, 20 at. | î) clorură de tionil |
| d) acid acetic (H ₂ SO ₄) | j) apă de brom |
| e) clorură de benzii (NaOH, H ₂ O) | k) H ₂ SO ₄ , t<100°C |
| f) <i>p</i> -clorotoluen (NaOH, H ₂ O) | l) NaHCO ₃ |
| g) 2,4-dinitroclorobenzen (NaOH, H ₂ O) | m) FeCl ₃ |

3. La interacțiunea compusului A (10,8 g) cu iodura de metilmagneziu s-au format 2,24 l de gaz. Pentru A sînt caracteristice următoarele proprietăți:

- este insolubil în: apă, soluție de HCl, soluție de NaHCO₃;
- cu soluția de FeCl₃ dă colorație albastră;
- cu apa de brom formează precipitat;

d) la 200°C , 20 kPa (Ni) adăunează 3 moli de hidrogen;

e) are punctul de topire de 191°C .

Ce formulă moleculară și de structură are compusul A? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

4. Determinați structura compusului $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ care:

a) se dizolvă în apă;

b) reacționează cu apa de brom;

c) nu reacționează cu soluția apoasă de NaHCO_3 ;

d) cu soluția apoasă de FeCl_3 dă cristale galbene;

e) în spectrul RMN dă semnale;

1) singlet, $\square$ 4,52 ppm (2H);

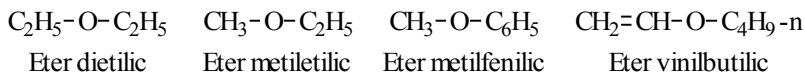
2) singlet, $\square$ 7,32 ppm (4H).

5. La neutralizarea amestecului de alcool etilic și fenol s-au consumat 25 ml soluție apoasă de hidroxid de potasiu de 40% ($d = 1,4 \text{ g/cm}^3$). Același amestec, tratat cu sodiu metalic, elimină 6,72 l de gaz (c.n.). Determinați componența procentuală a amestecului.

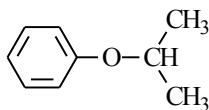
6. La neutralizarea a 10 g soluție de fenol și acid acetic în apă s-au consumat 93 ml soluție de NaOH de 3% ($d = 1,03 \text{ g/cm}^3$), iar la tratarea aceleiași cantități de soluție cu surplus de apă de brom s-au depus 7,38 g de precipitat. Determinați conținutul acidului acetic și fenolului în soluție.

2. ETERRII

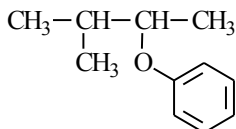
Eterii sînt derivați funcționali ai alcoolilor, enolilor și fenolilor cu formula $R-O-R$, $Ar-O-R$ sau $Ar-O-Ar$ (R - alchil, alchenil, Ar - aril), numele cărora se formează adăugind cuvîntul *eter* la numele restului de hidrocarbură, de exemplu:



Dacă unul din resturi are structură mai complicată, atunci compusul este privit ca alcoxiderivat:



Izopropoxibenzen



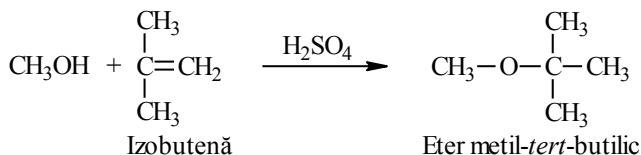
2-Fenoxi-3-metilbutan

Pentru unii eteri s-a păstrat și denumirea trivială: $C_6H_5-O-CH_3$ – anisol, $C_6H_5-O-C_2H_5$ – fenetol etc.

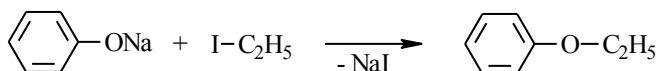
Se disting și eteri ciclici, care se deosebesc după mărimea ciclurilor sau prin numărul atomilor de oxigen din ciclu. Eterii cu cicluri mici (oxizii de alchene) au proprietăți specifice și vor fi studiați aparte.

2.1. Obținerea

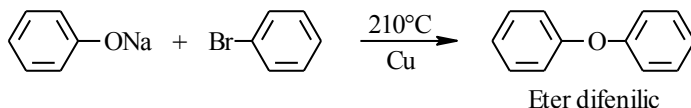
În industrie eterii se obțin prin deshidratarea alcoolilor sau prin alchilarea lor cu alchene, de exemplu:



O metodă generală (A.Wiliamson, 1850) de preparare a eterilor, inclusiv a celor micști, constă în tratarea alcoxizilor sau fenoxizilor de sodiu cu compuși halogenați sau cu sulfați. Ea se aplică industrial la obținerea eterilor alchilaromatici:



Eterii pur aromatici se obțin mai greu; practic reacția decurge în prezența prafului de cupru ca catalizator (F.Ullmann, 1905):



Eterii vinilici se obțin prin adiția alcoolilor la alchine.

2.2. Proprietățile fizice

Eterii inferiori au puncte de fierbere mai scăzute (tab.3) decât alcoolii sau fenolii respectivi, deoarece moleculele lor nu sînt asociate prin legături de hidrogen; densitatea lor este mai mică decât a apei.

Comparativ cu alcoolii, eterii dialchilici posedă valori ale momentelor electrice mai mici ($\mu = 1,2-1,3 \text{ D}$), dar sînt nucleofili mai

Tabelul 3. Constante fizice ale unor eteri

Substanța	P.t., °C	P.f., °C	d_4^{20}
CH_3OCH_3	-138,5	-23,7	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-116,3	34,6	0,714
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	-60	67,5	0,726
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	124,3	0,966
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-58	84,5	0,863
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3$	—	155	0,994
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$	26	259	—

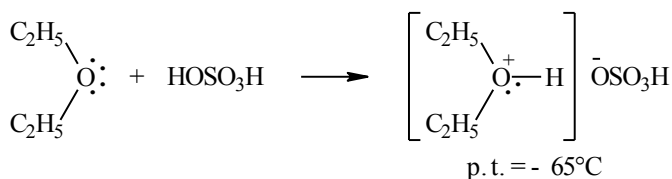
puternici datorită efectelor +I ale celor două grupe alchil. Acest fenomen este confirmat de energia de ionizare, eV, care, de exemplu, pentru eterul dietilic (9,6) este mai mică decât pentru etanol (10,6).

2.3. Proprietățile chimice

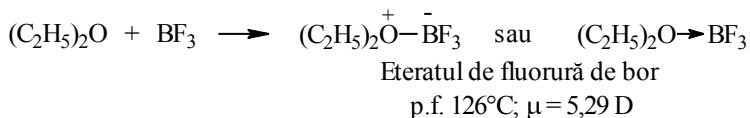
În linii generale, eterii sînt substanțe inerte și se supun transformărilor chimice doar în condiții rigide.

Pentru eteri sînt caracteristice mai multe tipuri de reacții: de coordonare la oxigen; de substituție la carbonul α ; de scindare a legăturii C—O—C. Eterii vinilici mai dau reacții de adiție electrofilă, iar cei aromatici de substituție electrofilă în nucleu.

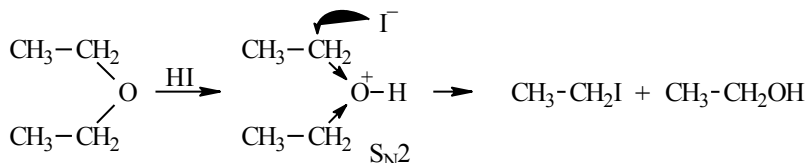
1. Interacțiunea cu acizi (inclusiv acizii Lewis). În reacție cu acizii tari eterii dau compuși cu caracter de sare, de exemplu:



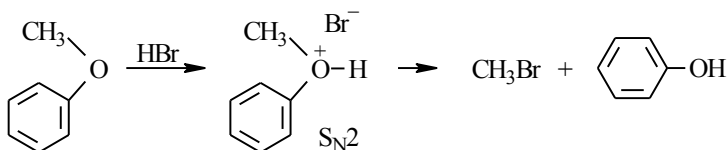
La o slabă încălzire aceste săruri de oxoniu se descompun în compușii inițiali, analogic sărurilor de amoniu (eterii sînt baze mai slabe ca amoniacul). O scindare similară o exercită apa; la diluarea cu apă a soluției de eter în acid sulfuric concentrat, eterul se separă ca strat insolubil. Eterii se leagă cu acizii Lewis (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 ș.a.) prin legături coordinative, formînd compuși stabili cu înalte valori ale momentelor electrice:



2. Scindarea legăturii C-O. Sărurile de oxoniu ale eterilor cu hidracizii tari joacă un rol important în reacțiile de scindare a legăturii C-O, de exemplu:

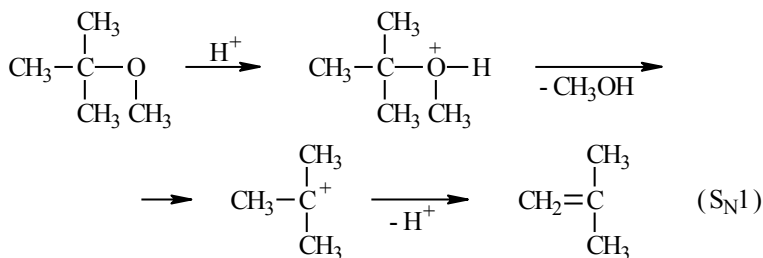


La eterii fenolilor scindează legătura ArO-R, dar nu Ar-OR, care din cauza conjugării necesită o energie de activare mai mare:

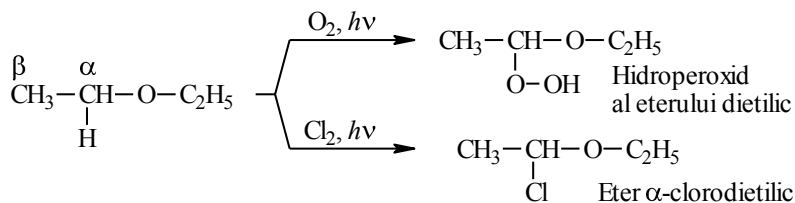


Eterii pur aromatici nu se supun scindării.

Cînd anionii acizilor au nucleofilitate avansată (I, Br) și R este rest alchilic primar, scindarea eterilor decurge ca la alcooli prin mecanismul S_N2 . În caz că R este rest secundar sau terțiar, se pot genera și carbocaioni, care direct sau prin transpoziții dau alchene:

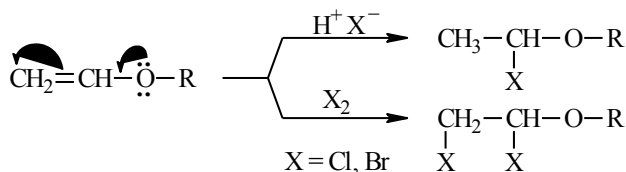


3. Scindarea legăturii C-H. Eterii dialchilici se clorurează și autooxidează la carbonul α prin mecanismul radicalic, de exemplu:

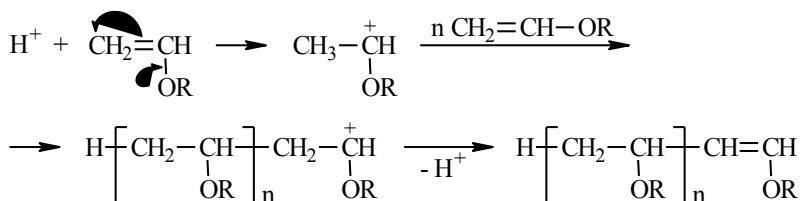


Selectivitatea reacțiilor se explică prin tendința radicalilor intermediari spre stabilizare (delocalizarea electronului necuplat spre oxigen). Hidroperoxizii obținuți la autooxidare sînt instabili și la o încălzire ușoară trec în peroxizi polimerici eliminînd alcool. Atît hidroperoxizii, cît și peroxizii sînt explozivi și cer precauție în lucrul cu eterii care au contact cu aerul și lumina.

4. Reacții caracteristice pentru grupa vinil. Eterii vinilici participă la reacții de adiție electrofilă sau de polimerizare cationică. Adiția este favorizată de grupele OR - electronodonore:

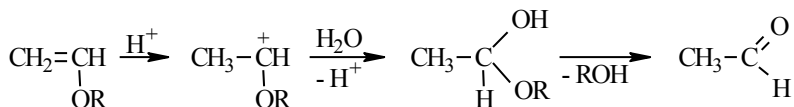


Acizii, anionii cărora sînt nucleofili slabi (HC1O_4 ș.a), inițiază reacția de polimerizare:



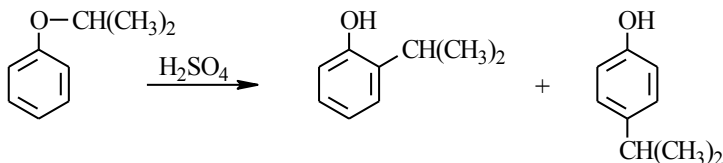
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ etc.

Polimerii obținuți au aplicare în industria maselor plastice. În soluții apoase de acizi, eterii vinilici se hidrolizează:

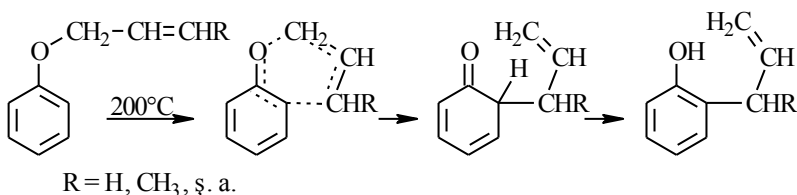


Ultima reacție se utilizează în laborator la prepararea aldehidei acetice.

5. Reacții în nucleul aromatic. Eterii fenolilor se nitrează, sulfonează, clorurează, alchilează sau acilează în nucleu mai ușor decât hidrocarburile respective. Prin tratare cu acid sulfuric sau acizi Lewis ei suferă o migrare a restului alchilic de la oxigen la nucleu în poziția *orto*- și *para*-:



Eterii fenilalilici la încălzire în lipsă de catalizator suferă o transpoziție intramoleculară în poziția *orto*- (*transpoziție Claisen*):



Noua legătură cu nucleul se formează concomitent cu ruperea legăturii O-alil, printr-o stare de tranziție ciclică.

2.4. Reprezentanți mai importanți

Eterul dietilic, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, p.f. $34,6^\circ\text{C}$ se obține prin metodele generale de mai sus sau prin deshidratarea catalitică a vaporilor de etanol trecuți peste Al_2O_3 , încălzit la 300°C . El dizolvă pînă la 1,2% de apă și poate fi absolutizat prin tratare cu CaCl_2 , apoi cu sodiu metalic. Eterul etilic dizolvă bine compuși organici, metalorganici și

este unul dintre dizolvanții cei mai utilizați în laborator și industrie, în medicină el este folosit ca narcotic.

Anisolul, $C_6H_5-O-CH_3$ (p.f. $155^{\circ}C$) și omologul său *fenetolul*, $C_6H_5-O-C_2H_5$ (p.f. $172^{\circ}C$), se obțin prin alchilarea fenolului. Ambii sînt substanțe lichide cu miros plăcut.

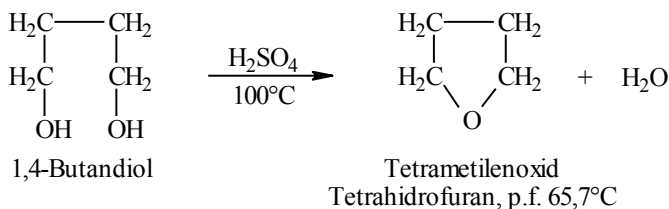
Eterul metilic al β -naftolului (nerolina), cu miros de flori de portocale, și eterul etilic al aceluiași naftol (nerolina nouă), cu miros de flori de salcîm, se utilizează în parfumerie.

Eterul difenilic (p.t. $26^{\circ}C$; p.f. $259^{\circ}C$) reprezintă cristale incolore cu miros plăcut. Datorită unei rezistențe mari la temperatură ridicată (cca $400^{\circ}C$), acest eter în amestec cu difenilul, numit *dauterm*, se utilizează ca lichid transportor de căldură pentru încălzirea aparatelor în industria chimică.

Eterii unor fenoli polihidroxicili se întîlnesc în natură. O substanță foarte răspîndită, conținînd grupe metoxil, este *lignina*, o componentă importantă a lemnului. *Gudroanele* de la distilarea uscată a lemnului, pe lîngă fenoli, conțin și eteri monometilici ai *pirocatechinei* și omologilor ei.

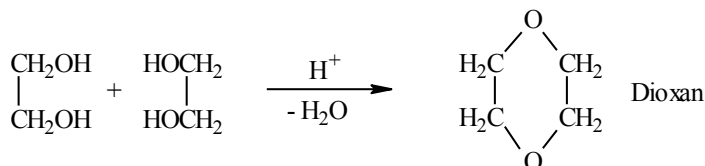
2.5. Eterii ciclici. Eterii-coroană (crown-eterii)

Eterii ciclici se obțin din dioli la încălzire cu acid sulfuric, de exemplu:

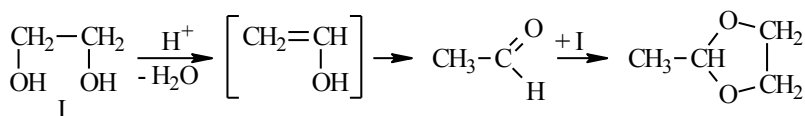


Tetrahidrofuranul este un lichid incolor, solubil în apă. Cu apa dă un amestec azeotrop (p.f. $64^{\circ}C$) ce conține 6% de apă. Tetrahidrofuranul absolutizat se utilizează ca dizolvent în locul eterului dietilic la sinteza compușilor organometalici, cînd pentru reacție este necesară o temperatură mai ridicată. Se utilizează la fabricarea butadienei, 1,4-diclorobutanului prin deschiderea ciclului cu HCl ($180^{\circ}C$) etc.

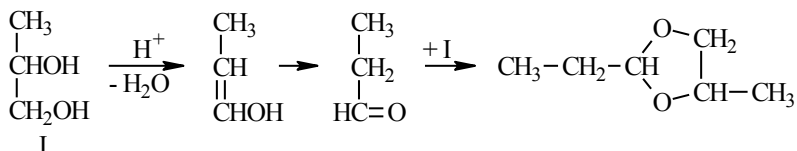
La distilare în prezență de acid sulfuric, 1,5-pentandiolul dă pentametenoxid (netensionat), iar 1,3-propandiolul - trimetenoxid (puțin tensionat); 1,2-etandiolul în loc de etenoxid (puternic tensionat) formează un eter fără tensiune în ciclu, dioxanul (p.f. 101°C), ce rezultă din două molecule de glicol:



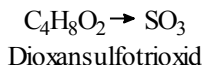
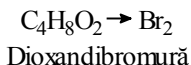
În calitate de produși secundari se obțin cantități mici de acetaldehidă și 2-metil-1,3-dioxolan:



Este curios faptul că în condiții similare 1,2-propandiolul dă doar 4-metil-2-etil-1,3-dioxolan:



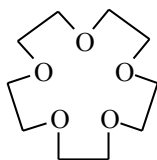
Dioxanul este un lichid solubil în apă. Cu apa formează un amestec azeotrop (p.f. 87,8°C) cu un conținut de 18,4% de apă. El este un bun dizolvant al compușilor organici. În industrie se obține din oxid de etilena. Dioxanul dă complecși cu mulți compuși anorganici (Br₂, SO₃, ICl etc.):



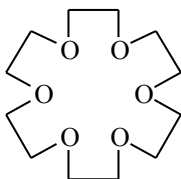
Acești complecși sînt utilizați ca agenți specifici în diferite reacții de substituție electrofilă în seria aromatică; fiind relativ voluminoși ei atacă pozițiile mai îndepărtate de grupele existente în nucleul aromatic.

Eterii-coroană sau *crown-eterii* (engl., *crown* - coroană) sînt niște polieteri macrociclici, ce conțin în ciclu patru sau mai mulți atomi de oxigen, în majoritatea cazurilor ei se obțin prin alchilarea etilenglicolului, dietilenglicolului ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) sau trietilenglicolului ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) cu reactanți de tipul eterului 2,2'-diclorodietilic $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$.

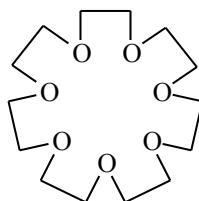
Nomenclatura acestor eteri include cuvîntul coroană și două cifre; cifra din paranteze indică numărul atomilor din ciclu, iar a doua arată numărul atomilor de oxigen, de exemplu:



[15]-Coroană-5
diametrul = 0,17-0,22 nm



[18]-Coroană-6
= 0,26-0,32 nm

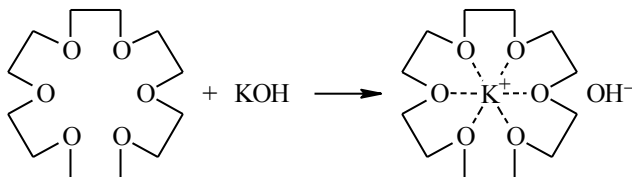


[21]-Coroană-7
= 0,36-0,43 nm

Eterii-coroană sînt lichide incolore, vîscoase sau substanțe cristaline solubile atît în apă, cît și în dizolvanți organici nepolari (hidrocarburi).

Eterii-coroană se deosebesc de alți eteri prin proprietatea lor de a forma cu ionii metalelor (în funcție de diametrul acestora și a cavității macrociclului) compuși coordinativi.

După diametrul său [15]-coroana-5 corespunde cationului de sodiu, [18]-coroana-6, cationului de potasiu etc. Astfel, multe substanțe anorganice, insolubile în dizolvanți organici, dau compuși coordinativi solubili. De exemplu, cu ajutorul [18]-coroanei-6 poate fi dizolvat în benzen hidroxidul de potasiu:

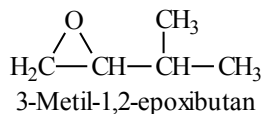
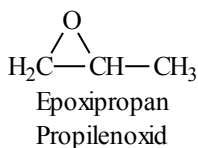
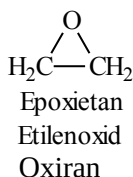


Ionul de hidroxil nesolvatat are o activitate mai mare decît în apă sau alcooli și mărește considerabil viteza reacțiilor catalizate de baze.

Sînt cunoscute reacții care pot fi efectuate doar în prezență de eteri-coroană.

2.6. Epoxizii (oxizi de alchene sau oxirani)

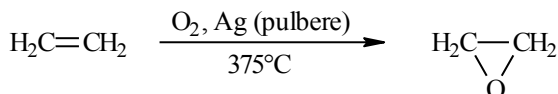
Numele epoxizilor se formează adăugînd prefixul *epoxi* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon. Epoxizii simpli sînt numiți și oxizi:



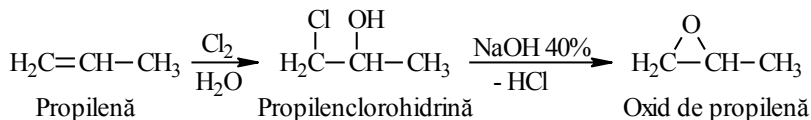
2.6.1. Obținerea

Ciclul epoxizilor este tensionat și posedă o reactivitate deosebită, de aceea metodele de obținere a epoxizilor diferă de cele ale eterilor.

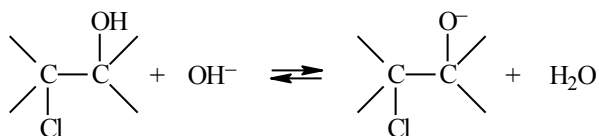
1. Cel mai simplu epoxid, oxidul de etilenă, se obține industrial prin oxidarea etilenei cu aer în prezență de catalizator:



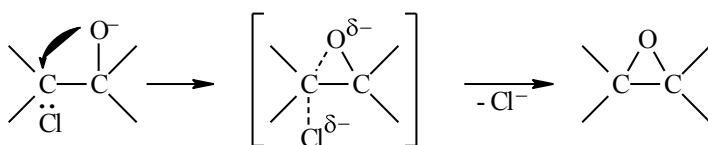
2. Oxidul de etilena și omologii săi pot fi obținuți din clorohidrinele respective, de exemplu:



În prezența ionilor de hidroxil, o parte din clorohidrină este ionizată:

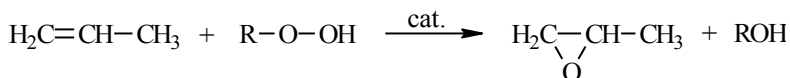


Ciclizarea prezintă o reacție cu mecanism S_N2 și decurge doar atunci, când atomii de halogen și oxigen se află în poziția *trans*-.



De aceea *trans*-2-clorociclohexanolul tratat cu hidroxid de sodiu dă oxid de ciclohexenă, iar izomerul *cis*- nu se ciclizează.

3. Oxidarea catalitică a propenei cu oxigen în prezență de argint nu dă rezultatele dorite. Industrial propilenoxidul se obține la oxidarea catalitică a propenei cu hidroperoxizi (hidroperoxidul de izopropilbenzen ș.a.) în prezență de compuși coordinativi ai molibdenului:

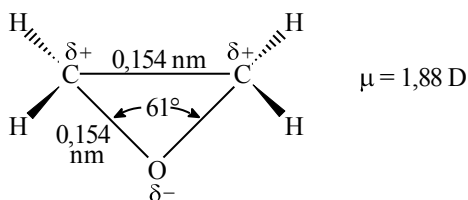


În laborator epoxizii deseori se obțin prin oxidarea alchenelor cu peracizi. Producerea mondială a oxizilor de etilena și propilenă atinge anual 5-6 mil. tone.

2.6.2. Proprietățile fizice

Oxidul de etilenă este un gaz (p.f. 10,7°C) toxic, solubil în apă și solvenți organici; omologii săi sînt substanțe lichide, volatile, distilabile.

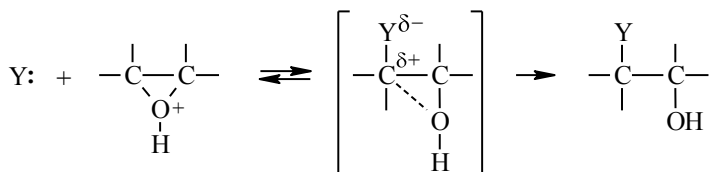
Ciclul epoxidic prezintă un triunghi aproximativ echilateral, tensionat (vezi ciclopropanul), polar, cu un dipol-moment mai mare decît la eteri:



2.6.3. Proprietățile chimice

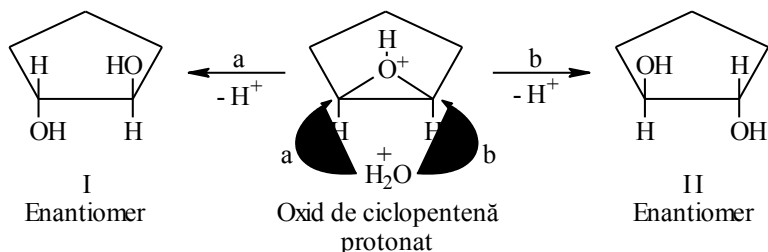
Proprietățile chimice ale epoxizilor sînt determinate de polaritatea legăturilor C-O și de electronii neparticipanți ai atomului de oxigen. Unele din reacțiile lor cu agenții electrofili și nucleofili sînt asemănătoare cu ale eterilor dialchilici, dar fiind catalizate de acizi sau baze decurg mai ușor (prin desfacerea ciclului epoxidic).

1. Scindarea epoxizilor catalizată de acizi. Acest proces începe cu protonarea oxigenului epoxidic și formarea ulterioară a unei stări de tranziție caracteristică pentru reacțiile cu mecanism S_N2 :



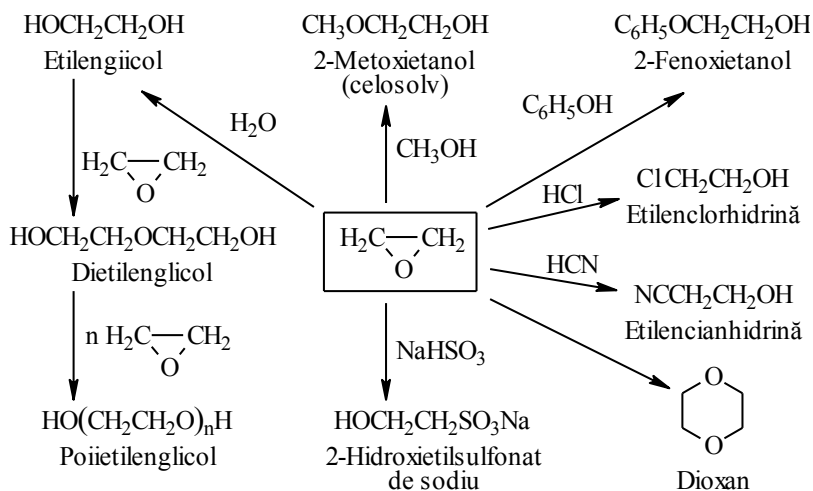
Cînd nucleofilii sînt slabi (H_2O , Cl , CN etc.), mai favorizată este scindarea legăturii C-O, prin crearea unei sarcini la carbonul atacat, decît formarea legăturii C-Y (reacții cu mecanismul S_N1). Dar aceasta nu schimbă caracterul produșilor de reacție. Astfel, la hidratarea oxidului de ciclopentenă se formează *trans*-1,2-ciclopentandiolii

enantiomeri (I și II) în cantități egale (racemat) fără urme de *cis*-1,2-ciclopentandiol, caracteristic pentru reacții cu mecanism S_N1 :

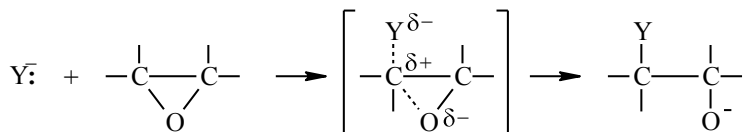


Prin urmare, la epoxizii simetrice ambii atomi de carbon ai ciclului sînt atacați de nucleofili cu aceeași probabilitate.

Exemple de sinteze pe baza oxidului de etilena catalizate de acizi:

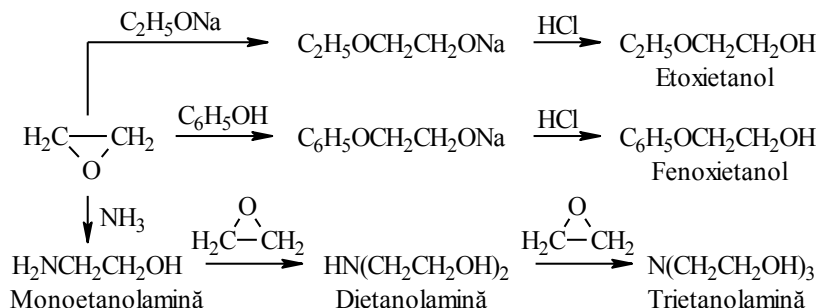


2. Scindarea catalizată de baze. Reacțiile decurg printr-un mecanism pur S_N2 , fără a se mări sarcina la centrul reactant:

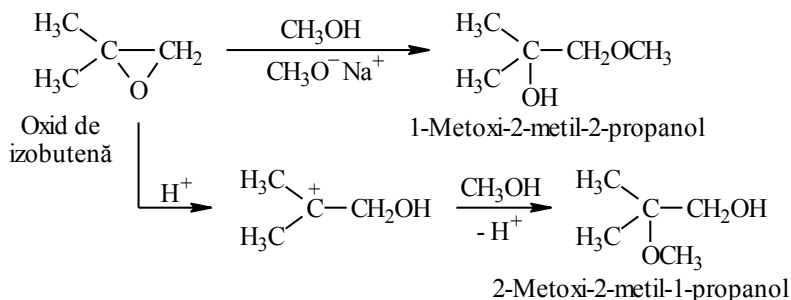


Scindarea legăturii C–O și formarea legăturii C–Y se realizează sincron.

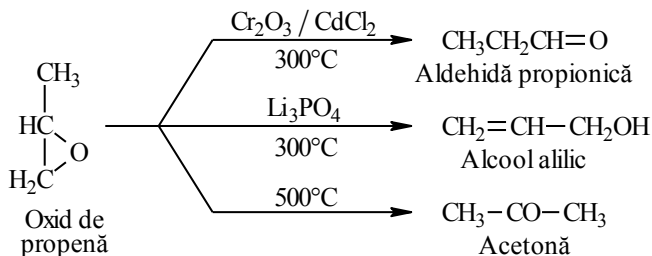
Exemple de sinteze catalizate de baze



La epoxizii nesimetrice scindarea ciclului poate decurge în mod diferit. Reacția catalizată de baze are loc după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$ și nucleofilul atacă atomul de carbon mai puțin substituit. Dacă în prezență de acizi este posibilă formarea unui carbocation stabil, atunci se realizează mecanismul $\text{S}_{\text{N}}1$ și nucleofilul se adăunează rapid la carbocation, de exemplu:

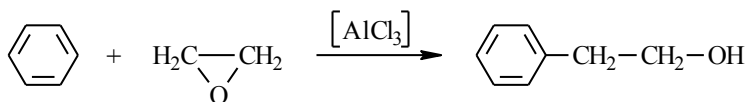


3. Izomerizarea. În funcție de temperatură și natura catalizatorului epoxizii se izomerizează în mod diferit cu predominarea unuia dintre produși, de exemplu:

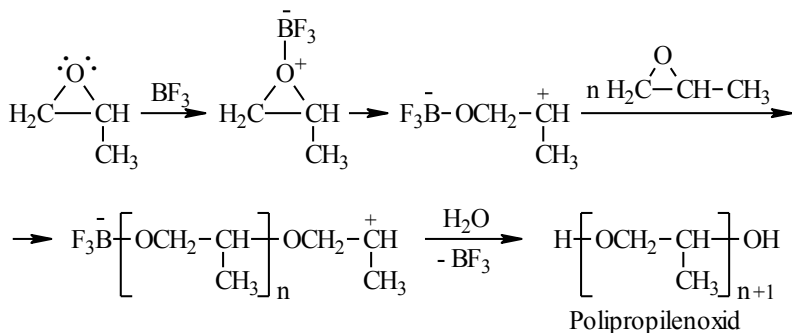


Reacția de obținere a alcoolului alilic are importanță industrială.

4. Interacțiunea cu reactanți Grignard și cu arene. La tratarea compușilor organomagnezieni cu epoxizi se formează alcooli. Astfel în industrie din halogenura de fenilmagneziu și oxid de etilenă se obține alcoolul feniletlic. Acest alcool cu aplicație în parfumerie se poate obține direct prin alchilarea benzenului cu oxid de etilena:



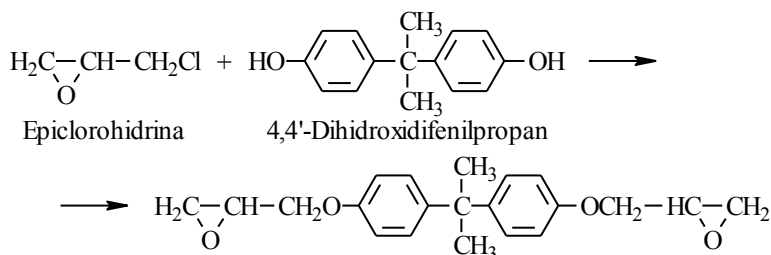
5. Polimerizarea. Epoxizii se polimerizează ușor în prezența acizilor Lewis, de exemplu:



În anumite condiții, reacția poate fi întreruptă la etapa de obținere a dimerilor sau oligomerilor – produși tehnici prețioși.

Reprezentanți mai importanți. Pe lângă oxizii etilenei și propilenei utilizați la fabricarea polimerilor și la diferite sinteze, aplicare practică are și *epiclorhidrina* (3-cloro-1,2-epoxipropan, p.f. 110°C). Acest

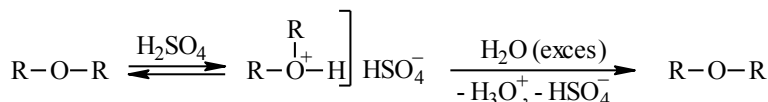
epoxid este un intermediar la sinteza glicerolului. Se utilizează la prepararea epoxizilor cu două grupe epoxi, de exemplu:



Din asemenea tip de epoxizi se obțin rășini epoxidice cu stabilitate termică și mecanică înaltă.

2.6.4. Analiza eterilor și epoxizilor

Spre deosebire de alcani, majoritatea eterilor se dizolvă în acid sulfuric concentrat la rece și se elimină din nou la diluarea soluției cu apă:

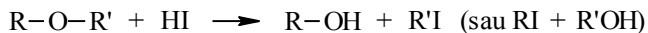


Hidracizii scindează legătura eterică la încălzire cu formare de derivați halogenați și alcooli sau fenoli. Reactivitatea hidracizilor se micșorează în următoarea ordine: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

Eterii alifatici nu decolorează soluția apoasă de permanganat de potasiu în mediul bazic și soluția de brom în tetraclorometan; unii eteri fenolici se bromurează, iar alții, ce conțin resturi de alchil în nucleu, se oxidează ca omologii benzenului. Eterii vinilici reacționează cu acești reactanți ca și alchenele. Ei ușor se hidrolizează sub influența acizilor cu formare de aldehide sau cetone și alcooli. Compușii carbonilici se identifică prin mai multe metode (de exemplu, reacția oglinzii de argint). Toți eterii sînt stabili la acțiunea bazelor.

Dacă eterul este cunoscut, identificarea se efectuează după proprietățile lui fizice, indicate în îndrumar; eterii aromatici deseori prin bromurare sau nitrare se transformă în substanțe solide cunoscute, pentru care apoi se determină punctele de topire.

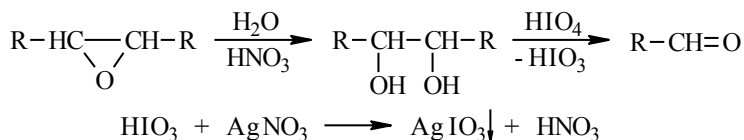
Cînd eterul nu este cunoscut, se supun identificării produșii scindării lui cu acid iodhidric concentrat:



Această reacție se utilizează pentru a determina grupa metoxil OCH_3 sau etoxil OC_2H_5 în eterii fenolici (metoda Zeisel).

Prin tratarea substanței cu acid iodhidric concentrat se degajă cantitativ iodometan, respectiv iodoetan, care se distilează și se tratează apoi cu azotat de argint dizolvat în alcool (se precipită iodura de argint).

Epoxizii pot fi identificați prin efectuarea următoarelor reacții:



Precipitatul obținut în reacția finală denotă că a avut loc reacția Malaprade caracteristică pentru diolii vicinali.

Spectre IR și ^1H -RMN. Vibrațiile de valență ale legăturilor C–O la eteri, epoxizi sînt în intervalul $1000\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$. Eterii și epoxizii pot fi identificați prin metoda ^1H -RMN; se scoate în evi dență acțiunea oxigenului asupra protonilor grupării CH–O (tab. 4).

Tabelul 4. Spectre IR și ^1H -RMN ale unor compuși oxigenați

Compuși	IR, cm^{-1}		^1H -RMP, ppm CH–O
	$\square\text{OH}$	$\square\text{C–O}$	
Alcooli	3 200-3 600	1 000-1200	3,4-4,0
Fenoli	3 200-3 600	1 140-1230	–
Eteri alifatici	–	1 060-1150	3,1-4,0
Eteri aromatici	–	1 020-1 075; 1 200-1 275	–
Epoxizi	–	1 250	2-3

Exerciții

1. Scrieți formulele de structură ale următorilor compuși:

- | | |
|--------------------------|----------------------------------|
| a) eter metilic | e) eter alilic |
| b) eter izobutilic | f) eter fenilalilic |
| c) eter metilizopropilic | g) eter <i>p</i> -clorofeniletic |
| d) eter viniletic | h) eter difenilic |

2. Care din amestecurile de mai jos la încălzire cu acid sulfuric dau: a) trei eteri, b) doi eteri (unul cu randament mai mare), c) doar un eter:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$
c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Numiți eterii și scrieți ecuațiile reacțiilor.

3. Care din amestecurile de mai jos la încălzire dau eterul etil-*terț*-butilic:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow ?$
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{ClC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow ?$
c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} ?$

4) Alegeți calea mai eficientă de obținere a eterului vinilic din etilenă.

5. Scrieți ecuațiile reacțiilor, în caz că substanțele de mai jos vor interacționa:

- | | |
|--|---|
| a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (<i>h</i> □) | g) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{HI conc.}, t^\circ$ |
| b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{O}_2$ (<i>h</i> □) | h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{HBr conc.}, t^\circ$ |
| c) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O} + \text{Na}$ | i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5 + \text{HI conc.}, t^\circ$ |
| d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{Cl}_2, \text{Fe}$ | j) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ c., rece}$ |
| e) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}, t^\circ$ | k) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{KMnO}_4, \text{KOH}, t^\circ$ |
| f) $\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$ | l) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} + \text{KOH conc.}, t^\circ$ |

6. Separați pe cale chimică substanțele ce se găsesc în următorul amestec: eter etilic, 1-pentină, fenol, clorobenzen.

7. Cu ajutorul unor reacții cunoscute determinați conținutul a 6 eprubete cu substanțe diferite: fenetol, eter etilic, hexan, eter viniletic, brometan, etanol.

8. Obțineți [15] coroa-5 din etilenă.

9. Scrieți formulele de structură și numiți produșii ce se obțin la interacțiunea oxidului de etilenă cu următorii compuși:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| a) H_2O , H^+ | g) HBr (gaz) |
| b) H_2O , OH^- | h) HCN |
| c) CH_3OH , H^+ | i) NaHSO_3 |
| d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, H^+ | j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ |
| e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, OH^- | k) CH_3OCNa |
| f) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, H^+ | l) NH_3 |

10. Obțineți 2-metoxietanol, dietilenglicol și 3-pentin-1-ol din metan.

11. Cu ajutorul unor reacții cunoscute, determinați în care din cele 3 eprubete se găsesc: eterul etilic, tetrahidrofuranul, 2,3-epoxibutanul.

12. Pornind de la mecanismul reacției de hidratare a epoxizilor, demonstrați că trans-2,3-epoxibutanul cu apa dă mezo-1,3-butandiol, iar cis-2,3-epoxibutanul dă 2,3-butandiol (racemat).

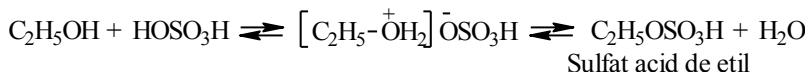
13. Explicați de ce la tratarea 1-bromo-2,3-epoxibutanului și 3-bromo-1,2-epoxibutanului cu soluție apoasă de bază alcalină se obține același produs – 2,3-epoxi-1-butanol.

3. ESTERII ACIZILOR ANORGANICI

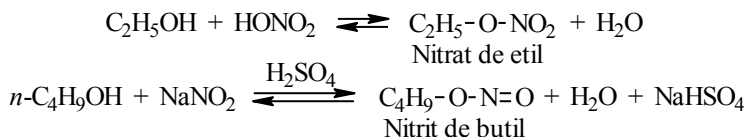
Esterii acizilor anorganici sînt combinații ce iau naștere prin eliminarea unei molecule de apă dintre un alcool și un acid anorganic. Ei se formează și la interacțiunea alcoolaților sau fenolaților cu halogenurile acizilor anorganici sau cu halogenurile unor nemetale.

3.1. Obținere

1. Cea mai importantă metodă de obținere a esterilor constă în tratarea acizilor cu alcooli; acizii bibazici dau esteri acizi:

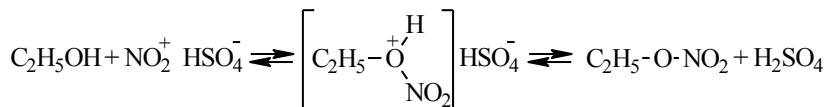


Acizii monobazici dau esteri neutri:



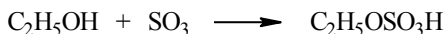
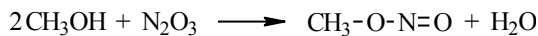
Echilibrul poate fi deplasat spre dreapta, distilînd esterul din amestecul reactant.

Acțiunea catalitică a acidului sulfuric constă în generarea cationilor de nitroniu, $\text{NO}_2^+\text{HSO}_4^-$ sau nitrozoni $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$, care reacționează cu alcoolii:



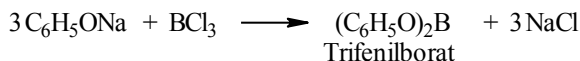
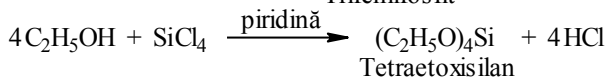
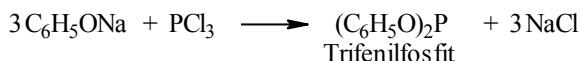
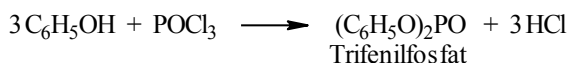
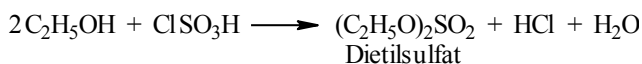
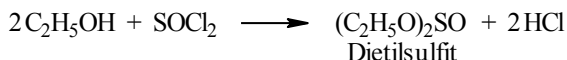
În mod analogic se obțin și nitrații alcoolilor di- și polihidroxilici.

2. În locul acizilor pot fi folosite anhidridele lor:



3. Prin adiția acizilor la alchene se obțin esteri.

4. La tratarea derivaților halogenați ai acizilor anorganici sau ai nemetalelor cu alcooli, fenoli, alcoolăți sau fenolați, de asemenea, se formează esteri ai acizilor anorganici:



3.2. Proprietățile fizice

Esterii acizi proveniți din acizi di- și polibazici sînt solubili în apă și nu pot fi distilați fără descompunere. La neutralizare ei formează săruri.

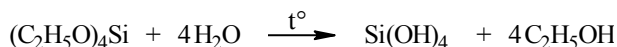
Esterii neutri sînt puțin solubili în apă, nu ionizează și nu conduc curentul electric. Majoritatea termenilor inferiori ai seriei sînt lichide distilabile fără descompunere, cu puncte scăzute de fierbere. Punctul de fierbere al esterilor acizilor monobazici este mai redus decît al alcoolilor din care provin.

Ațiunea biologică a esterilor este variată: unii sînt extrem de toxici, alții, dimpotrivă, se utilizează ca medicamente etc.

3.3. Proprietățile chimice

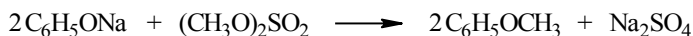
Pentru esteri sînt cunoscute atît reacții cu caracter general, cît și unele proprietăți specifice.

1. O reacție generală a esterilor este hidroliza catalizată de acizi sau baze. În urma reacției se formează acizi și alcooli, de exemplu:

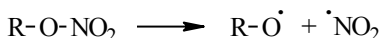
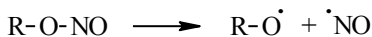


La rîndul său, acidul silicic se deshidratează, dînd SiO_2 . Pe această proprietate se bazează utilizarea silicatului de etil pentru fabricarea de chituri rezistente și de miezuri pentru turnătorie. Prin hidroliza sulfatilor acizi de alchil, obținuți din alchene, în industrie se prepară alcooli.

2. În multe reacții esterii acizilor anorganici servesc ca agenți de alchilare, înlocuind iodurile de alchil mai costisitoare. O reacție importantă este prepararea de eteri ai fenolilor:

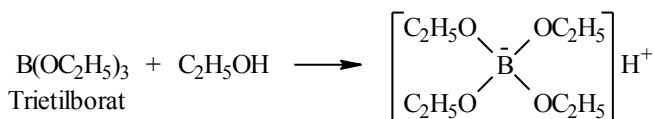


3. Nitriții și nitrații, spre deosebire de alți esterii, la supra-încălzire se descompun:



Procesul începe cu ruperea homolitică a legăturii mai slabe OÎN, energia căreia constituie doar 175 kJ/mol. Nitrații cu mai multe grupe nitro explodează.

4. În reacție cu alcoolii, trialchilborații dau acizi coordinativi mai tari decît acidul boric:



Anionul are structură tetraedrică.

Proprietățile specifice și utilizările unor esterii sînt redată în tabelul 5.

Tabelul 5. Caracteristica unor esterii

Esterii, p.f. °C	Proprietăți specifice, utilizări
$\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$, 189°C Sulfat de metil	Este un toxic pulmonar puternic, servește ca agent de alchilare

$\text{SO}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, 202°C Sulfat de etil	Este toxic, agent de alchilare
Trinitrat de glicerină	Explodează prin lovire, ceea ce se datorește unei oxidări intramoleculare cu formare de CO_2 , N_2 , H_2O , O_2 ; se utilizează la fabricarea dinamitei
ONOC_2H_5 , 17°C Nitrit de etil	Agent de nitrozare și preparat medicinal, ce produce o dilatare bruscă a vaselor sanguine
$\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-orto})_3$ Fosfat de <i>o</i> -cresol	Servește ca plastifiant la fabricarea maselor plastice
<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Tiofos	Servește ca insecticid în agricultură
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 119°C Borat de etil	Colorează flacăra în verde; servește la recunoașterea analitică a acidului boric

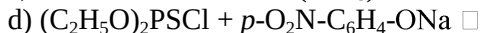
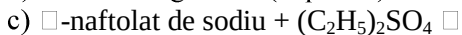
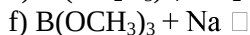
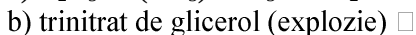
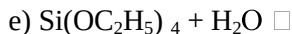
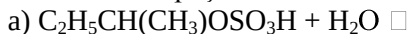
Exerciții

1. În industrie sulfatul de metil se obține din eter dimetilic și oxid de sulf (VI); propuneți mecanismul reacției de formare.

2. Propuneți cea mai simplă schemă de sinteză a trinitratului de glicerol, pornind de la propan.

3. Obțineți tetraetilsilanul din etan și substanțele anorganice necesare.

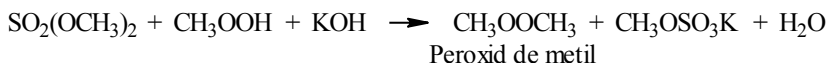
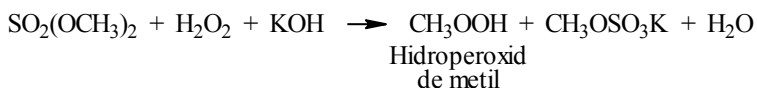
4. Numiți compușii ce se vor forma în reacțiile esterilor cu următorii compuși:



4. HIDROPEROXIZII ȘI PEROXIZII

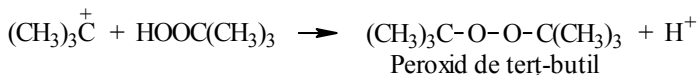
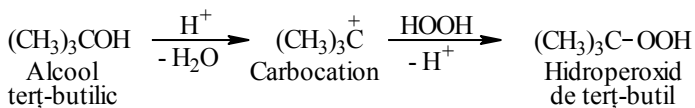
Hidroperoxizii (ROOH) și peroxizii (ROOR) pot fi priviți ca derivați ai peroxidului de hidrogen (HOOH).

Metodele de obținere. 1. Hidroperoxizii și peroxizii se obțin prin alchilarea peroxidului de hidrogen cu sulfați de alchil în mediu bazic:



Reacția decurge printr-un atac nucleofil al ionului HOO^- la atomul de carbon al agentului de alchilare, analogic reacțiilor cu mecanism $\text{S}_{\text{N}}2$.

2. Hidroperoxizii și peroxizii se formează, de asemenea, la alchilarea apei oxigenate cu alcooli terțiari în prezența acidului sulfuric concentrat (cca 70%) printr-un mecanism $\text{S}_{\text{N}}1$, de exemplu:

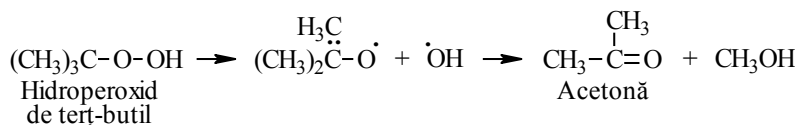
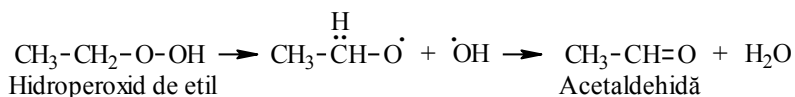


Prođușii de reacție se separă prin distilare în vid.

3. Oxidarea radicalică a hidrocarburilor decurge cu formarea intermediară a hidroperoxizilor. Alcanii și cicloalcanii se oxidează mai greu decât alchenele sau arenele cu catenă laterală. Formarea ușoară a hidroperoxizilor din alchene și hidrocarburi aromatice cu catene

laterale se explică prin stabilitatea relativ mare a radicalilor alilici și benzilici, ce apar intermediar.

Proprietățile. Hidroperoxizii și peroxizii sînt substanțe lichide sau cristaline incolore, instabile. Unii la încălzire sau lovire explodează. Reacția începe cu scindarea homolitică a legăturii mai slabe RO–OR, energia căreia constituie doar 143 kJ/mol. Astfel se generează radicali liberi RO· care inițiază polimerizarea alchenelor și alte reacții homolitice. În funcție de structură, radicalii pot forma aldehide sau cetone, de exemplu:



Hidroperoxizii sînt niște acizi slabi (ca fenolii); în mediu bazic se pot alchila și acila. Unii hidroperoxizi dau transpoziții cu aplicare în industrie.

Caracteristica unor peroxizi este dată în tabelul 6.

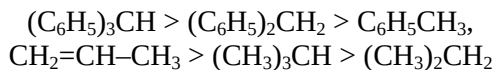
Tabelul 6. Caracteristici ale unor hidroperoxizi și peroxizi

P.f.	Proprietăți, utilizări
CH ₃ CH ₂ OOH 42°/55 mm	Vaporii explodează la supraîncălzire
(CH ₃) ₃ COOH 33°/17 mm	Explodează la t > 60°C; servește la prepararea epoxizilor și ca inițiator al reacțiilor de polimerizare
(CH ₃) ₃ COOC(CH ₃) ₃ 111°C	Inițiator de polimerizare
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOH 60°/26,6 Pa Hidroperoxid de cumil	Servește la prepararea industrială a fenolului și acetonei; explodează la 170°C

Exerciții

1. Scrieți mecanismul reacției de alchilare în mediul bazic a peroxidului de hidrogen cu sulfatul de etil.

2. Explicați din ce cauză viteza reacției de autooxidare a hidrocarburilor în hidroperoxizii respectivi se micșorează în următoarea ordine:



3. Scrieți mecanismul reacției de polimerizare a stirenului în prezență de peroxid de *terț*-butil.

4. Explicați schema sintezei fenolului și acetonei, pornind de la propan și benzen prin intermediul hidroperoxidului de cumil.