

547  
081  
Ministerul Sănătății al Republicii Moldova  
Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie  
"Nicolae Testemițanu"

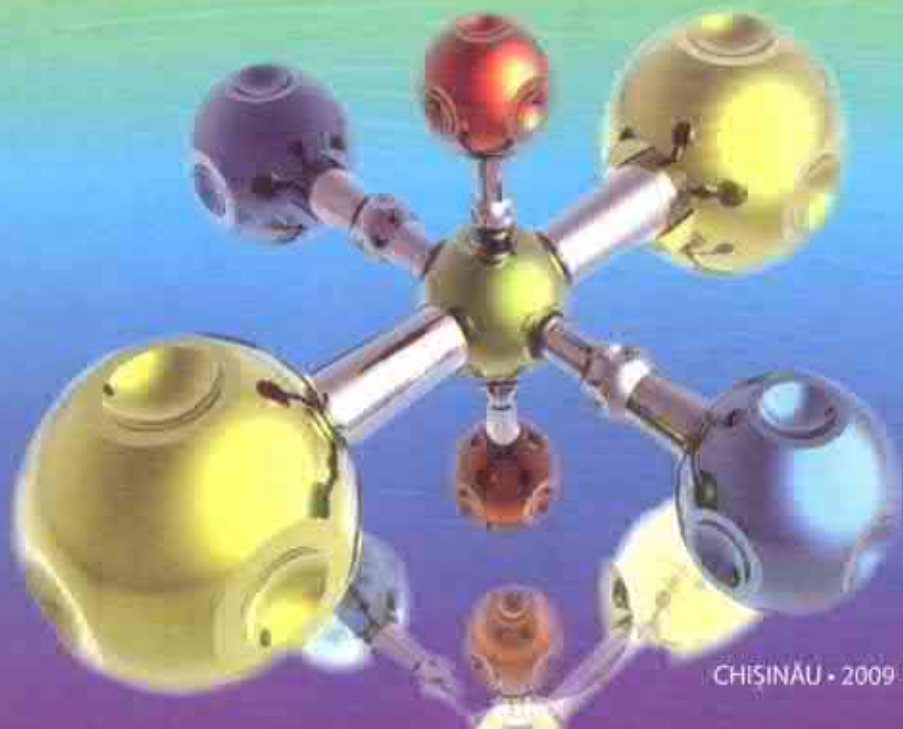
**Catedra Chimie Generală**

**Constantin CHEPTĂNARU • Ion ȘANȚEVOI • Natalia BEJENARU**

# COMPENDIU

**DE LUCRĂRI PRACTICE ȘI DE LABORATOR**

**LA CHIMIA ORGANICĂ PENTRU STUDENȚII FACULTĂȚII FARMACIE**



CHIȘINĂU • 2009

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA  
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
NICOLAE TESTEMIȚANU

**Catedra Chimie Generală**

*Constantin CHEPTĂNARU*

*Ion ȘANȚEVOI*

*Natalia BEJENARU*

**Compendiu de lucrări practice și  
de laborator la chimia organică  
(pentru studenții facultății Farmacie)**

689035



Chișinău  
Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*  
2009

Aprobat de Consiliul Metodic Central al USMF *Nicolae Testemițanu*  
pe 24.10.2008, proces-verbal nr. 1

**Recenzenți:** *V. Valica*, doctor habilitat în farmacie, profesor universitar,  
șef catedră Chimie Farmaceutică  
USMF *Nicolae Testemițanu*  
*V. Gorgos*, doctor în chimie, conferențiar,  
șef catedră Chimie, UASM

**Autori:** *C. Cheptănar*, doctor în chimie, conferențiar,  
catedra Chimie Generală, USMF *Nicolae Testemițanu*.  
*I. Șanțevoi*, doctor în chimie, conferențiar,  
catedra Chimie Generală, USMF *Nicolae Testemițanu*.  
*N. Bejenaru*, asistent, catedra Chimie Generală,  
USMF *Nicolae Testemițanu*.

**Redactor:** *Lidia Căssa*

**Machetare computerizată:** *Elena Curmei, Vera Florea*

**Corectori:** *Nadejda Koporskaja, Tatiana Colin*

**Coperta:** *Veaceslav Popovschi*

**Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții**

**Cheptănar, Constantin**

Compendiu de lucrări practice și de laborator la chimia organică pentru  
studenții facultății Farmacie / Constantin Cheptănar, Ion Șanțevoi, Natalia  
Bejenaru; Univ. de Stat de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”,  
Catedra Chimie Generală. – Ch.: CEP „Medicina”, 2009. – 348 p.

Bibliogr.: p. 343-344 (18 tit.). – 120 ex.

ISBN 978-9975-915-93-9.

547:615(076.5)

C 41

© CEP *Medicina*, 2009

© C. Cheptănar, I. Șanțevoi,  
N. Bejenaru, 2009

## CUVÂNT ÎNAINTE

Compendiul de lucrări practice și de laborator la chimia organică este elaborat în conformitate cu programa și planul de studii al cursului de chimie organică pentru studenții facultății Farmacie.

Prima parte cuprinde indicații metodice pentru 34 de teme, fiecare din ele conține scopul temei, nivelul inițial de cunoștințe necesar pentru însușirea temei, planul seminarului, întrebări pentru controlul însușirii temei și conținutul lucrării de laborator, referitor la analiza calitativă a compușilor organici.

Partea a doua este consacrată lucrărilor de laborator la sinteza organică.

Scopul lucrărilor practice de sinteză organică, în cadrul învățământului farmaceutic, este familiarizarea studentului cu posibilitățile de introducere a diferitor atomi și grupe funcționale în molecula unei substanțe organice.

Sinteza organică urmează să formeze la viitorii farmaciști tehnica de lucru în laboratorul de chimie organică, având în vedere principalele procedee:

- manipularea substanțelor;
- încălzirea, uscarea, purificarea substanțelor;
- determinarea punctului de topire;
- cristalizarea lor;
- distilarea simplă, distilarea fracționată, antrenarea cu vapori de apă, distilarea în vid;
- extracția;
- utilizarea metodelor fizico-chimice de identificare și analiză a compușilor organici (cromatografia, analiza spectrală în UV-Vis și IR, RMN.) etc.

Prin însușirea desăvârșită a acestor lucrări, studentul poate face față lucrărilor de sinteză și control al medicamentelor, precum și lucrărilor practice de la alte discipline legate de chimia organică: chimia farmaceutică, biochimie, tehnologia farmaceutică, toxicologie, etc.

Un rol decisiv în elaborarea și selectarea materialului pentru acest îndrumar l-a avut îndelungata experiență de predare a chimiei organice la facultatea Farmacie a USMF „Nicolae Testemițanu”.

Compartimentul de sinteză organică cuprinde cinci capitole.

În primul capitol sunt expuse regulile de lucru și măsurile de protecție și de prim ajutor în laboratorul de chimie organică.

Capitolul doi este consacrat descrierii utilajului și procedeele de lucru în sinteza organică, inclusiv instalațiile principale și asamblarea lor pentru efectuarea operațiunilor necesare.

În capitolul trei sunt prezentate metodele principale de separare, purificare și determinare a constantelor fizice ale compușilor organici; determinarea punctului de topire, sublimarea, recristalizarea, tipurile principale de distilare și extracție. Pentru fiecare metodă este prezentat și descris utilajul și instalația necesară.

Capitolul patru cuprinde metodele fizico-chimice clasice principale de analiză și identificare a compușilor organici. Sunt descrise bazele teoretice și practica utilizării spectroscopiei optice (UV și IR), rezonanței magnetice nucleare (RMN) și cromatografiei.

În capitolul cinci, cel mai voluminos, sunt prezentate lucrări practice de sinteză organică, care cuprinde 9 metode clasice de sinteză organică, ce vin să contribuie la formarea deprinderilor practice necesare viitorilor farmaciști.

Materialul lucrărilor practice de sinteză organică care se efectuează în cadrul acestei discipline cuprinde partea teoretică, ce constă în sumarea concepțiilor teoretice (reagenți, condițiile sintezei, comportarea specifică a diferitor clase de compuși organici) și metoda de sinteză a compușilor organici.

# **PARTEA I. STRUCTURA, PROPRIETĂȚILE ȘI IDENTIFICAREA COMPUȘILOR ORGANICI**

## **(Indicații metodice pentru lucrări de laborator)**

### **Lucrarea practică și de laborator nr.1**

**Tema:** Clasificarea, nomenclatura și izomeria structurală a compușilor organici

**Scopul lucrării:** formarea cunoștințelor despre clasificarea, izomeria structurală, principiile de bază ale nomenclurii IUPAC și deprinderea de a le folosi la alcătuirea numelor și scrierea formulelor structurale după numele reprezentanților diferitor clase de combinații organice.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

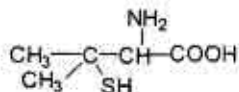
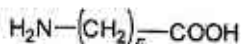
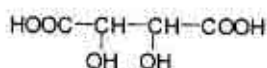
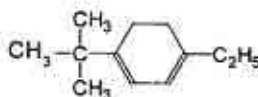
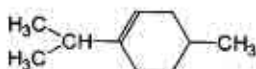
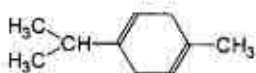
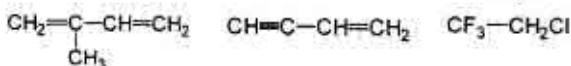
1. Tezele principale ale teoriei structurii compușilor organici, creată de A. M. Butlerov. Izomeria.
2. Nomenclatura hidrocarburilor.

**Conținutul lucrării:**

1. Aprecierea nivelului inițial de cunoștințe conform programului școlii medii.
2. Introducere în practicium de chimie organică. Studiarea regulilor de comportare în laborator, tehnicii de securitate și ajutorului medical de urgență.
3. Seminarul „Clasificarea, nomenclatura și izomeria structurală a compușilor organici”.
  - 3.1. Clasificarea compușilor organici după structura catenei de carbon și natura grupelor funcționale. Izomeria structurală.
  - 3.2. Nomenclatura substituțională și radical-funcțională IUPAC.
4. Controlul însușirii temei.

## Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Formulați principiile de bază ale formării numelor combinațiilor organice după nomenclatura substituțională IUPAC. Numiți după nomenclatura sistematică următoarele substanțe:



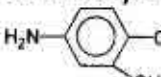
2. Scrieți formulele de structură ale următoarelor combinații: 2-brom-1,1,1-trifluor-2-cloretan; 1,1,2-tricloretan; butanonă-2; octafluorciclooctan; 2-izopropil-5-metilciclohexanol-1; hexanhexol-1,2,3,4,5,6; 2-aminoetantiol-1; acidul 2-metilpropenoic; acidul 3-hidroxi-2-fenilpropanoic; acidul 3-oxobutanonic; acidul 3-hidroxi-3-carboxipentandioic; acidul 2-amino-3-mercaptopropanoic; acidul 2-amino-4-metiltiobutanoic.

3. Scrieți formulele de structură ale izomerilor de poziție: dimetilbenzen, diclorbenzen, dihidroxibenzen, dimetoxibenzen, aldehydă hidroxibenzoică, bromfenol, metilfenol, acid aminobenzoic, trimetilbenzen, trinitrobenzen. Numiți toți izomerii.

### Probleme și exerciții:

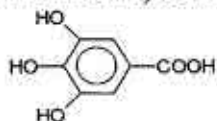
1. Eterul etilic, întrebuințat în medicină pentru anestezie, are formula moleculară  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Care alți compuși organici au această formulă? La ce clase de combinații organice ei se referă?

2. Ciclopropanul, întrebuințat în medicină în calitate de narcotic, are formula  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Care combinație mai poate corespunde acestei formule? La ce clase de hidrocarburi se referă acești izomeri?

3. Acidul paraaminosalicilic (APAS):  se întrebuințează la combaterea tuberculozei.

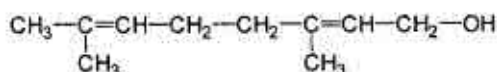
Numiți această combinație după nomenclatura sistematică IUPAC.

4. Unul din produsele de hidroliză a taninei (substanță astringentă și antiinflamabilă) este acidul galic:



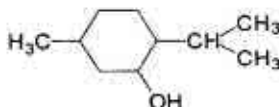
Numiți acest acid după nomenclatura substituțională IUPAC.

5. În preparatul aerozolic „Livian”, întrebuințat la tratarea arsurilor, se conține jeraniolul:



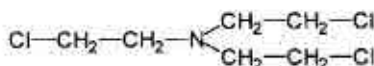
Numiți alcoolul dat după nomenclatura substituțională IUPAC.

6. Mentolul (partea componentă a uleiului eteric de mintă) are următoarea structură:



Numiți această combinație după nomenclatura IUPAC.

7. Substanța eficientă a cremei „Antipsoriaticum” este „imperita azotoasă”: Numiți acest compus după nomenclatura radical-funcțională:



8. Acetofenona  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$  posedă proprietăți somnifere. Cum se numește această cetonă după nomenclatura radical-funcțională?

## Bibliografie

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad, *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 70–74.*
2. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov, *Chimie biorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 9–22.*
3. *Conspectul prelegerilor.*



## Lucrarea practică și de laborator nr. 2

**Tema:** Legătura chimică și influența reciprocă a atomilor în moleculele organice

**Scopul lucrării:** crearea cunoștințelor despre structura electronică a moleculelor cu legături duble conjugate și despre efectele electronice necesare pentru prognosticarea stabilității termodinamice și reactivității chimice a compușilor organici.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Hibridizările  $Sp^3$ ,  $Sp^2$ ,  $Sp$  ale atomului de carbon.
2. Structura legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$ .

**Conținutul lucrării:**

1. Seminarul „Legătura chimică și influența reciprocă a atomilor în moleculele organice”.
  1. Tipurile de hibridizare a orbitalilor atomici (OA) ai atomului de carbon. Legăturile  $\sigma$  și  $\pi$ , structura lor electronică și caracteristicile de bază (lungimea, energia).
  2. Sisteme conjugate. Energia de conjugare. Tipurile de conjugare ( $\pi$ ,  $\pi$  și  $\rho$ ,  $\pi$ ). Starea apomatică.
  3. Efectele electronice ale substituenților în compușii alifatici și aromatici.
2. Controlul însușirii temei.

### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Descrieți hibridizările  $Sp^3$ ,  $Sp^2$  și  $Sp$  ale orbitalilor atomici (OA) ai atomului de carbon. Reprezentați orientarea spațială a orbitalilor hibridizați, legăturile  $\sigma$  și  $\pi$ .
2. Comparați lungimile legăturilor în moleculele metanului, etilenei și acetilenei. Din ce cauză legătura  $\pi$  în comparație cu  $\sigma$  este mai slabă?
3. Dați definiția următoarelor noțiuni: conjugare, energia de conjugare, starea aromatică, electronegativitatea atomilor, efectele in-

ductiv și mezomeric, substituenții DE (donatori de electroni) și AE (acceptori de electroni).

4. Indicați tipul de conjugare în moleculele: fenolului, anilinei, 1-3-butadienei, clorbenzenului. Dați definiția noțiunii de energie de conjugare. De ce factori depinde mărimea ei? Ce deosebire este între energiile de conjugare ale 1,3,5-hexatrienei și benzenului. Lămuțiți de ce ele nu sunt egale.

5. Argumentați starea aromatică a următoarelor combinații: benzen, naftalină, antracen, ionul ciclopentadienil, cationul tropiliu, azulen. Scrieți formulele lor.

6. Indicați și reprezentați grafic efectele electronice ale substituenților în următoarele combinații: clorură de etil, clorură de vinil, clorbenzen, cloroform; acizii acetic, propanoic, benzoic; propanal, propenal, aldehida benzoică; etilamină, anilină, dimetiletilamină, dimetilanelină; alcool etilic, fenol, meta-crezol (3-metilfenol), acid parahidroxibenzoic; acid etansulfonic, acid benzensulfonic, acid p-aminobenzensulfonic; nitroetan, nitrobenzen; eter metiletilic, eter metilfenilic;  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$        $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{N}$        $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}$   
acrilonitril                  acetonitril                  benzonitril

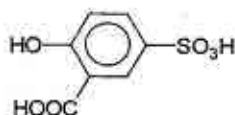
### Probleme și exerciții:

1. Comparați structura izoprenului, pentadienei-1,4 și hexatrienei-1,3,5 cu scopul de a face concluzia despre stabilitatea lor termodinamică.

2. Acidul cinamic  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  se formează în plantele superioare și participă la sinteza biologică a unor pigmenti și taninuri, care se folosesc în medicină. Indicați efectele electronice ale grupei carboxil.

3. Caracterizați influența reciprocă a substituenților și ciclului benzenic în molecula rezorcinei, folosită în calitate de antiseptic (unsori, paste).

4. În diagnostica clinică de laborator pentru determinarea proteinei în lichidele biologice se întrebuințează acidul sulfo-salicilic:



Indicați efectele electronice ale substituenților în molecula acestui compus.

5. La studierea transformărilor substanțelor medicamentoase cu legătura eterică ca substanță-model se folosește paranitroanizolul:



Indicați efectele electronice și tipurile de conjugări ale substituenților cu ciclul benzenic.

### Bibliografie

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică*, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 18–30.
2. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie biorganică*, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 22–40.
3. *Conspectul prelegerilor*.

# Sinteza organică

**Tema: Vesela de laborator în sinteza organică**

**Scopul:** acumularea cunoștințelor și deprinderilor practice de utilizare a utilajului în laboratorul de sinteză organică.

**Conținutul lucrării:**

1. Clasificarea și destinația vaselor din sticlă utilizate în laborator.
2. Instalații utilizate în sinteză organică.

## Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 161–173.*

## Lucrarea practică și de laborator nr.3

**Tema: Structura spațială a moleculelor organice.  
Stereoisomeria**

**Scopul lucrării:** formarea concepțiilor despre unitatea structurii, configurației și conformației drept bază în cercetările mecanismelor de reacție și argumentarea acțiunii biologice.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Izomeria de structură.
2. Izomeria cis-trans.
3. Structura tetraedrică a metanului.
4. Elemente de simetrie geometrică (axă, plan, centru).

**Conținutul lucrării:**

1. Seminarul „Structura spațială a moleculelor organice.”

1.1. Configurația.

1.1.1. Metodele de reprezentare a configurației (formulele stereo-chimice, formule de proiecție Fișer).

- 1.1.2. Simetria moleculelor. Elementele și procedeele de simetrie.
- 1.1.3. Molecule chirale. Enantiomeria.
- 1.1.4. Seriile *D*, *L* și *R*, *S*.
- 1.1.5. Diastereomeria.
- 1.2. Conformația moleculelor organice.
- 1.2.1. Metodele de reprezentare a conformațiilor (formulele de proiecție Newman).
- 1.2.2. Conformațiile butanului.
- 1.2.3. Conformațiile catenelor de carbon deschise.
- 1.2.4. Conformațiile cicloalcanilor.
- 2. Controlul însușirii temei.

### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Dați definiția noțiunilor: configurație, plan de simetrie, axă de simetrie, enantiomeri, diastereomeri, racemați.
2. Care molecule se numesc chirale și achirale? Cum se reprezintă configurațiile cu ajutorul formulelor stereochemice?
3. Scrieți formulele chirale: butanol-2, 2-brombutan, aldehydă glicerică; acizi 2-clorpropanoic, 2-hidroxi-propanoic, 2-aminopropanoic, 2-mercaptopropanoic, 3-aminobutanoic, 2-hidroxi-butanoic. Indicați centrele chirale și seriile *D* și *L*. Cum se determină configurația relativă a izomerilor spațiali? Enumerați principalele reguli pentru stabilirea configurațiilor *R* și *S*. Numiți enantiomerii substanțelor de mai sus conform convenției de notare a configurației atomului de carbon asimetric (seria *R*, *S*).
4. Scrieți formulele de proiecție Fișer și indicați centrele chirale în moleculele izomerilor spațiali ai următorilor compuși: 3-clorbutanol-2; butandiol-2,3; acid 2-hidroxi-3-clorbutandioic; acid 2,3-dihidroxi-butandioic; 2,3-diclorbutan; 2-brom-3-clorbutan. Indicați enantiomerii și diastereomerii. Care este cauza apariției mezocombinațiilor în moleculele cu mai multe centre chiale?
5. Conform sistemului *E*, *Z* numiți izomerii cis-trans ale următoarelor combinații: pentenă-2; 1-brom-1-clorbutenă-1; acid butendioic; 4-metil-3-etilpentenă-2.

6. Dați definiția noțiunii „conformație”. Explicați regulile de scriere a formulelor de proiecție Newman? Care conformații se numesc eclipsate, sin- și antiintercalate? Cum diferă energetic aceste conformații? Reprezentați cu ajutorul formulelor Newman conformațiile următoarelor substanțe: propan, butan, brombutan, etanol, 2-cloretanol-1, etantiol, etandiol-1,2, 1,2-diclorețan. Caracterizați variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație a conformerilor butanului.

7. Interpretați conformațiile ciclobutanului, ciclohexanului, ciclohexanului, cis- și trans-decalinei. Numiți acești conformeri.

8. Interpretați în formă de proiecții Newman conformațiile „scaun” și „baie” a ciclohexanului, cu legături axiale și ecuatoriale.

9. Descrieți inversia ciclului pentru clorciclohexan, metilciclohexan, 1,3-ciclohexandiol, 1,3-dimetilciclohexan. Indicați cea mai stabilă conformație.

10. Interpretați conformațiile „scaun” posibile pentru cis- și trans- ale 1,4-dimetilciclohexanului, 1,3-dibromciclohexan, 2-etil-1-metilciclohexan, 3-izopropil-1-metilciclohexan și comparați stabilitatea lor reactivă.

### Bibliografie

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 30–53.*
2. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 40–72.*
3. *Conspectul prelegerilor.*

## Sinteza organică

**Tema: Metode de separare și purificare: extracția, recristalizarea**

**Scopul:** însușirea principiilor de bază a lucrului experimental. Posedarea metodelor de extracție a compușilor organici din soluții apoase cu solvenți organici și de recristalizare a compușilor impurificați.

### Conținutul lucrării:

1. Extrageți anilina din soluție apoasă cu tetraclorură de carbon. Ușați extractul cu sulfat de magneziu anhidru sau cu carbonat de potasiu, filtrați și păstrați soluția pentru următoarea lucrare de laborator.

2. Efectuați recristalizarea acetanilidei din apă și acidului benzoic din toluen. Filtrați cristalele formate cu ajutorul pâlniei Biuhner.

3. În registru de laborator descrieți procedeele de extracție și recristalizare, desenați schemele aparatelor corespunzătoare.

### Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. *N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 9–13.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 185–188, 198–200.*

## Lucrarea practică și de laborator nr.4

**Tema:** Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.  
**Clasificarea reagenților și mecanismele reacțiilor organice**

**Scopul:** formarea cunoștințelor despre mecanismele reacțiilor organice, structura electronică a particulelor intermediare active, aciditate drept noțiuni importante la înțelegerea proprietăților fizico-chimice și biologice al compușilor organici.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Structura electronică a legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$ .
2. Electronegativitatea elementelor.
3. Efecte electronice. Substituenți electrondonatori și electron-acceptori.

**Conținutul lucrării:**

1. Seminarul „Clasificarea și mecanismele reacțiilor organice. Aciditatea și bazicitatea combinațiilor organice”:
  - a. aciditatea conform teoriei lui Brensted.
  - b. bazicitatea conform teoriei lui Brensted.
  - c. tipurile de reagenți.
  - d. clasificarea reacțiilor organice.
  - e. mecanismele reacțiilor.
2. Controlul însușirii temei.

**Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei:**

1. Dați definiția noțiunii de acid Brensted. Care factori influențează aciditatea compușilor organici? Ce tipuri de acizi organici cunoașteți? Caracterizați succint fiecare tip.
2. Comparați aciditatea alcoolilor, tiolilor, aminelor. De ce aceste substanțe posedă aciditate diferită?
3. Argumentați de ce acizii carboxilici posedă aciditate mai pronunțată decât fenolii, iar fenolii mai pronunțată decât alcoolii.
4. Repartizați în ordinea reducerii acidității următoarele substanțe: etanol, etantiol, fenol; etanol, 2-cloretanol, 2,2-dicloretanol;



fenol, p-aminofenol; p-nitrofenol; 1-propanol, 1,2-etandiol; 1,2,3-propantriol; etanol, fenol, acid acetic.

5. Dați definiția noțiunii de bază Brensted. Ce factori influențează bazicitatea compușilor organici? Ce tipuri de baze organice cunoașteți? Caracterizați succint fiecare tip.

6. Comparați bazicitatea alcoolilor, tiolilor, aminelor alifaticе și aromatice.

7. Repartizați în ordinea reducerii bazicității următoarele substanțe: etanol, etantiol, etilamină; etanol, eter dietilic, sulfură de dietil; etilamină, anilină, p-metilamină; etilamină; dietilamină, anilină.

8. Comparați aciditatea în soluții apoase de fenol și p-metilfenol, folosite în calitate de mijloace antiseptice.

9. Comparați aciditatea alcoolului benzilic  $C_6H_5-CH_2-OH$ , benzilaminei  $C_6H_5-CH_2-SH$  și benzilmercaptanului  $C_6H_5-CH_2-NH_2$ .

10. În calitate de antidot la otrăviri cu combinațiile arsenului a fost propus 2,3-dimercaptopropanolul. Care centre acide în molecula lui participă în primul rând la formarea de săruri cu arsen?

11. Reprezentați clasificarea reacțiilor organice și a reagenților. Reagenți electrofili și nucleofili. Scrieți în formă generală și dați exemple de reacții electrofile, nucleofile și concordantă.

## Bibliografie

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 65–70.*
2. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie biorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 93–103.*
3. *Conspectul prelegerilor.*

# Sinteza organică

**Tema: Determinarea temperaturii de topire**

**Scopul:** însușirea principiilor de bază a metodei de determinare a temperaturii de topire; posedarea tehnicii de lucru pentru determinarea punctului de topire a substanțelor organice cristaline.

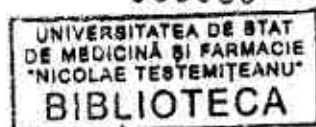
## Conținutul lucrării:

1. Construcția instalației pentru determinarea temperaturii de topire.
2. Determinați temperatura de topire a substanței propuse de lector și verificați rezultatul cu datele bibliografice.
3. În registru de laborator descrieți procedeul de determinare a temperaturii de topire, desenați schema instalației pentru determinarea temperaturii de topire

## Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. *N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 9–13.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 184–185.*

689035



## Lucrarea practică și de laborator nr. 5

### Lucrarea de control nr. 1 „Bazele structurii combinațiilor organice”

#### Întrebări generale:

1. Dați definiția hibridizării orbitalilor atomici. Descrieți structura electronică și spațială a atomului de carbon în stările de hibridizare  $Sp^3$ ,  $Sp^2$ ,  $Sp$ . Dați definiția legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$ . Prezentați schema legăturilor  $\sigma$  în moleculele etanului și propanului, schema legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$  în etenă, propenă, etină și propină. Indicați lungimea și energia legăturilor C-C, C=C, C=C.

2. Dați definiția următoarelor noțiuni: conjugare, energia de conjugare, electronegativitatea atomului. Descrieți fenomenul de conjugare în butadienă-1,3. Determinați tipul de conjugare în moleculele hexatrienei-1,3,5, dimetilvinilamnei și naftalinei. Comparați stabilitatea termodinamică a combinațiilor: pentadienă-1,3 și pentadienă-1,4; anilină și benzilamină.

3. Dați definiția noțiunilor: efect inductiv, efect mezomer, efecte pozitive  $I$  și  $M$ , efecte negative  $I$  și  $M$ , substituenți donatori de electroni, substituenți acceptori de electroni. Determinați tipul și semnul efectelor electronice ale substituenților în următoarele combinații: toluenă, etilamină, benzonitril ( $C_6H_5-C\equiv N$ ), acid propenoic, fenol, propanol-1, acid etanoic, propanal, propenal, clorură de etil, clorură de vinil, acid p-hidroxibenzoic, acid p-aminobenzen-sulfonic, acid benzensulfonic, 1-nitropropan, nitrobenzen, etanol, m-metilfenol, clorbenzen, clorură de benzil.

4. Dați definiția noțiunii „stare aromatică”. Argumentați stabilitatea termodinamică a compuşilor benzenici (benzen, naftalină, antracen, fenantren) și nebenzenici (ionul ciclopentadienil, cationul, tropiliu, azulenu).

5. Dați definiția noțiunilor: molecule chirale, enantiomeri, diastereomeri. Explicați regulile de formare a formulelor de proiecție

Fișer. Scrieți formulele de proiecție pentru izomerii spațiali ai următorilor compuși: acid 3-brom-2-hidroxibutandioic, acid 2-hidroxibutanoic, 2-brom-3-clorbutan, 4-amino-3-mercaptobutanal, acid 2-amino-3-mercapto-3-metilbutanoic, acid 2-hidroxipropanoic, acid 2,3-dihidroxipentandioic, acid 2-amino-3-mercaptopropanoic, aldehidă glicerică, acid 2-amino-4-metilbutanoic, acid 2-mercaptopropanoic, pentanol-2, 2-brom-3-clorbutan, butanamină-2, 2-brombutanol-1. Numiți enantiomerii după nomenclaturile *D,L* și *R,S*.

Scrieți formulele de structură ale  $\pi$ -diastereomerilor butenei-2, acidului butendioic, numirea cis-trans și E/Z

6. Dați definiția noțiunilor: conformație, configurație. Reprezentați sub formă de proiecții Newman conformațiile următorilor compuși: etanol; 2-brometanol-1; etan; 1-clorpropan; 1,2-diclorețan; 2-aminoetanol-1; etantiol; butan, pentan; 2-mercaptoetanol-1. Numiți conformațiile și caracterizați curba lor energetică.

7. Interpretați conformațiile ciclohexanului (cu legături axiale și ecuatoriale), cis- și trans-decalinei. Numiți acești conformeri.

8. Interpretați în formă de proiecții Newman conformațiile „scaun” și „baie” ale ciclohexanului, cu legături axiale și ecuatoriale.

9. Descrieți inversia ciclului pentru clorciclohexan, metilciclohexan, 1,3-ciclohexandiol, 1,3-dimetilciclohexan. Indicați cea mai stabilă conformație.

10. Interpretați conformațiile „scaun” posibile pentru cis- și trans-a -1,4-dimetilciclohexanului, 1,3-dibromciclohexanului, 2-etil-1-metilciclohexanului, 3-izopropil-1-metilciclohexanului și comparați stabilitatea lor reactivă.

11. Dați definiția noțiunilor: acid și bază Brensted. Cum se clasifică acizii și bazele în funcție de natura centrului acid și bazic? Comparați aciditatea în soluție apoasă a următorilor acizi Brensted: etantiol și 2-metilpropaniol-1; etanol și 2-metilpropanol-1; fenol, p-nitrofenol și p-metilfenol; propanol-1 și propaniol-1; metantiol și 3-metilbutantiol-1; metanol și 2,2-dimetilpropanol-1; fenol, p-clorfenol și p-metoxifenol; etanol și etilamină.

12. Comparați bazicitatea în soluție apoasă a următoarelor baze Brensted: dimetilamină și trimetilamină; etanol și eter dietilic;

anilină și difenilamină; eter dietilic și sulfură de dietil; p-nitroanilină, anilină și p-metoxianilină; etanol și etilamină; propanol-1 și propaniol-1; anilină și amoniac.

13. Reprezentați clasificarea reacțiilor organice și a reagenților. Reagenți electrofili și nucleofili. Scrieți în formă generală și dați exemple de reacții electrofile, nucleofile, cu formare de radicali și concordantă.

## Sinteza organică

**Tema: Metoda de laborator de separare și purificare: distilarea simplă.**

**Scopul:** însușirea operațiunilor principale a tehnicii experimentale; cu ajutorul distilării simple de efectuat separarea unui amestec de substanțe cu diferența temperaturilor de fierbere de circa 80°C.

### Conținutul lucrării:

1. Separați amestecul de anilină și tetraclorură de carbon cu aparatul de distilare simplă. Folosiți soluția anilinei în  $CCl_4$ , obținută în lucrarea de laborator precedentă.

1.1. Colectați aparatul pentru distilarea simplă cu baie de apă.

1.2. Distilați  $CCl_4$  (temperatura de fierbere 76,5°C).

1.3. Colectați aparatul pentru distilarea substanțelor cu temperatura de fierbere ridicată.

1.4. Distilați anilina (temperatura de fierbere 184°C).

1.5. Măsurăți volumul fracțiunilor, calculați masele lor.

2. În registru de laborator descrieți procedeul distilării simple. Desenați schemele de distilare simplă cu refrigerent descendent Liebig și de distilare a substanțelor cu temperatura de fierbere ridicată cu refrigerent prin curent de aer.

## Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. *N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 9–13.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 6

**Tema:** Analiza calitativă a compușilor organici

**Scopul:** însușirea analizei calitative a compușilor organici, care conțin carbon și hidrogen, azot, sulf, azot și sulf, clor.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Proprietățile chimice ale oxidului de carbon (IV), apei, sărurilor și hidroxizilor de fier (II și III), sulfurilor clorurii de sodiu.
2. Reacția etanolului cu sodiu metalic.

**Conținutul lucrării:**

### Analiza elementară calitativă

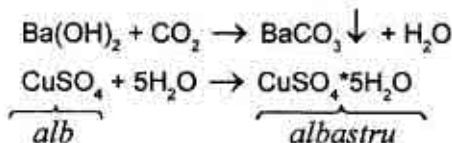
*Experiența 1: Identificarea carbonului și hidrogenului cu ajutorul oxidului de cupru.*

Proba organică amestecată cu oxid de cupru (II) se calcinează într-o eprubetă, iar gazele rezultate sunt trecute prin sulfat de cupru anhidru și conduse într-o altă eprubetă care conține apă de barită. Oxidul de carbon (IV) rezultat prin ardere produce precipitarea carbonatului de bariu, iar vaporii de apă formează cu  $\text{CuSO}_4$  anhidru de culoare albă cristalohidratul  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  colorat în albastru. Vaporii de apă care provin din hidrogenul compusului organic concomitent se condensează pe pereții reci ai eprubetei.

Calcinarea probei de analizat cu oxid de cupru (II) se poate exprima schematic:



Identificarea carbonului și a hidrogenului constă în dovedirea prezenței apei și a oxidului de carbon (IV):

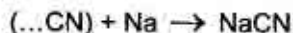


Într-o eprubeta din sticlă greu fuzibilă se amestecă 0,1–0,2 g din proba de analizat cu 1–2 g oxid de cupru (II) bine calcinat. Eprubeta este unită cu un tub de degajare prevăzut cu o mică bulă având un volum de 3–4 ml în care între 2 tampoane de vată se introduce o cantitate oarecare de sulfat de cupru anhidru (aceasta ajută la identificarea hidrogenului prezent în majoritatea compușilor organici alături de carbon).

Eprubeta se încălzește la flacăra unui bec de gaz, la început ușor, apoi din ce în ce mai puternic. Oxidul de carbon (IV) barbotează apa de barită cu formarea precipitatului de carbonat de bariu, indicând astfel prezența carbonului. În eprubeta se pot observa urme de cupru metalic roșu, iar în partea de sus – picături de condensat (apa). Totodată se observă înălbăstrirea sulfatului de cupru.

*Experiența 2: Identificarea azotului prin topirea substanței cu sodiul metallic*

Azotul și carbonul, constituenți ai moleculei organice, se combină la cald cu sodiul și formează cianură de sodiu:



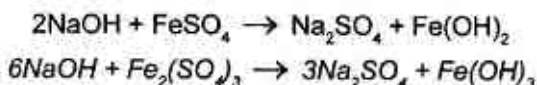
Cianura de sodiu formată se identifică prin transformarea în „albastru de Berlin”. La adăugarea sulfatului de fier (II) cianura de sodiu formează cianura fieroasă:



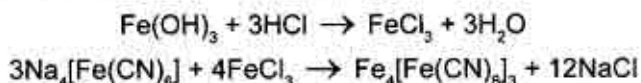
iar aceasta cu cianura de sodiu formează fierocianura de sodiu:



De obicei, sulfatul de fier (II) conține cantități mici de sulfat de fier (III). În mediul bazic se formează imediat sediment de culoare verde de hidroxid de fier (II) în amestec cu sediment de culoare galbenă de hidroxid de fier (III):



La acidulare amestecul de hidroxizi de fier (II) și (III) se dizolvă, iar în prezența azotului imediat apare „albastrul de Berlin”:



Într-o eprubetă uscată se introduc 5–10 mg de uree ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ) și o bucățică de sodiu metalic. Amestecul se încălzește atent la flacăra becului de gaz. Pentru ca încercarea să fie reușită, sodiul trebuie să se topească împreună cu ureea. După răcirea eprubetei adăugați 5 picături de alcool etilic pentru a înlătura rămășițele de sodiu metalic. Apoi adăugați 5 picături de apă și încălziți eprubeta până la dizolvarea completă a amestecului. În așa condiții alcoolatul de sodiu reacționează cu apa formând mediu bazic:

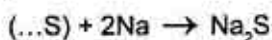


Aceasta se confirmă la adăugarea unei picături soluție alcoolică de fenolftaleină (apare culoarea roșie-zmeurie). La soluția bazică se adaugă o picătură soluție de sulfat de fier (II).

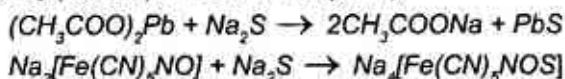
Cu pipeta depuneți în centrul unei fâșii de hârtie de filtru (3 · 3 cm) o picătură de soluție tulbure din eprubetă. După absorbirea completă a picăturii adăugați în același loc o picătură soluție de acid clorhidric cu  $C(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ . În prezența azotului apare imediat o pată de „albastru de Berlin”.

### *Experiența 3: Identificarea sulfului prin topirea substanței cu sodiul metalic*

Principiul metodei constă în combinarea sodiului cu sulful probei de analizat la topire:



Sulfura de sodiu se identifică prin reacțiile cu acetat de plumb ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  (sediment de culoare cafenie) și nitroprusiat de sodiu  $\text{Na}_2[\text{Fe(CN)}_5\text{NO}]$  (colorație violacee-roșcată):



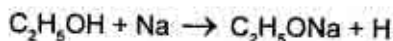


Proba de analizat (5–10 mg de acid sulfanilic) se introduce într-o eprubetă uscată, apoi se adaugă o bucățică de sodiu metallic. Ținând eprubeta vertical, încălziți atent amestecul până la topirea lui omogenă. După răcirea eprubetei adăugați 5 picături de alcool etilic pentru a neutraliza sodiul metallic luat în exces. Cu scopul de a dizolva topitura adăugați 5 picături de apă și încălziți eprubeta la fiacăra becului de gaz până la fierbere. La aceasta sulfura de sodiu trece în soluție. Deseori soluția se colorează în negru din cauza carbonizării probei de analizat la topirea cu sodiu metallic.

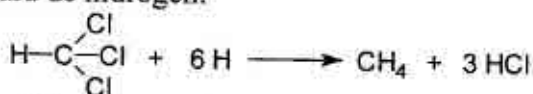
În continuare luați o fâșie de hârtie de filtru (3 • 3 cm) și înclinând eprubeta îmbibați-o cu soluție la două colțuri (pe diagonală). Picătura a de acetat de plumb formează sulfură de plumb de culoare cafenie, iar picătura b de nitroprusiat de sodiu este o probă calitativă pentru ionii de sulf S<sup>2-</sup> (culoare violacee-roșcată).

**Experiența 4: Identificarea clorului prin topirea substanței cu sodiul metallic.**

Monohidrogenul se obține la interacțiunea alcoolului etilic cu sodiu metallic:



Monohidrogenul format imediat reacționează cu compusul organic halogenat. De exemplu, cloroformul cu monohidrogen formează metan și clorură de hidrogen:



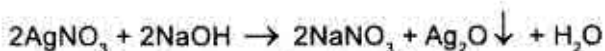
Clorura de hidrogen reacționează cu alcoolatul de sodiu:



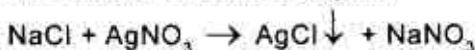
Clorura de sodiu trebuie dizolvată în apă, care reacționează cu etilatul de sodiu:



În prezență de bază ionul de clor nu se poate identifica din cauza formării sedimentului cafeniu de oxid de argint:



Pentru a neutraliza baza se adaugă acid azotic concentrat, iar apoi soluție de azotat de argint. În prezența ionului de clor imediat apare sediment de culoare albă de clorură de argint:



Într-o eprubetă uscată luați o picătură de cloroform, 5 picături de alcool etilic și o bucățică de sodiu metalic (dozarea face lectorul). Apoi se adaugă 2–3 picături de apă cu scopul de a dizolva clorura de sodiu. Hidroxidul de sodiu se neutralizează cu 2–3 picături de acid azotic concentrat. Pentru identificarea ionului de clor adăugați o picătură soluție de azotat de argint cu  $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ . În prezența ionului de clor apare sediment de culoare albă de clorură de argint.

#### *Experiența 5: Identificarea clorului cu ajutorul probei Beilstein*

Sârma de cupru, fiind oxidată la flacăra becului de gaz, formează oxid de cupru (II), care reacționează cu compusul organic halogenat. Produsul reacției este un compus volatil al cuprului cu clorul, care colorează flacăra becului de gaz în verde.

*Experiența 6:* O spiră de sârmă de cupru (lungimea sârmei de 10 cm) se ține în flacăra becului de gaz până la dispariția colorării flăcării (cauzată de impurități). Spira se răcește, se introduce într-o eprubetă cu câteva picături de cloroform și se ține la flacăra becului de gaz. În prezența clorului flacăra se colorează în verde.

*Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.*

## **Bibliografie**

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 13–18.*
2. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., 1980, с. 14–21.*

## Sinteza organică

**Tema: Metode de laborator de separare și purificare: distilarea fracționată**

**Scopul:** acumularea deprinderilor practice în domeniul tehnicii experimentale; cu ajutorul distilării fracționate (cu deflegmator) de efectuat separarea unui amestec de substanțe cu diferența temperaturilor de fierbere de circa 80°C.

### Conținutul lucrării:

1. Separați în componenți amestecul de etanol (temperatura de fierbere 78°C) și butanol (temperatura de fierbere 117,3°C) cu ajutorul distilării fracționate.

1.1. Colectați aparatul pentru distilarea fracționată a substanțelor lichide.

1.2. Distilați fracțiunea cu temperatura de fierbere până la 83°C (etanolul).

1.3. Distilați fracțiunea intermediară – 83–110°C.

1.4. Măsurăți volumul fracțiunilor și a rezidului (butanolului).

2. În registru de laborator descrieți procedeul distilării fracționate (distilarea contracurent sau rectificarea). Desenați schema aparatului pentru distilarea fracționată a substanțelor lichide.

### Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. *N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 13–18.*
3. *А. Я. Рево, В. В. Зеленкова. Малый практикум по органической химии, М., 1980, с. 14–21.*
4. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 195–197.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 7

**Tema:** Spectroscopia electronică și în infraroșu a compușilor organici

**Scopul:** acumularea deprinderilor în descifrarea spectrelor electronice și infraroșu pentru stabilirea structurii compușilor organici.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Construcția spectroscopului.
2. Analiza spectrală.
3. Scara undelor electromagnetice.

**Conținutul lucrării:**

Seminar: „Spectroscopia electronică și în infraroșu a compușilor organici”.

1. Spectroscopia optică. Noțiuni generale.
2. Spectroscopia electronică.
3. Spectroscopia în infraroșu.
4. Controlul însușirii temei.

### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Care este obiectul de studiu al spectroscopiei optice? În ce intervale ale lungimilor de undă se manifestă spectrele vizibile, electronice și în infraroșu?

2. Cum se calculează intensitatea absorbției în spectroscopia electronică și în infraroșu?

3. Care tranziții electronice sunt posibile în moleculă la iradierea cu lumină?

4. Dați definiția de cromofori.

5. Cum apar spectrele electronice?

6. În care cazuri se observă deplasarea batocromă și hipocromă?

7. Care este cauza apariției spectrelor în infraroșu?

8. Ce numim frecvență caracteristică? Care este condiția de bază a apariției frecvențelor caracteristice?

9. Folosind tabela frecvențelor caracteristice indicați benzile caracteristice spectrale în infraroșu ale hidrocarburilor saturate, nesaturate și aromatice, alcoolilor, cetonelor, aldehydelor, acizilor, fenolilor, aminelor.

## Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 74–81.*
3. N. A. Tiukavkina, I. Baukov, V. Rucikin. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 81–86.*
4. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 201–209.*

## Sinteza organică

**Tema: Metode de laborator de separare și purificare:  
Antrenarea cu vapori de apă**

**Scopul:** acumularea deprinderilor practice în domeniul tehnicii experimentale; cu ajutorul antrenării cu vapori de apă de separat un amestec de substanțe din care una este volatilă cu vaporii de apă.

### Conținutul lucrării:

1. Colectați aparatul pentru antrenare cu vapori de apă.
2. Separați amestecul de o- și p-nitrofenol prin antrenare cu vapori de apă. Filtrați cristalele de o-nitrofenol cu pâlnia Biuhner, uscați-le între foile de filtru și determinați temperatura de topire (45°C).
3. În registrul de laborator descrieți procedeele antrenării cu vapori de apă, desenați schema aparatului.

## Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. В. М. Альбицкая и др. *Лабораторные работы по органической химии, М., 1982, с. 34–36.*
3. *Методические рекомендации к лабораторным работам по органическому синтезу, 1980, с. 17, 18.*
4. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 197–198.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 8

**Tema:** Rezonanța magnetică nucleară și spectroscopia de masă a compușilor organici

**Scopul:** acumularea deprinderilor în descifrarea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară (RMN) și a spectrogramelor de masă pentru stabilirea compușilor organici.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Spectru de emisie și absorbție.
2. Scara undelor electromagnetice.
3. Legătura dintre lungimea de undă, frecvența și viteza propagării undelor electromagnetice.

**Conținutul lucrării:**

I. Seminarul „Rezonanța magnetică nucleară și spectroscopia de masă a compușilor organici”

- 1) Spectrele RMN. Deplasările chimice. Interacțiuni de cuplare a spinilor nucleari.
- 2) Spectroscopia de masă.

II. Controlul însușirii temei:

### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Prin ce diferă rezonanța magnetică nucleară de spectroscopia optică?
2. Cum apare semnalul rezonanței magnetice nucleare?
3. Desenați schema spectrometrului de RMN cu o construcție simplă.
4. În ce condiții se fac măsurări spectrometrice RMN?
5. Dați definiția deplasării chimice.
6. În ce valori relative pot fi prezentate deplasările chimice?
7. De ce factori depinde și după ce formulă se determină semnalul multiplu RMN?
8. Preziceți aspectul aproximativ al spectrului RMN pentru butanonă-2.

9. În ce condiții se fac măsurări în spectroscopia de masă?
10. Cum se descifrează spectrele de masă ale compușilor organici?
11. Ce probleme rezolvă RMN și spectroscopia de masă?

### Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 81–100.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 86–91.*
4. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 209–215.*

### Sinteza organică

**Tema: Metode de laborator de separare și purificare: cromatografia**

**Scopul:** acumularea deprinderilor practice în domeniul tehnicii experimentale; efectuarea separării unui amestec de coloranți cu ajutorul coloanei cromatografice, identificarea substanțelor organice prin metoda cromatografiei în straturi subțiri.

#### Conținutul lucrării.

- I. Îndepliniți experimentele conform indicației metodice.
- II. În registru de laborator descrieți procedeele și desenați aparatele cromatografiilor de absorbție în coloană și în straturi subțiri.

### Bibliografie

1. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990, p. 39–43.*
2. *Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии, Н. А. Тюкавкина, М., 1985, p. 14–17.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 9

*Tema:* Alchene, diene, alchine.

**Reacții de adiție electrofilă ( $A_E$ -reacții)**

**Scopul:** formarea deprinderilor pentru prognozarea comportării chimice a alchenelor, dienelor și alchinelor în funcție de structura electronică a atomului de carbon și a legăturilor lui chimice.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Structura electronică a legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$ .
2. Conjugarea sistemelor deschise.
3. Efectele electronice ale substituenților.
4. Nomenclatura IUPAC a alchenelor, alcadienilor, alchinelor.
5. Aciditatea și bazicitatea substanțelor organice.

**Conținutul lucrării:**

Seminarul „Reacții de adiție electrofilă la hidrocarburile aciclice nesaturate”.

a. Reacții de adiție electrofilă la alchene în funcție de structura lor electronică și spațială.

b. Reacții de halogenare și hidrohalogenare a alchenelor și alchinelor, mecanismul, orientarea spațială și importanța practică.

c. Reacția de hidratare a alchenelor, mecanismul ei, rolul catalizei acide. Regula lui Markovnikov. Hidratarea alchinelor.

*Controlul însușirii temei.*

**Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei**

1. Explicați capacitatea alchenelor, alchinelor și alcadienelor de a participa la reacțiile de adiție electrofilă ( $A_E$ ) bazându-vă pe structura lor.

2. Scrieți reacțiile de halogenare (bromurare, clorurare), hidrohalogenarea (hidroclorurarea, hidrobromurarea), hidratarea în mediul acid, reacțiile cu acid sulfuric și oxoclorat de hidrogen ( $\text{HOCl}$ ) a etilenei, propenei, 2-metilpropenei, butenei-1, butenei-2. Descrieți



mecanismele reacțiilor. Comparați capacitatea reactivă a acestor substanțe în reacțiile de adădire electrofilă. Lămuriți orientarea spațială a reacției de bromurare a alchenelor.

3. Argumentați regula lui Markovnikov luând drept exemplu reacțiile de hidratare și hidrohalogenare a propenei și 2-metilpropenei. Analizați influența efectelor electronice ale grupelor alchil la stabilitatea carbocationilor primari, secundari și terțiari. Aranjați-i în șir după micșorarea stabilității.

4. Scrieți reacțiile de halogenare, hidrohalogenare și hidrogenare a butenei-1,3. Lămuriți particularitățile lor în funcție de structura electronică a butadienei.

5. Scrieți reacțiile de oxidare cu permanganat de potasiu în mediu bazic (de hidroxilare) a etilenei și propenei. Ce importanță practică are această reacție?

6. Scrieți reacțiile de ozonare și epoxidare a etilenei, propenei, 2-metilpropenei, butenei-1 și butenei-2. Ce importanță practică au aceste reacții?

7. Scrieți reacțiile de polimerizare a etilenei, propenei, 2-metilpropenei, cloretenei, butadienei-1,3, izoprenului, cloroprenei, reacțiile de dimerizare și trimerizare a acetilenei.

8. Scrieți reacțiile de halogenare, hidrohalogenare și hidratare a acetilenei. Comparați capacitatea reactivă a alchinelor și alchenelor în reacțiile de adădire electrofilă.

9. Scrieți reacția acetilenei și propenei cu clorura de cupru (I) în soluție amoniacală. Ce importanță practică are această reacție?

10. În procesul de metabolism al organismelor vii una din etapele ciclului acizilor tricarboxilici (ciclul Krebs) acidul trans-butendi-onic (fumaric)  $HOOC-CH=CH-COOH$  se transformă în acid malic  $HOOC-CHOH-CH_2-COOH$ . Acidul malic se poate obține *in vitro* din acid fumaric prin hidratare în mediu acid. Scrieți ecuația reacției, descrieți mecanismul, lămuriți rolul catalizei acide.

11. Scrieți reacția de hidratare a acetilenei și propenei (reacția Kucerov). Ce produse se obțin în urma reacțiilor? În ce constă specificul acestor reacții?

## Lucrare de laborator

### *Experiența 1. Obținerea și proprietățile etilenei.*

În eprubeta **a** se introduc 8 picături de acid sulfuric concentrat, 4 picături de alcool etilic și câteva granule de oxid de aluminiu  $Al_2O_3$  în calitate de catalizator. La eprubeta **a** adoptați tubul de evacuare și introduceți-l în eprubeta **b** în care se află 1–2 ml apă de brom. Încălziți eprubeta **a** la flacăra becului de gaz. După decolorarea apei de brom imediat introduceți tubul de evacuare în eprubeta **b** cu 1–2 ml soluție de permanganat de potasiu. Prelungind încălzirea eprubetei **a**, atrageți atenția la decolorarea soluției de permanganat de potasiu.

Înlăturați eprubeta **b** și aprindeți etilena gazoasă la capătul tubului de evacuare. Încredințați-vă că etilena arde cu o flacără luminoasă.

Scrieți ecuațiile reacțiilor.

### *Experiența 2: Obținerea și proprietățile acetilenei*

În eprubeta **a** introduceți o granulă de carbură de calciu  $CaC_2$  și adăugați 2 picături de apă. Imediat începe eliminarea acetilenei gazoase. Atrageți atenția la mirosul caracteristic al acetilenei tehnice, condiționat de impurități toxice (fosfina  $PH_3$ ). Aprindeți acetilena la capătul tubului de evacuare. Încredințați-vă că ea arde cu flacără luminoasă și foarte fumegândă și imediat introduceți tubul de evacuare în eprubeta **b** cu 1–2 ml soluție de permanganat de potasiu. Soluția de culoare roz repede se decolorează. Același procedeu se face barbotând acetilena prin 1–2 ml apă de brom, care se decolorează treptat. La sfârșitul reacției introduceți în partea de sus a eprubetei **a** o fâșie de hârtie de filtru îmbibată cu soluție amoniacală de clorură de cupru (I). Apare o culoare roșie-cărămizie condiționată de acetilura de cupru  $Cu-C\equiv C-Cu$ .

După eliminarea acetilenei în eprubeta **a** adăugați o picătură de soluție alcoolică de fenolftaleină. Explicați apariția culorii roșii. Scrieți ecuațiile reacțiilor.

Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## **Bibliografie**

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chişinău, „Ştiinţa”, 1997, p. 120–160.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chişinău., „Ştiinţa”, 1992, p. 113–122.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 25–30.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 10

**Tema: Arene. Reacții de substituție electrofilă în hidrocarburile aromatice**

**(Reacții - S<sub>E</sub>)**

**Scopul:** aprofundarea cunoștințelor despre efectele electronice ale substituenților și argumentarea acțiunii lor la redistribuirea densității electronice în moleculele arenelor drept bază pentru prognozarea reacțiilor de substituție electrofilă, inclusiv mecanismul lor; acumularea deprinderilor de a folosi reacțiile S<sub>E</sub> în sinteza substanțelor medicamentoase.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Tipurile de hibridizare a atomului de carbon. Structura electronică a legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$ .
2. Conjugarea. Starea aromatică.
3. Efectele electronice ale substituenților.
4. Nomenclatura hidrocarburilor aromatice.

**Conținutul lucrării:**

1. Seminarul „Reacții de substituție electrofilă în hidrocarburile aromatice”.
  - a. Mecanismul reacției de substituție electrofilă.
  - b. Influența substituenților donatori și acceptori de electroni la direcția și viteza reacțiilor de substituție electrofilă în ciclul benzenic. Orientația de ordinele I și II.
  - c. Regulile de orientare în șirul naftalinei.
  - d. Orientarea acordată și neacordată.
  - e. Strategia sintezei mijloacelor medicamentoase din șirul aromatic în funcție de acțiunea orientată a substituenților.
2. Controlul însușirii temei.

**Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei:**

1. Descrieți mecanismul general al reacțiilor de substituție electrofilă. Explicați rolul catalizatorului.

2. Influența substituenților asupra reacțiilor de substituție electrofilă ( $S_E$ ). Indicați care grupe sunt orientanți de ordinul 1 și de ordinul 2.

3. Explicați acțiunea de orientare și activare-dezactivare în reacțiile de substituție electrofilă a următorilor substituenți:  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-Cl$ ,  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-CHO$ ,  $-COCH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-COOC_2H_5$ ,  $-SO_3H$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHCH_3$ .

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor:

- de nitrare a toluenului, clorbenzenului, fenolului, fenetolului (etoxibenzenului), nitrobenzenului, aldehidei benzoice;
- de bromurare a nitrobenzenului, acidului benzoic;
- de clorurare a toluenului, clorbenzenului, nitrobenzenului;
- de alchilare a toluenului conform reacției Friedel-Krafts;
- de acilare după Friedel-Krafts a toluenului, anizolului (metoxibenzenului), clorbenzenului;
- de sulfonare a toluenului.

Descrieți mecanismele reacțiilor.

5. Comparați capacitatea reactivă a toluenului, clorbenzenului, fenolului, anizolului, fenetolului, nitrobenzenului, aldehidei benzoice, acidului benzoic, anilinei cu benzenul în reacții de substituție electrofilă.

6. Indicați pozițiile de atac predominant cu electrofili în următoarele combinații: m-dibrombenzen, o-xilol (1,2-dimetilbenzen), p-nitrotoluen, p-crezol (p-metilfenol), m-nitrofenol, p-nitroanizol (p-nitrometoxibenzen), acid p-metilbenzensulfonic, acid salicilic (o-hidroxibenzoic). Scrieți reacțiile și numiți produsele.

### Probleme și exerciții:

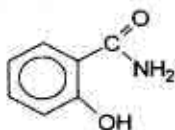
1. În calitate de produs inițial în sinteza unor substanțe medicamentoase se folosește toluenul (metilbenzenul), care poate fi obținut cu ajutorul alchilării benzenului (reacția Friedel-Krafts). Descrieți mecanismul acestei reacții.

2. În calitate de produs intermediar în sinteza fenacetinei (remediu antipiretic) se folosește p-nitrofenolul. Argumentați, din ce cauză acest compus se sintetizează în baza fenolului.

3. Acidul sulfanilic (p-sulfoanilina) este materie primă în sinteza preparatelor sulfanilamide. Explicați, din ce cauză este rațională obținerea acestui compus în baza anilinei.

4. Una din metodele de identificare cantitativă a preparatelor sulfanilamide:  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NHR}$  este bromatomeeria. La baza metodei stă reacția de substituție electrofilă, care conduce la formarea derivaților dibromsubstituți. Indicați pozițiile predominante de atac cu electrofil.

5. Autenticitatea salicilamidei (remediul antireumatic)



se dovedește prin reacția de substituție electrofilă cu apa de brom, în rezultatul căreia se formează sediment cu aspect de fulgi de dibromderivat. Indicați pozițiile predominante de atac cu electrofili în molecula salicilamidei.

## Lucrare de laborator

### Experiența 1: Proprietățile benzenului

a. Benzenul nu adăunează bromul din apa de brom.

Într-o eprubetă adăugați 3 picături de apă de brom și 3 picături de benzen. Benzenul este mai ușor decât apa și nu se dizolvă în ea. După agitarea energetică a amestecului benzenul ocupă stratul superior, pe când stratul inferior de apă de brom se decolorează.

a. *Decolorarea apei de brom nu este o urmare a reacției chimice; bromul se solvă ușor în benzen, colorând stratul superior în galben.*

b. *Benzenul nu se oxidează cu soluția de permanganat de potasiu.*

Într-o eprubetă se iau 5 picături de apă și se adaugă o picătură soluție de  $\text{KMnO}_4$  cu  $C=0,1 \text{ mol/l}$  și o picătură soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu  $C=1 \text{ mol/l}$ . La soluția violetă obținută adăugați o picătură de benzen

și agitați energic amestecul. Observați dacă dispare culoarea violetă a soluției.

### **Experiența 2. Oxidarea catenelor laterale ale omologilor benzenului**

Într-o eprubetă cu 5 picături de apă adăugați o picătură soluție de  $KMnO_4$  cu  $C=0,1 \text{ mol/l}$  și o picătură de  $H_2SO_4$  cu  $C=1 \text{ mol/l}$ . La amestecul obținut adăugați o picătură de toluen, agitați energic și încălziți la flacăra becului de gaz.

Ce schimbări au loc la încălzire?

*Independent de lungimea catenei laterale în ciclul benzenic, oxidarea ei conduce la formarea grupei hidroxile. Această reacție poate servi la identificarea catenelor laterale în hidrocarburile aromatice.*

### **Experiența 3. Bromurarea catalitică a hidrocarburilor aromatice**

În două eprubete uscate înzestrate cu refrigerente aeriene se iau respectiv câte 10 picături de benzen și toluen și se adaugă în ambele eprubete câte 10 picături soluție de brom în  $CCl_4$ . Apoi în ambele eprubete se introduce câte jumătate de lopățiță de pilitură de fier și ambele eprubete se încălzesc la baia de apă. Astfel, are loc substituția hidrogenului cu brom și eliminarea bromurii de hidrogen, care se identifică cu hârtia de turnesol.

Scrieți schemele reacțiilor de bromurare a benzenului și toluenului ținând cont de regulile de substituție în inelul benzenic.

### **Experiența 4. Sulfonarea hidrocarburilor aromatice**

În două eprubete uscate înzestrate cu refrigerente aeriene se iau respectiv câte 3 picături de benzen și toluen. Apoi în fiecare eprubetă se adaugă câte 20 picături de acid sulfuric concentrat. Ambele eprubete se încălzesc la baia de apă ( $60-70^\circ C$ ), agitând energic soluțiile. Hidrocarburile formează cu acidul sulfuric emulsii și treptat se solvă. Eprubetele se răcesc și în fiecare din ele se toarnă 2-3 ml apă. Absența stratului superior de hidrocarbură confirmă formarea acizilor sulfonici bine solubili în apă. Scrieți schemele reacțiilor de

sulfonare a benzenului și toluenului ținând cont de regulile de substituție în inelul benzenic.

2. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 161–191.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 122–136.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 103–109.*

## Sinteza organică

**Tema: Tehnica lucrului experimental**

**Scopul:** însușirea metodelor principale experimentale la sinteza compușilor organici (comportarea cu tuburile de sticlă, închiderea fiolelor prin sudare la flacără, găurirea dopurilor).

**Conținutul lucrării:**

1. Îndoți tuburile de sticlă ușor fuzibile, sub diferite unghiuri, sudați capetele lor.
2. Trageți capilarele din tuburi de sticlă ușor fuzibile, tăieți capilarele cu lungimea de 3–4 cm și sudați-le la un capăt.
3. Pregătiți o fiolă cu substanță medicamentoasă (propusă de lector) și închide-ți-o prin sudare la flacără.
4. Găuriți dopuri cu diferite dimensiuni folosind aparatul de găurire a dopurilor.
5. În registru de laborator descrieți pe scurt procedeele îndeplinite, regulile de utilizare a utilajului din sticlă.

## Bibliografie

1. *Tehnica de lucru, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*



## Lucrarea practică și de laborator nr. 11

**Tema:** Derivații halogenați ai hidrocarburilor.

**Reacțiile de substituție nucleofilă și de eliminare**

**Scopul:** formarea cunoștințelor despre capacitatea reactivă a derivaților halogenați ai hidrocarburilor în reacțiile de substituție nucleofilă și de eliminare, despre folosirea lor în sinteza organică.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Nomenclatura derivaților halogenați ai hidrocarburilor.
2. Clasificarea reacțiilor după mecanismul lor. Tipurile de reacțiuni.
3. Efectele electronice ale substituenților.
4. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.
5. Enantiomeria. Racemații.

**Conținutul lucrării**

Seminarul „Reacțiile de substituție nucleofilă și de eliminare în șirul derivaților halogenați ai hidrocarburilor drept bază pentru sinteza altor clase de compuși organici”.

1. Polaritatea legăturii carbon-halogen; efectele electronice ale halogenilor. Stabilitatea anionului substituit.
2. Mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă ( $S_N2$  și  $S_N1$ ).
3. Mecanismele reacțiilor de eliminare ( $E_1$  și  $E_2$ ). Regula lui Zaitsev.
4. Rezultatul stereochimic al reacției ( $S_N2$  și  $S_N1$ ) de hidroliză a derivaților halogenați optic activi.
5. Deosebirea mobilității atomului de halogen legat cu ciclul benzenic și situat în catena laterală (clorbenzenul și clorura de benzil).

**Întrebări pentru controlul însușirii temei**

1. Explicați termenul „polaritatea legăturii”. Cum influențează aceasta asupra capacității reactive a derivaților halogenați ai hidrocarburilor? Prin ce se explică tendința halogenoderivaților de a

participa în reacțiile de substituție nucleofilă și eliminare. Prezentați mecanismul general.

2. Descrieți mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă ( $S_N1$  și  $S_N2$ ) din punct de vedere electronic și al factorilor spațiali. Explicați deosebirea mersului reacțiilor de substituție nucleofilă ( $S_N1$  și  $S_N2$ ) pentru derivații halogenați cu radicali diferiți în reacțiile de hidroliză (clorura de etil, 2-brom-2-metilpropan).

3. Argumentați apariția centrului acid CH în halogenoalcani. Care reacții sunt condiționate de prezența lui (folosiți drept exemple dehidrobromurarea 2-brom-3-metilbutanului și 1-brom-2-metilpropanului)? Ce produse se obțin, dacă reacția are loc după regula lui Zaitsev?

4. Demonstrați întrebuințarea vastă a reacțiilor de substituție nucleofilă pentru sinteza din halogenoalcani a diferitor clase de compuși organici (alcoolor, aldehydelor, acizilor, eterilor și esterilor, tioalcoolor, tioeterilor, nitrililor, aminelor). Explicați particularitățile reacțiilor de hidroliză a derivaților di- și trihalogenați germinali.

5. Scrieți reacțiile de obținere a clorurii de vinil din etilenă și acetilenă. Argumentați starea inertă a atomului de clor, legat cu atomul de carbon  $sp^2$  hibridizat (cloruri de vinil, clorbenzenul). Care substituenți incluși în ciclul benzenic măresc mobilitatea halogenilor în halogenurile de aril?

6. Scrieți schemele sintezei clorurilor de alil și benzil. Prin ce se explică mobilitatea sporită a atomului de halogen în aceste combinații. De ce este condiționată stabilitatea mărită a cationilor alil și benzil?

7. Care este rezultatul stereochemic al reacțiilor de substituție nucleofilă pentru derivații halogenați optic activi (mecanismele bi- și monomoleculare). Formulați regulile Ingold  $S_N1$  și  $S_N2$ .

8. Scrieți schemele reacțiilor de hidroliză (folosiți formulele de proiecție Fisher) a următoarelor combinații optic active: D-2-brombutan; 2-clorpentan; 3-clor-2,3-dimetilpentan. Explicați cauza dispariției activității optice la produsul de hidroliză a D-3-brommetilpentan.

9. Scrieți schema reacției de oxidare a cloroformului, care are loc la păstrarea lui îndelungată.

10. Caracterizați reacțiile  $S_N$  în arilhalogenuri (de eliminare-adăție și adăție-eliminare).

### Probleme și exerciții:

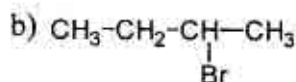
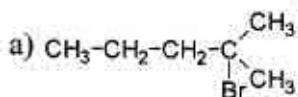
1. Ce produse se obțin la interacțiunea soluției apoase de KOH și soluției alcoolice concentrate de KOH cu bromură de propil? Scrieți schemele reacțiilor și indicați mecanismul.

2. Din clorură de etil obțineți alcool și etilenă. Ce reagenți se folosesc în ambele cazuri? Descrieți mecanismele reacțiilor.

3. Ce alchenă se obține la interacțiunea soluției apoase de bază cu 2-brombutan? După ce regulă are loc eliminarea protonului?

4. Remediul narcotic trilon (1,1,2-tricloretilenă) se obține la interacțiunea soluției alcoolice de bază cu tetraclorețanul (1,1,2,2-tetraclorețanul). Descrieți mecanismul reacției.

5. Care va fi structura alchenei, care se formează în calitate de produs principal la prelucrarea cu soluție de KOH în etanol a următorilor derivați halogenați:



### Lucrare de laborator

#### *Experiența 1: Obținerea clorurii de etil din alcool etilic.*

Într-o eprubetă luați câteva cristale de NaCl, adăugați 3–4 picături alcool etilic, 3–4 picături  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat și încălziți atent la flacăra becului de gaz. Apoi apropiați capătul celălalt al eprubetei la flacăra becului de gaz. Clorura de etil formată se aprinde la flacăra formând un cerculeț de culoare verde (reacție caracteristică pentru halogenoderivații inferiori).

Scrieți ecuația reacției și descrieți mecanismul.

**Experiența 2: Obținerea cloroformului din cloralhidrat.**

Într-o eprubetă se introduc 3–4 cristale de cloralhidrat. Apoi se adaugă 6–8 picături soluție de NaOH cu  $C=2$  mol/l și se încălzește atent. Imediat începe eliminarea cloroformului ( $t_f = 62^\circ\text{C}$ ). (Atrageți atenție la mirosul dulceag, comparându-l cu mirosul cloroformului standard).

Scrieți ecuația reacției.

**Experiența 3. Determinarea calității cloroformului.**

Esența metodei de determinare a calității cloroformului constă în efectuarea reacțiilor de identificare a produselor de descompunere a cloroformului sub acțiunea luminii în prezența oxigenului din aer. Produsele oxidării finale sunt: HCl,  $\text{CO}_2$  și  $\text{Cl}_2$ .

a. Identificarea clorurii de hidrogen. Într-o eprubetă se introduc 2–3 picături de cloroform destinat pentru cercetare, 3 picături de apă distilată și 1–2 picături de soluție  $\text{AgNO}_3$ , 5%. Se agită conținutul eprubetei, ce observați? Apariția unui precipitat alb demonstrează prezența ionilor de  $\text{Cl}^-$ .

b. Identificarea clorului. Într-o eprubetă se introduc 3–4 picături de cloroform destinat cercetării, 5 picături de apă distilată și o picătură soluție iodură de potasiu 5%. Se agită conținutul eprubetei și se duc observații. În prezența clorului stratul de cloroform se colorează în roz. Dacă este necesar, se adaugă o picătură soluție de amidon.

Scrieți ecuațiile reacțiilor de oxidare a cloroformului, de identificare a HCl și  $\text{Cl}_2$ .

Efectuați aceeași experiență cu cloroformul pur.

**Experiența 4: Obținerea iodoformului din alcool etilic**

Într-o eprubetă se ia o picătură de alcool etilic, 3 picături de soluție  $\text{I}_2$  în KI și la agitare se adaugă 2 picături de soluție NaOH cu  $C=0,2$  mol/l. Soluția practic se decolorează, iar la încălzire ușoară apare turbureală galbenă de iodoform cu miros caracteristic.

Scrieți reacția iodoformică caracteristică pentru etanol.

**Experiența 5: Proprietățile halogenului legat de ciclul benzenic și catena laterală**

În 2 eprubete luați respectiv câte o picătură de clorbenzen și o picătură de clorură de benzil. Adăugați în fiecare eprubetă câte 5 picături de apă distilată, încălziți până la fierbere și apoi adăugați câte o picătură de soluție  $\text{AgNO}_3$  cu  $C=0,2 \text{ mol/l}$ .

*Sedimentul  $\text{AgCl}$  apare numai în eprubeta cu clorură de benzil, deoarece are loc hidroliza ei cu formarea alcoolului benzilic și  $\text{HCl}$ !*

Scrieți ecuația reacției.

Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

### Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 210–230.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău., „Știința”, 1992, p. 122–136.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 12

**Tema:** Capacitatea reactivă a alcoolilor, fenolilor, eterilor și analogilor lor cu sulf

**Scopul:** formarea deprinderilor de prognozare a capacității reactive a alcoolilor, fenolilor, eterilor și analogilor lor cu sulf în funcție de structura lor și identificarea grupelor funcționale.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Nomenclatura IUPAC a alcoolilor, fenolilor, tiolilor, eterilor și sulfurilor.
2. Efectele electronice ale substituenților.
3. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.

**Conținutul lucrării:**

Seminarul „Capacitatea reactivă a alcoolilor, fenolilor și tiolilor”.

1. Aciditatea și bazicitatea alcoolilor, fenolilor și tiolilor.
2. Caracterizarea comparativă a capacității reactive a grupei hidroxile din moleculele alcoolilor și fenolilor.
3. Capacitatea reactivă a tiolilor.

### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Scrieți formulele de structură și dați numele izomerilor posibili pentru alcoolii cu componența  $C_5H_{11}OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $C_4H_8(OH)_2$ .
2. Comparați aciditatea etanolului și etantiolului. Scrieți reacțiile, care demonstrează aciditatea diferită a acestor combinații.
3. Ținând cont de efectul inductiv al substituenților, aranjați în șir conform reducerii acidității următoarele combinații: propanol-1, 2-clorpropanol-1, 2-metilpropanol-1, 1-iodpropanol-1.
4. Aranjați în șir conform cu mărimea acidității următoarele combinații: p-nitrofenol, fenol, p-metoxifenol, acid picric.
5. Aranjați etanolul, pentanolul-2 și 2-metilbutanolul-2 în șir conform măririi gradului de deshidratare intramoleculară sub acțiunea acizilor și lămuriți rezultatul obținut.

6. Descrieți proprietățile chimice ale alcoolilor. Scrieți mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă a grupei hidroxil, deshidratare inter- și intramoleculară.

7. Descrieți proprietățile chimice ale fenolului. Scrieți mecanismele reacțiilor de carboxilare a fenolatului de sodiu prin formarea de complecși  $\pi$  și  $\sigma$ , schema formării rășinilor fenol-formaldehidice.

8. Comparați atitudinea la oxidare a alcoolilor și tiolilor. Scrieți schemele reacțiilor. Înfăptuiți oxidarea tiolului în condiții blânde și aspre.

9. Scrieți schema completă a oxidării în etape a etilenglicolului. Dați numele produselor intermediare ale reacției.

10. Care sunt reacțiile de culoare la fenoli? Indicați, care din substanțele enumerate reacționează cu  $\text{FeCl}_3$ : alcoolul benzilic, hidrocchinona, anizolul, pirogalolul, etilenglicolul, pirocatechina.

11. Cu ajutorul căror reacții se pot deosebi etanolul și glicerina? Scrieți schema reacțiilor de identificare a etanolului prin transformare în iodoform.

12. Scrieți mecanismele reacțiilor de deshidratare a pinaconului și a glicerinei. Numiți produsele obținute.

13. Descrieți proprietățile chimice ale fenolilor polihidroxilici. Care din ei participă mai ușor în reacțiile de substituție electrofilă?

14. Lămuriți regula lui Eltekov luând drept exemplu alcoolul vinilic. Cum se obține vinilacetatul, polivinilacetatul (PVA), alcoolul polivinilic?

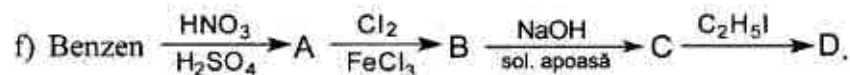
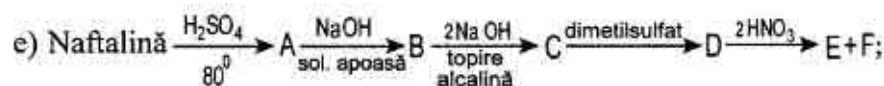
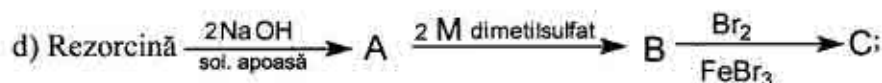
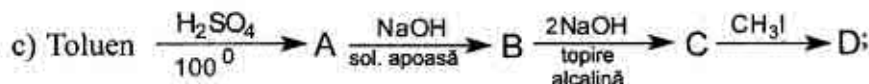
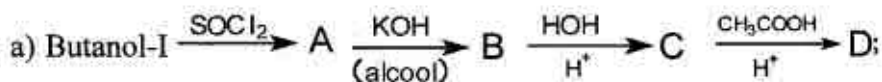
15. Din naftalină sintetizați  $\beta$ -naftilacetat, 1-nitro-2-naftol, 1-clor-2-metoxinaftalină, 1-etoxinaftalină.

16. Din benzen sintetizați acid picric; fenetol; benzilacetat; 1,2-dimetoxibenzen.

17. Scrieți formulele de structură ale izomerilor eterului metilpropilic, izomerilor butandiolici. Numiți-i.

18. Descrieți proprietățile chimice ale eterului dietilic, etantiolului, sulfurii de dietil.

19. Îndepliniți schemele următoarelor transformări:



Numiți compușii A, B, C, D, E, F.

#### 4. Lucrare de laborator

*Experiența 1: Oxidarea alcoolului etilic cu amestec cromic.*

Introduceți într-o eprubetă 2 picături de alcool etilic, o picătură de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și 2 picături de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  de 0,5N. Soluția oranj obținută o încălziți la flacăra becului de gaz până la începutul schimbării culorii. De obicei, peste câteva secunde culoarea soluției devine albastră-verzuie. În același timp se simte un miros caracteristic de aldehydă acetică, miros de mere coapte. Cu ajutorul pipetei introduceți o picătură de soluție obținută într-o eprubetă în care preventiv se află 3 picături soluție de acid fuxinsulfuros. Scrieți ecuația reacției de oxidare a alcoolului etilic cu amestecul cromic. Reacția este utilizată pentru identificarea alcoolului etilic (după mirosul aldehydei).



### *Experiența 2: Obținerea izoamilacetatului*

Într-o eprubetă uscată introduceți câteva cristale de acetat de sodiu anhidru și 3 picături de alcool izoamilic  $C_5H_{11}OH$ . Apoi adăugați 2 picături de acid sulfuric concentrat și, agitând permanent eprubeta, încălziți atent amestecul dat. Peste 1–2 minute lichidul se întuneacă și apare un miros caracteristic de ester izoamilic al acidului acetic – miros de esență de pere.

Scrieți ecuația reacției de obținere a izoamilacetatului.

Dacă avem insuficiență de acid acetic și exces de acid sulfuric, se poate obține o hidrocarbură nesaturată – amilen, cu miros neplăcut. Scrieți ecuația reacției de obținere a amilenului.

Ca să ne eliberăm de amestecuri străine care maschează mirosul eterului, adăugați în eprubetă 10 picături de apă distilată, agitați conținutul eprubetei și turnați-l într-un pahar cu apă distilată. Totul se dizolvă în afară de ester, care se așează la suprafața apei. Astfel mirosul se determină mai bine.

Vaporii de izoamilacetat sunt dăunători și conduc la iritarea căilor respiratorii!

### *Experiența 3: Reacția glicerinei cu hidroxid de cupru (II) în mediu bazic*

Într-o eprubetă introduceți 3 picături de  $CuSO_4$  0,2N, 3 picături  $NaOH$  2M și agitați. Apare un precipitat albastru de hidroxid de cupru (II), care la încălzire până la fierbere în mediu bazic se descompune. Aceasta se observă datorită apariției precipitatului negru de oxid de cupru (II).

Repetăți experiența, dar înainte de fierberea hidroxidului de cupru (II), adăugați în eprubetă o picătură de glicerină. Ce se întâmplă cu precipitatul la agitare? Cum se schimbă culoarea soluției? Încălziți până la fierbere soluția obținută și vă veți convinge că soluția de glicerat de cupru la fierbere nu se descompune. De ce? Scrieți ecuațiile reacțiilor.

➤ *Soluția bazică de glicerat de cupru (II) cu denumirea de reactiv Gaines se folosește în laboratoarele clinice pentru descoperirea glucozei în sânge!*

#### *Experiența 4. Determinarea calității eterului dietilic*

Eterul dietilic pentru narcoză (anestezie) la păstrare sub influența luminii și a oxigenului din aer se oxidează, formând peroxizi și alte produse de oxidare (acetaldehidă).

a) Identificarea peroxizilor:

Într-o eprubetă se introduc 4–5 picături de eter dietilic de cercetat, 2–3 picături de soluție de iodură de potasiu de 10% și o picătură de acid clorhidric. În prezența peroxidului stratul de eter se colorează în galben, deoarece se elimină iodul liber. Dacă culoarea galbenă nu se evidențiază, se adaugă 1–2 picături de soluție de amidon și se observă apariția culorii albastre-închise.

b) Identificarea aldehidei acetice:

Într-o eprubetă se introduc 3–4 picături de eter pentru cercetare și 2–3 picături de acid fuxinsulfuros. Conținutul eprubetei se agită și treptat apare o culoare roz, care trece în violetă.

Scrieți schema oxidării eterului dietilic. Ce concluzii se pot face despre calitatea eterului dietilic luat în reacție?

#### *Experiența 5. Dehidratarea alcoolului etilic.*

Într-o eprubetă uscată se iau 8 picături de acid sulfuric concentrat, 4 picături de etanol și câteva cristale de oxid de aluminiu. La eprubetă se conectează un tub de evacuare a gazelor al cărui capăt se introduce până la fund într-o eprubetă cu 6 picături de apă de brom. Apoi eprubeta cu amestecul reactant se încălzește la flacăra becului de gaz. Gazele ce se elimină barbotează apa de brom. Se observă decolorarea ei. Apoi gazul ce se elimină se trece prin soluția de permanganat de potasiu și se observă decolorarea ei. După înlăturarea eprubetei cu  $\text{KMnO}_4$ , se apropie capătul tubului de flacăra și se observă aprinderea gazului ce se elimină.

Scrieți schema reacției de dehidratare a alcoolului etilic și descrieți mecanismul ei.

#### *Experiența 6. Solubilitatea fenolului în apă.*

Într-o eprubetă luați o picătură de fenol lichid, adăugați o picătură de apă și agitați energic. Se obține un lichid tulbure – emulsia

fenolului. Așa, o emulsie la păstrare formează două straturi: I – soluția de apă în fenol sau fenolul lichid, II – soluția de fenol în apă sau apa carbolică.

În continuare picurați apă agitând eprubeta până la obținerea soluției incolore de fenol în apă. Atrageți atenție la mirosul caracteristic al fenolului.

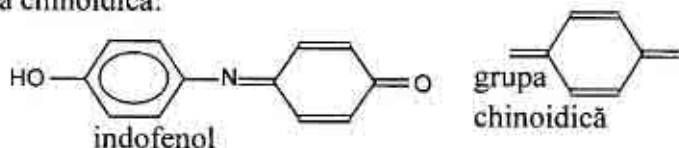
Păstrați apa carbolică obținută pentru următoarele încercări.

### *Experiența 7. Obținerea fenolatului de sodiu și descompunerea acidă a lui.*

Într-o eprubetă uscată se introduc câteva cristale de fenol, 3 picături de apă și se agită amestecul obținut. La emulsia tulburată de fenol în apă obținută se adaugă câteva picături de soluție de 10% de hidroxid de sodiu până ce soluția devine străvezie. Apoi soluția obținută se acidulează cu câteva picături de acid clorhidric de 10% până ce devine tulbure. De ce? Scrieți ecuațiile reacțiilor și concluzia din această experiență. Comparați aciditatea fenolului cu cea a etanolului.

### *Experiența 8. Reacțiile de culoare a grupei fenolice.*

Reacțiile de culoare a fenolului sunt condiționate de formarea colorantului indofenol cu culoarea albastră, care conține grupa cromoforă chinoidică:



Într-o eprubetă luați 3 picături de apă carbolică și adăugați o picătură soluție de  $\text{FeCl}_3$  cu  $C = 0,1$  moli/l. Apariția culorii violete confirmă prezența fenolului.

O reacție mai sensibilă a fenolului este încercarea indofenolică. Într-o eprubetă luați o picătură de apă carbolică, 3 picături de soluție de amoniac cu  $C = 2$  moli/l și 3 picături de soluție saturată de apă de brom. Peste câteva secunde apare colorația albastră, care treptat devine mai pronunțată din cauza formării colorantului indofenol.

### *Experiența 9. Formarea tribromfenolului.*

În condiții obișnuite benzenul nu interacționează cu apa de brom. Comparativ cu benzenul capacitatea reactivă a fenolului este cu mult mai pronunțată. Grupa hidroxilă fenolică, posedând efect, mărește densitatea electronică a ciclului benzenic în pozițiile orto și para. Una din reacțiile de substituție electrofilă a fenolului este reacția de bromurare:

Într-o eprubetă luați 3 picături de apă de brom și adăugați o picătură apă carbolică. Ce se observă? Se păstrează oare culoarea apei de brom? Fixați observațiile în jurnalul de laborator și scrieți ecuația reacției.

2. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

### **Bibliografie**

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 231–280.*
2. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 137–153.*
3. *Conspectul prelegerilor.*

## Lucrarea de control nr. 2

**Tema:** Hidrocarburile, derivații lor halogenați, hidroxicili și omologii lor cu sulf

### Întrebări de totalizare:

1. Argumentați capacitatea reactivă a alchelor în reacțiile de adăuție electrofilă ( $A_E$ ). Descrieți mecanismele reacțiilor:

- ❖ *de bromurare:* a etenei, butenei-1, ciclopentenei. Lămuriți structura ionului de brominiu și stereochemia reacției.
- ❖ *de hidrobromurare, hidroclorurare:* a etenei, propenei, butenei-1. Formulați regula lui Markovnikov și explicați-o în baza concepțiilor contemporane electronice (factorii dinamici și static).
- ❖ *de hidratare;* a propenei, 2-metilpropenei, butenei-1. Argumentați necesitatea catalizei acide.

Comparați capacitatea reactivă în reacțiile  $A_E$  a propenei, 2 - metilpropenei, butenei-1 cu etilena.

2. Scrieți reacțiile de identificare calitativă a legăturii duble.

3. Scrieți reacția de obținere a butadienei-1,3 după metoda lui Lebedev, descrieți polimerizarea ei, reacția cu bromul. După ce mecanism decurge ultima reacție și care este pricina particularității ei?

4. Scrieți formula de structură a cauciucului natural și lămuriți structura lui stereoregulată.

5. Scrieți formula de structură a cauciucului cloroprenic.

6. Lămuriți apariția centrului CH-acid la alchine. Scrieți schema reacției, care demonstrează CH - aciditatea etenei.

7. Scrieți și explicați reacțiile de adăuție la alchine (hidratarea, vinilarea alcoolilor, fenolilor, aminelor și acizilor carboxilici), oligomerizarea și polimerizarea alchinelor.

8. Scrieți reacțiile de identificare calitativă a legăturii multiple în acetilenă și reacția ei calitativă specifică.

9. Scrieți formulele de structură ale izomerilor alchinelor cu componența  $C_4H_6$ , numiți-i și scrieți reacția de hidratare a lor (reacția Kucerov).

10. Determinați structura și numiți combinația cu componența  $C_5H_8$ , dacă se cunoaște că ea reacționează cu soluția amoniacală de  $CuCl$  (sediment de culoare roșie), cu  $HI$  formează 2,2-diodopentan, iar la polimerizarea ciclică se transformă în 1,3,5-tripropilbenzen. Scrieți schemele acestor reacții.

11. Argumentați capacitatea arenelor de a participa în reacții de substituție electrofilă ( $S_E$ ). Descrieți mecanismele reacțiilor:

- *de alchilare*: a benzenului, toluenului, naftalinei (reacția Friedel-Crafts);
- *de bromurare*: a acidului benzoic, 2-metilnaftalinei;
- *de clorurare*: a clorbenzenului;
- *de nitrare*: a aldehidei benzoice, fenolului, naftalinei,  $\alpha$ -nftolului.

12. Explicați influența grupelor hidroxil, carboxil, clorului la direcția și viteza reacțiilor  $S_E$  în ciclul benzenic (factorii static și dinamic).

13. Comparați capacitatea reactivă în reacțiile  $S_E$  (bromurarea) a acidului benzoic, nitrobenzenului, toluenului, etilbenzenului, etilfenilcietonei cu benzenul. Scrieți reacțiile și numiți produsele.

14. Lămuriți pricina capacității reactive ridicate în reacțiile  $S_E$  a atomilor de carbon  $\alpha$  din molecula naftalinei.

15. Demonstrați influența substituenților donatori și acceptori de electroni la direcția reacțiilor  $S_E$  în naftalină (regulile de orientare).

16. Scrieți reacțiile de halogenare (bromurare, clorurare) a toluenului în catena laterală, în ciclul benzenic. Indicați condițiile și mecanismele reacțiilor.

17. Cu ajutorul căror reacții calitative se pot deosebi: butanul, butena-1 și butina-1; propena și propina; butina-1 și butina-2.

18. Caracterizați comportarea la oxidare a hidrocarburilor:

- alcanilor, alchenelor, alchinelor, arenelor;
- benzenului, naftalinei, antracenului;
- benzenului și omologilor lui.

19. Explicați, din ce cauză halogenoalcanii intră ușor în reacția de substituție nucleofilă ( $S_N$ ), iar alcoolii – numai în prezența catalizatorului acid. Care este rolul catalitic al acidului?

20. Obțineți cloruri de vinil și alil. Lămuriți cauza capacității reactive diferite a lor în reacțiile de substituție nucleofilă. Descrieți mecanismul hidrolizei clorurii de alil.

21. Obțineți clorbenzen, clorură de benzil și comparați mobilitatea halogenului legat cu ciclul benzenic și situat în catena laterală. Descrieți substituția nucleofilă a halogenului în ciclul benzenic (reacții de eliminare-adiție și adiție-eliminare).

22. Comparați activitatea metanolului, propanolului-2 și 2-metilpropanolului-2 în reacția de dehidratare și cu sodiul metalic. Argumentați rezultatul și scrieți reacțiile.

23. Formulați regula lui Eltecov și lămuriți pricina instabilității alcoolului vinilic.

24. Din toluenă obțineți alcool benzilic. Scrieți reacția alcoolului benzilic cu HBr și descrieți mecanismul ei.

25. Din aldehydă acetică obțineți etanol. Scrieți reacția de deshidratare intramoleculară a lui și descrieți mecanismul ei.

26. Din 1-brompentan obțineți pentanol-2. Descrieți mecanismul reacției.

27. Din etanol sintetizați etilenglicol. Cum se pot deosebi acești alcooli?

28. Cu ajutorul căror reacții se pot deosebi etanolul și glicerina? Scrieți reacțiile respective.

29. Din benzen sintetizați p-nitrofenol; 2-nitro-1,4-dimetoxibenzen; 4-nitrorezorcină. Argumentați influența grupei hidroxile asupra capacității reactive a ciclului benzenic. Scrieți reacțiile de bromurare și nitrare a fenolului. Descrieți mecanismul reacției.

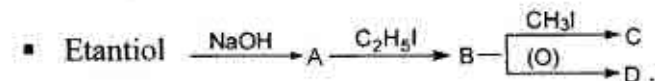
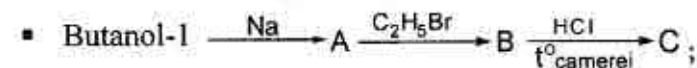
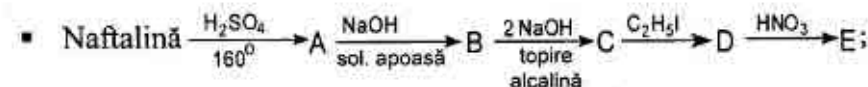
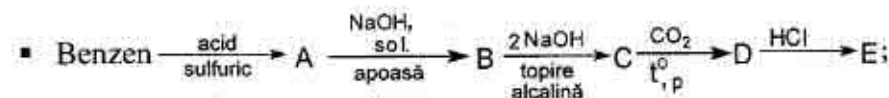
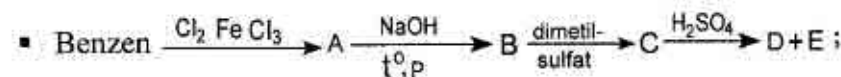
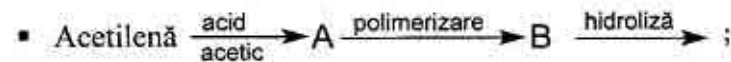
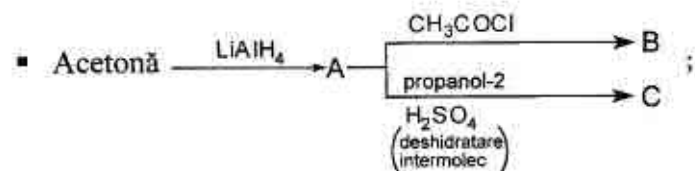
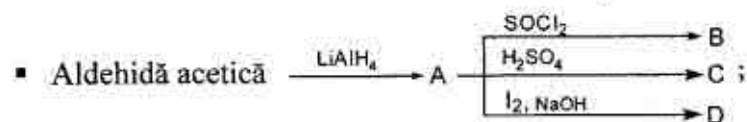
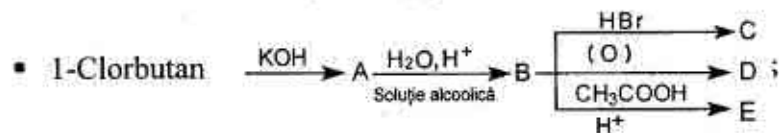
31. Comparați bazicitatea și proprietățile nucleofile ale fenolului și etanolului. Scrieți reacțiile, ce demonstrează deosebirea lor. Care sunt reacțiile calitative de identificare a fenolilor?

32. Obțineți etantiol și sulfură de dietil. Scrieți reacțiile de oxidare a lor în condiții blânde și aspre.

33. Comparați proprietățile acide și bazice ale alcoolilor și tiolilor. Scrieți reacțiile corespunzătoare.

34. Comparați atitudinea la oxidanți a tiolilor și alcoolilor. Scrieți reacțiile de oxidare.

35. Folosind cunoștințele capacității reactive a derivaților halogenati, alcoolilor, fenolilor, tiolilor, eterilor, sulfurilor, efectuați următoarele transformări și numiți produsele reacțiilor:





## Lucrarea practică și de laborator nr.13

**Tema: Compușii carbonilici. Reacțiile de adiție nucleofilă ( $A_N$ )**

**Scopul:** studierea principalelor transformări chimice ale aldehydelor și cetonelor, care au importanță în sistemele biologice, în sinteza și analiza medicamentelor; acumularea deprinderilor de a efectua reacții calitative și specifice cu reprezentanții mai importanți ai aldehydelor și cetonelor.

### **Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Nomenclatura aldehydelor și cetonelor.
2. Structura electronică și spațială a carbocationului și carbanionului.
3. Reagenți nucleofili.
4. Efectele electronice ale substituenților.
5. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.

### **Conținutul lucrării:**

1. Seminarul: „Capacitatea reactivă a combinațiilor carbonilice”.
  - 1) Structura electronică a oxo-grupeii, caracteristicile ei principale.
  - 2) Reacțiile de adiție nucleofilă, mecanismul lor.
  - 3) Reacțiile de adiție-eliminare.
  - 4) Reacțiile de dismutație (Kanițaro).
  - 5) Reacțiile de condensare aldolică și crotonică.
  - 6) Influența oxo-grupeii asupra radicalului de hidrocarbură. Reacțiile haloformice.
  - 7) Reacțiile de oxidare și reducere ale aldehydelor, cetonelor și chinonelor.
2. Controlul însușirii temei.

### **Întrebări pentru controlul însușirii temei**

1. Scrieți formulele de structură ale următoarelor combinații: aldehydă izovalerianică, aldehydă trimetilacetică, diizopropilcetonă, meta-nitrobenzaldehydă, fenilbenzilcetonă, para-aminoacetofenonă, o-nitrodifenilcetonă.

2. Comparați structura electronică a grupei carbonil și legăturii duble C=C. Reprezentați schema structurii cetonei cu legatura  $\pi$  polarizată.

3. Comparați capacitatea reactivă a următoarelor combinații carbonilice: aldehydă tribromacetică, formaldehydă, benzaldehydă, dimetilcetonă, aldehydă acetică.

4. Scrieți mecanismele reacțiilor de adiție nucleofilă la formaldehydă și benzaldehydă a substanțelor: HCN,  $H_2O$ ,  $CH_3OH(H^+)$ ,  $2CH_3OH(H^+)$ ,  $NaHSO_3$ ; la acetonă și metilfenilcetonă - HCN,  $NaHSO_3$ .

5. Scrieți mecanismele reacțiilor de ediție - eliminare: interacțiunea aldehydei acetice cu amoniacul; formarea hidrazonei acetonei, fenilhidrazonei aldehydei propionice, semicarbazonei formaldehydei, oximei benzaldehydei.

6. Descrieți mecanismul reacției de dismutație (Kanižarro). Pentru care aldehyde este caracteristică această reacție?

7. Descrieți influența oxo-grupei asupra radicalului de hidrocarbură, reacțiile haloformice. Cum influențează oxo-grupa asupra reacțiilor de substituție electrofilă în ciclul aromatic?

8. Ce aldehydă acetică sau benzoică participă în reacția de condensare aldolică? Ce particularități structurale condiționează reacțiile de acest tip? Scrieți ecuațiile reacțiilor, care decurg în mediu bazic pentru aldehydele acetică și benzoică.

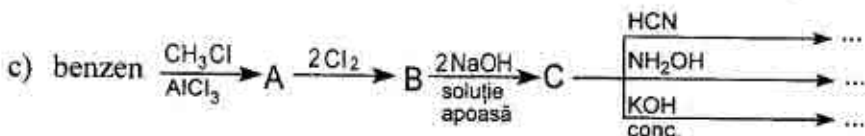
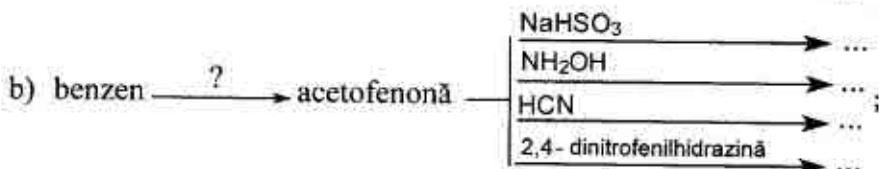
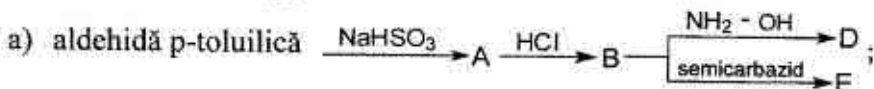
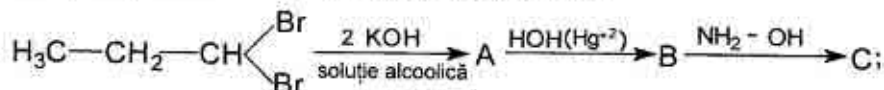
9. Scrieți mecanismele reacțiilor de condensare aldolică și crotonică a alidelor acetică și propionică, butirică și izobutirică.

10. Scrieți reacția intramoleculară pentru 5-hidroxi-pental în mediu acid. După ce mecanism decurge această reacție?

11. Scrieți reacțiile de oxidare ale alidelor șirului alifatic (cu soluție amoniacală a oxidului de argint, cu hidroxid de cupru (II) în mediu bazic). Cum se oxidează cetonele conform regulii lui Popov?

12. Scrieți reacția de polimerizare a formaldehydei în soluție apoasă și de polimerizare a aldehydei acetice în mediu acid. Numiți procesele reacțiilor.

13. Folosind cunoștințele capacității reactive a oxocombinațiilor, îndepliniți schemele următoarelor transformări:



Numiți produsele reacțiilor.

### Lucrare de laborator

#### Experiența 1. Reacția TOLLENS

Într-o eprubetă bine spălată introduceți câte 3 picături soluție de azotat de argint de 2% și soluție de hidroxid de natriu de 5%. La precipitatul format adăugați câte o picătură soluție de amoniac de 10% până se va dizolva complet și se va obține o soluție străvezie. Apoi adăugați 2-3 picături soluție de formalină diluată. Imediat apare un precipitat negru, care la o încălzire lentă poate să se depună pe pereții eprubetei sub formă de un strat lucios „oglinda de argint”, care depinde de gradul de curățenie a eprubetei și de concentrația aldehidei. Soluții mai diluate dau oglinzi mai frumoase.

*Experiența 2. Oxidarea formaldehidei cu hidroxidul de cupru (II) în soluție alcalină.*

Într-o eprubetă se introduc 5 picături soluție de hidroxid de natriu de 10%, 5 picături de apă distilată și 2 picături soluție de sulfat de cupru (II) de 2%. Se formează un precipitat albastru peste care se adaugă 3 picături de formalină de 40% și se încălzește la fierbere.

Se obține în final un precipitat roșu caracteristic de oxid de cupru (I).

*Experiența 3. Reacția de oxido-reducere a aldehidelor. Reacția Canizzaro-Tișcenko*

Într-o eprubetă se iau 3–4 picături de formalină de 40% la care se adaugă 1 picătură de indicator metil-roșu (soluție de 0,2%). Se observă apariția unei colorații roșii indicând mediul acid.

*Experiența 4. Obținerea bazelor Schiff*

Într-o eprubetă se amestecă 0,5 ml benzaldehidă și 0,5 ml anilină și se încălzește câteva minute. După răcire se adaugă câteva picături de alcool și se freacă pereții eprubetei cu o baghetă de sticlă. Prin răcire se precipită baza Schiff.

*Experiența 5. Formarea oximelor.*

Într-o eprubetă se ia câte 1 lopățică de clorhidrat de hidroxilamină și de sodă anhidră și se dizolvă în 10–15 picături de apă. După degajarea oxidului de carbon (IV) și răcirea eprubetei prin agitare energetică se adaugă 15 picături de cetonă. Amestecul se încălzește și are loc precipitarea cristalelor de oximă.

*Experiența 6. Identificarea acetonei prin transformare în iodoform.*

Într-o eprubetă se ia 1 picătură soluție de iod în iodură de caliu și se decolorează cu 1–2 picături soluție de NaOH de 5%. La soluția obținută se adaugă 1 picătură de soluție ce conține acetonă. Iodoformul se obține sub forma unui precipitat galben cu miros caracteristic. Reacția iodoformului este foarte sensibilă și permite identificarea acetonei până la 0,04% în soluție.

### *Experiența 7. Reacția cu fuxină decolorată (Reacția Schiff)*

Reacția este caracteristică aldehidelor și se bazează pe faptul că o soluție apoasă de fuxină decolorată cu oxid de sulf (IV) (reactivul Schiff) devine roșie până la violet în prezența aldehidelor.

*Experiență:* Într-o eprubetă se ia puțină formalină și se adaugă câteva picături de reactiv Schiff. Peste un timp apare o colorație roșie. Prin adăugarea de acid mineral culoarea trece în albastră-violetă.

3. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## **Bibliografie**

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 365–420.*
2. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 161–174.*
3. *Conspectul prelegerilor.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 14

**Tema:** Acizi carboxilici și derivații lor funcționali. Reacții de substituție nucleofilă ( $S_N$ )

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre particularitățile comportării chimice ale acizilor carboxilici și a derivaților lor funcționali în funcție de structură; a căpăta deprinderi practice:

- despre reacțiile caracteristice și specifice calitative ale acizilor carboxilici;
- operațiunile principale de lucru la sinteza derivaților sulfonați ai hidrocarburilor.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

- Nomenclatura acizilor carboxilici.
- Tipurile de hibridizări ale atomului de carbon.
- $\pi$ -Diastereomeria (izomeria cis-trans).
- Efectele electronice ale substituenților.
- Proprietățile acide și bazice ale compușilor organici. Legături de hidrogen.
- Mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă ( $A_N$ ) și de adiție electrofilă ( $A_E$ ).

**Conținutul lucrării:**

- Seminarul „Capacitatea reactivă a acizilor carboxilici și a derivaților lor funcționali”
  - Proprietățile acide ale acizilor carboxilici. Structura electronică a ionului carboxilat (bază conjugată).
  - Mecanismul reacției de substituție nucleofilă ( $S_N$ ) la atomul de carbon trigonal.
  - Obținerea derivaților funcționali ai acizilor carboxilici: esterii, amide, anhidride, halogenanhidride. Mecanismul reacției de esterificare a acizilor carboxilici.
  - Hidroliza esterilor și amidelor. Mecanismele reacțiilor.
  - Proprietățile chimice ale dietilmalonatului. Utilizarea lui pentru prepararea acizilor carboxilici.
- Controlul însușirii temei.

### Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei

1. Scrieți schema reacției de esterificare și descrieți mecanismul ei luând drept exemplu esterul etilic al acidului acetic și esterul metilic al acidului benzoic. Scrieți mecanismele reacțiilor de hidroliză (în mediu acid și mediu bazic) a etilacetatului și metilbenzoatului.

2. Descrieți mecanismul reacției de substituție nucleofilă ( $S_N$ ) și obțineți derivații funcționali ai acizilor propionic și benzoic: amidă, hidrazidă, cloranhidridă, anhidridă.

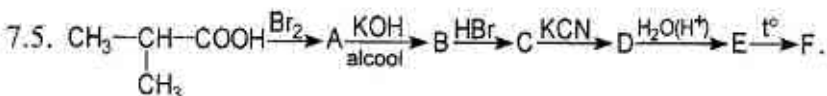
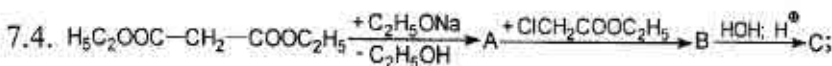
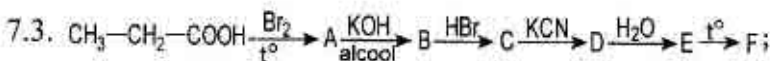
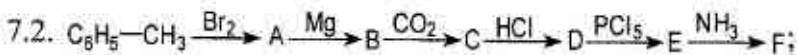
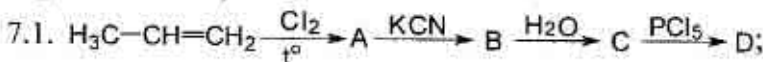
3. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a esterului metilic al acidului butiric folosind cloranhidrida și anhidrida acidului respectiv. Care din reagenții de acilare este mai activ și din ce cauză? Poate oare fi folosită în calitate de produs inițial amida acidului butanoic?

4. Scrieți schemele reacțiilor de hidroliză a amidelor acizilor etanoic, p-metilbenzoic în prezența catalizatorului acid și bazic. Descrieți mecanismele reacțiilor.

5. Scrieți schema reacției de halogenare a acidului butanoic, care afirmă mobilitatea atomului de hidrogen din poziția  $\alpha$ . Asupra produsului obținut acționați cu soluție apoasă și alcoolică de bază. Descrieți mecanismele acestor reacții.

6. Descrieți mecanismul de nitrate a acidului benzoic.

7. Îndepliniți schemele următoarelor transformări și dați denumirea produselor obținute.



- 7.6. Obțineți acidul adipic prin metoda de sinteză cu esterul malonic.
- 7.7. Scrieți ecuațiile reacțiilor pentru a obține acidul succinic din 1,2-dibrometan prin metode cunoscute.
- 7.8. Prezentați schema reacțiilor de obținere a acidului 2-metil-3-fenilpropanoic din esterul malonic.
8. Scrieți ecuațiile reacțiilor, care decurg la încălzirea acizilor oxalic și butandioic.
9. Scrieți ecuația reacției de interacțiune a acidului acetic cu alcool izopropilic în prezența unei cantități catalitice de acid hidrogenat. După ce mecanism decurge această reacție?
10. Scrieți ecuația reacției de obținere a amidei acidului acetic în baza cloranhidridei corespunzătoare. Descrieți mecanismul reacției.
11. Scrieți schemele reacțiilor de hidroliză a N-benzamidei în mediu acid și bazic. Care din aceste reacții este ireversibilă și din ce cauză?

### III. Lucrare de laborator

#### *Experiența 1. Obținerea și identificarea acidului formic*

Într-o eprubetă se introduce 1–2 picături de cloroform și 3–4 de picături soluție de NaOH de 10%. Amestecul se încălzește la flacără până la dispariția picăturii de cloroform. Pentru identificarea formiatului de natriu obținut se adaugă câteva picături de soluție amoniacală a oxidului de argint, care se pregătește în felul următor: într-o eprubetă se ia 1 picătură soluție de azotat de argint, 1 picătură soluție NaOH de 10% și precipitatul format se dizolvă adăugând 2–3 picături soluție de amoniac de 10%. În eprubetă cu formiatul de natriu apare un precipitat negru sau se formează „oglinde de argint”.

#### *Experiența 2. Identificarea acidului acetic*

Într-o eprubetă se dizolvă o lopățiță de acetat de natriu în 1 ml de apă și agitant se adaugă 3–4 picături de clorură de fier (III). Soluția



se colorează în galben-roșiatic datorită formării acetatului de fier. Încălzind amestecul până la fierbere, se observă formarea unui precipitat roșu-brun. Soluția de deasupra precipitatului nu conține ioni de fier (III) și devine străvezie.

Reacția dată se mai folosește în analiza calitativă pentru sedimentarea ionilor de fier (III).

### **Experiența 3. Reacția de formare a oxalatului de natriu**

Într-o eprubetă uscată se introduc aproximativ 0,5 g formiat de natriu și se încălzește la flacăra becului de gaz. Mai întâi sarea se topește, apoi are loc o reacție energetică și se observă degajarea unui gaz, care, fiind aprins, arde, provocând o pocnitură caracteristică amestecului de hidrogen și aer. Eprubeta se răcește și se adaugă 1-2 ml de apă, se agită, apoi se încălzește ușor, pentru accelerarea dizolvării oxalatului de natriu. Soluția se păstrează pentru următoarea experiență.

### **Experiența 4. Identificarea acidului oxalic în formă de oxalat de calciu**

Cu ajutorul unei pipete depuneți o picătură de soluție din experiența precedentă pe o lamelă de sticlă, apoi adăugați peste ea o picătură de soluție de clorură de calciu. Observați formarea unui precipitat alb. Adăugați la precipitatul format 1-2 picături de acid acetic de 10% - precipitatul nu se dizolvă. Atrageți atenție la această particularitate caracteristică a oxalatului de calciu.

### **Experiența 5. Reacția de descompunere a acidului oxalic**

Într-o eprubetă prevăzută cu un tub de evacuare a gazelor se introduc 1-2 g acid oxalic, iar capătul tubului de evacuare se introduce într-o eprubetă ce conține 1-2 ml apă de barită sau apă de var. Se încălzește eprubeta cu acid oxalic și se observă degajarea unui gaz, care, fiind trecut prin apă de barită, formează un precipitat alb. Se înlătură eprubeta cu precipitatul format și continuând încălzirea se aprinde gazul, care se degajă. Oxidul de carbon arde cu flăcără albastră caracteristică.

### **Experiența 6. Obținerea acetatului de etil**

Într-o eprubetă uscată se introduce puțin acetat de natriu (un strat de 2 mm), 3 picături de alcool etilic și 2 picături de acid sulfuric concentrat. Amestecul se încălzește la flacără cu atenție și după câteva secunde se simte la gura eprubetei mirosul plăcut al esterului format.

IV. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

### **Bibliografie**

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 423–490.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 174–189.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 55–61.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 15

### Tema: Aminele

**Scopul:** formarea cunoștințelor despre proprietățile bazice și nucleofile ale aminelor alifatice și aromatice, influența reciprocă a aminogrupei și radicalului de hidrocarbură.

#### Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Nomenclatura aminelor.
2. Bazicitatea conform teoriei Brensted-Louri.
3. Reagenții nucleofili.
4. Mecanismul substituției nucleofile.
5. Mecanismul reacției nucleofile.
6. Regulile de orientare în ciclul benzenic.

#### Conținutul lucrării:

1. Seminarul „Proprietățile bazice și nucleofile ale aminelor”.
  - 1.1. Metodele de preparare ale aminelor. Reacția lui Zinin.
  - 1.2. Bazicitatea aminelor.
  - 1.3. Proprietățile chimice ale aminelor.
2. Controlul însușirii temei.

#### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Prin ce metodă se pot obține etamină, izopropilamină, dietilamină, trimetilamină? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
2. Scrieți reacția lui Zinin în mediu acid și bazic. Numiți produsele intermediare ale reacției. Descrieți mecanismul transpoziției benzidinice.
3. Din ce cauză gradul de asociere al aminelor este mai mic în comparație cu alcoolii? Reprezentați structura asociațiilor etanaminei, izobutilaminei (primare și terțiare).
4. Comparați bazicitatea următoarelor amine: metilamină; *N*-etilamină; anilină; *N,N*-dimetilalanilină; difenilamină; trifenilamină.
5. Scrieți reacțiile de alchilare, acilare, de formare a bazelor și izonitrililor pentru următoarele amine: etilamină, anilină, *p*-dimetilaminoanilină.

6. Cum se comportă la acțiunea acidului azotos metilamina, anilina, trimetilamina, *N,N*-dimetilanelina, *N*-metilaminobenzenul, izopropilamina, trimetilamina? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

7. Scrieți reacțiile de obținere a colaminei și colinei. Care este activitatea biologică a aminoalcoolorum indicați, a derivaților lor? Scrieți formulele de structură a mediatorilor: bromură de acetilcolină, adrenalină clorhidrică. Numiți aceste combinații după nomenclatura substituțională IUPAC.

8. Explicați influența de activare a grupei amino la capacitatea reactivă a sistemelor aromatice. Scrieți reacțiile de bromurare, sulfonare și intrare a anilinei. Din ce cauză într-un șir de reacții ale aminelor aromatice este necesară blocarea grupei amino?

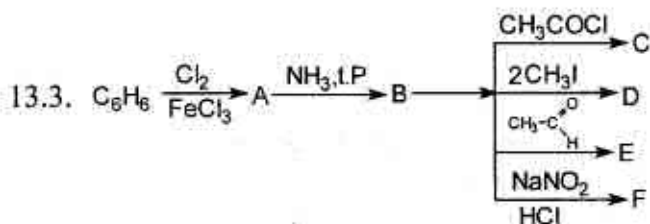
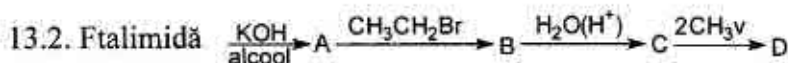
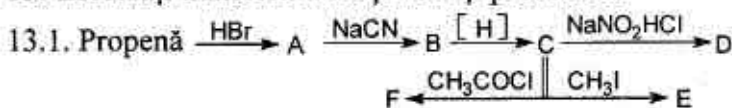
9. Care din remediile anestezice: anestezina sau novocaina (formulele vezi în manual) este o bază mai puternică?

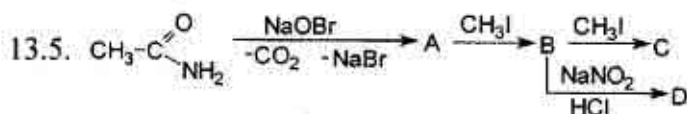
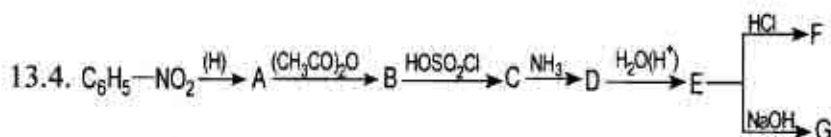
10. Metilarea grupei amino în organism este o direcție de transformare biologică a remediilor medicinale. Scrieți schema transformării norefedrinei (2-amino-1-fenil-propanol-1) în efedrină.

11. Scrieți schema transformării colaminei în colină.

12. Scrieți schemele obținerii izomerilor *p*-nitroanilinei în baza benzenului.

13. Efectuați transformările și numiți produsele:



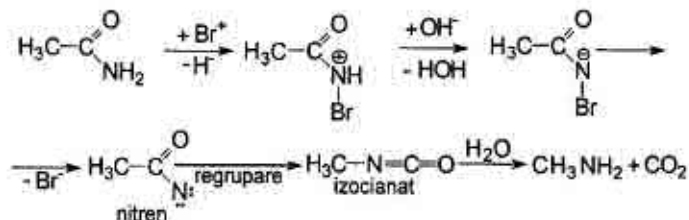


### Lucrare de laborator

#### Experiența 1. Obținerea aminelor prin reacția de scindare a amidelor (reacția Hoffman)

În eprubeta A cu tub de evacuare a gazelor introduceți câteva cristale de acetamidă și 2–3 ml hipobromit de sodiu. Amestecul dat încălziți-l, capătul tubului de evacuare introduceți-l în eprubeta B cu 1–2 ml de apă distilată. La fierberea amestecului în eprubeta A se capătă metilamină, care se absoarbe cu apa în eprubeta B:

Mecanismul reacției:



Soluția de metilamină se împarte în 2 părți și se păstrează pentru celelalte experiențe!

#### Experiența 2. Reacția bazică a aminelor

În una din eprubete încercați reacția la turnesol a soluției de dimetilamină:



#### Experiența 3. Reacții de colorare ale anilinei

O picătură de soluție care conține clorhidrat de anilină se trece pe o bucățică de hârtie de ziar, care conține multă lignină. Repede

apare o pată galben-oranj. Pe hârtia de filtru, care nu conține lignină, colorarea nu are loc.

B. 2 picături soluție de clorhidrat de anilină se picură separat pe o lamă de sticlă. La una din ele adăugați 1 picătură 0,5N  $K_2Cr_2O_7$  și 1 picătură 2N  $H_2SO_4$ , iar la alta 1 picătură soluție saturată de apă de clor  $CaOCl_2$ .

În urma obținerii produselor la oxidarea anilinei picăturile treptat se colorează:

– cu  $K_2Cr_2O_7$  în albastru-închis, trecând în culoare neagră.

– cu  $CaOCl_2$  în violet-închis, trecând în continuare în albastru-închis.

#### *Experiența 4. Solubilitatea anilinei și a sărurilor ei în apă*

Introduceți în eprubeta A o picătură de anilină  $C_6H_5NH_2$ . Adăugați 3 picături de apă și agitați. Se obține o turbureală albă – emulsia anilinei în apă. Aceasta demonstrează că anilina e greu solubilă în apă. Atrageți atenție la mirosul anilinei. Adăugați încă 3 picături de apă – emulsia nu se dizolvă.

Jumătate din emulsia de anilină din eprubeta A o treceți în eprubeta B. Treceți o picătură de soluție de anilină din eprubeta A pe hârtia roșie de turnesol. Proprietățile de bază ale anilinei sunt atât de slabe, încât nu se observă colorarea în albastru a hârtiei de turnesol. Însă proprietatea de a forma săruri cu acizi la anilină este clar redată. Adăugați în eprubeta A o picătură HCl cu  $C(HCl)=2N$ . Anilina se transformă în clorhidrat bine solubil în apă. Scrieți schema formării clorhidratului de anilină.

Păstrați soluția pentru experiența următoare – bromurarea anilinei.

În eprubeta B adăugați o picătură de  $H_2SO_4$  cu concentrația de 2N. La agitare cade un precipitat cristalin greu solubil în apă – sulfat de anilină.

Încălziți eprubeta până la dizolvarea precipitatului. La răcire rapidă cad cristale în formă de ace. La cristalizarea soluțiilor mai diluate se depun tăblițe alungite cu șase unghiuri (hexagonale).

### Experiența 5. Obținerea tribromanilinei

Introduceți într-o eprubetă o picătură de anilină și 5–6 picături de apă, bine agitați și adăugați câteva picături de apă de brom până la apariția precipitatului alb de 2,4,6-tribromanilină.

Scrieți schema acestei reacții.

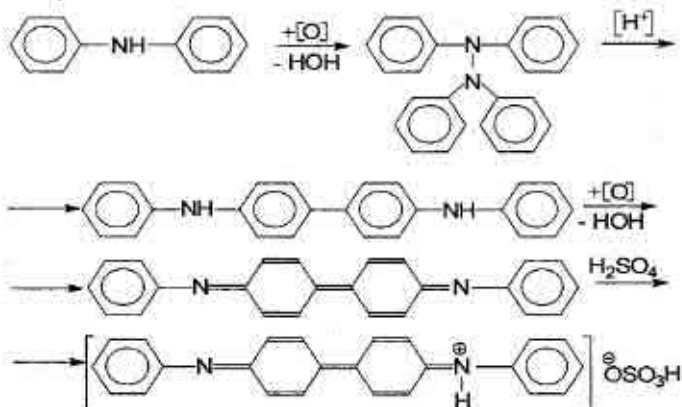
➤ Așa cum în benzen atomii de hidrogen se înlocuiesc cu bromul în prezența catalizatorului, astfel și în anilină foarte ușor atomii de hidrogen se înlocuiesc cu bromul în orto- și parapoziții la acțiunea apei de brom.

Reacția aceasta decurge calitativ și se folosește în analiza farmaceutică.

### Experiența 6. Reacția difenilaminei cu acidul azotic

Pregătiți soluție diluată de acid azotic: pentru aceasta se ia o picătură de acid azotic concentrat într-o eprubetă și se adaugă apă până la umplerea eprubetei.

În continuare se ia o picătură de soluție obținută de acid azotic și se pune pe o fișie de hârtie de filtru. Alături de ea se plasează o picătură de soluție de sulfat de difenilamină. În locul contopirii apare o culoare albastră-intensă. Reacția se bazează pe apariția produselor colorate obținute la oxidarea difenilaminei:



Această reacție e foarte sensibilă și se folosește la controlul sanitaro-chimic asupra râurilor cu ape reziduale.

4. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## Bibliografie

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică*, Chișinău, „Știința”, 1997, p.30–53
2. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică*, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 143–149
3. *Conspectul prelegerilor*.
4. А. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии*, М., 1980, с. 14–21

## Sinteza organică

**Tema: Acilarea**

**Scopul:** acumularea deprinderilor și cunoștințelor în domeniul tehnicii lucrului experimental în sinteza organică.

**Conținutul lucrării:**

1. Studiați teoria metodei acilării.
2. Efectuați sinteza esterului etilacetic și a acetanilidei.
3. În registru de laborator scrieți agenții de acilare și reacțiile de acilare ale alcoolilor și aminelor. Începeți prezentarea sintezei după modelul catedrei.

## Bibliografie

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică*. Chișinău, 1989.
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie)*, Chișinău, 1990.
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici*, p. 316–331.



## Lucrarea practică și de laborator nr. 16

### Tema: Diazocombinații

**Scopul:** formarea cunoștințelor despre condițiile reacției de diazotare, activitatea sporită chimică a diazocombinațiilor, condiționată de structura diazogrupei în sărurile de diazoniu.

#### Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Proprietățile nucleofile și bazice ale aminelor.
2. Tipurile de legături chimice.
3. Mecanismele reacțiilor  $S_R$ ,  $S_E$  și  $S_N$ .

#### Conținutul lucrării:

I. Seminarul „Obținerea și capacitatea reactivă a diazocombinațiilor”.

- 1.1. Agenții de diazotare.
- 1.2. Condițiile și mecanismul reacției de diazotare.
- 1.3. Structura cationului diazoniu.
- 1.4. Reacțiile diazocombinațiilor cu eliminare de azot.
- 1.5. Condițiile și mecanismul reacției de azocombinare.

II. Controlul însușirii temei.

#### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Cu ajutorul căror reagenți se efectuează reacția de diazotare?
2. Descrieți mecanismul diazotării acidului antranilic (o-amino-benzoic).
3. Lămuriți structura cationului diazoniu. Scrieți reacțiile clorurii de fenildiazoniu cu apă, alcool, cianură de potasiu, iodură de potasiu, hidrogen sulfurat.
4. Dați definiția noțiunilor „diazocomponent”, „azocomponent”. Scrieți reacțiile de azocombinare a clorurii de fenildiazonil cu fenol și dimetililanilină. Din ce cauză azocombinarea cu fenoli are loc în mediu slab bazic, iar cu aminele – în mediu slab acid?

5. Scrieți mecanismele reacțiilor de azocombinare a clorurii de fenildiazoni cu o-nitrofenol, acid o-aminobenzoic, dietil-fenilamină.

6. Scrieți schema sintezei metil-oranjului, congo roșu?

7. Dați definiția noțiunilor „cromofori”, „auxocromi” și scrieți structura celor mai importante grupe cromofore și auxocrome.

8. Propuneți reagenții pentru identificarea streptocidului în formă de azocolorant. Scrieți schema reacțiilor.

9. Determinați, care din aminele enumerate intră în reacția de diazotare: dimetilaminobenzen, p-bromanilină, metilfenilamină, o-aminobenzaldehidă. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

10. Lămuriți mecanismele reacțiilor clorurii de fenildiazoni cu alcoolul etilic în două direcții: prin formare de eter și benzen.

11. În baza benzenului și metanolului sintetizați metil-oranjul.

12. Efectuați sinteza azocolorantului având la dispoziție azocomponentul acid benzensulfonic și diazocomponentul clorura de 1-naftildiazoni.

### Lucrare de laborator

#### *Experiența 1. Diazotarea anilinei*

Introduceți într-o eprubetă mare 1 ml de anilină, 7–8 ml de apă și 2,5 ml de acid clorhidric concentrat, răciți amestecul până la 0 - +1°C cu apă cu gheață și cu picătura la agitare adăugați 1 ml de nitrit de sodiu de 30%. Urmăriți ca temperatura soluției să nu fie mai sus de 5–7°C, pentru aceasta adăugați o bucată de gheață în eprubetă:



După adăugarea totală a  $\text{NaNO}_2$  treceți o picătură de soluție pe o hârtie de iodamidon. Înalbăstrirea sau înnegrirea hârtiei demonstrează prezența excesului de  $\text{HNO}_2$ . Dacă reacția e negativă, adăugați încă câteva picături de  $\text{NaNO}_2$  și după amestecare peste 1–2 min. faceți iarăși proba pe hârtia de iodamidon. În cazul în care

reacția iarăși e negativă, trebuie soluția s-o cercetăm pe hârtia congo – reacția e necesar să fie puternic acidă. Adăugați nitrit de natriu până la înalbăstirea hârtiei de iodamidon și continua răciți soluția sării de fenildiazoniu. Păstrați soluția pentru următoarele trei experiențe.

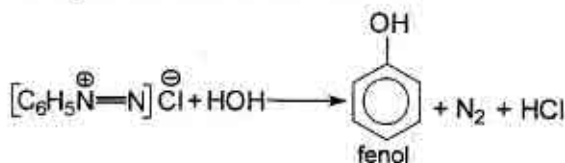
### Experiența 2. Descompunerea sării de fenildiazoniu

O parte din soluția sării de fenildiazoniu o treceți în eprubeta A. Soluția o încălziți ușor la flacăra becului de gaz. Imediat are loc eliminarea intensă a unui gaz – azotul, care continuă să se elimine în și fără încălzire. La sfârșitul reacției închideți eprubeta A cu un tub de evacuare, capătul căruia îl introducem într-o eprubetă goală B. Încălziți soluția, ținând cu mâna eprubeta B în așa fel încât eprubeta cu soluție să se găsească în poziție orizontală.

Fenolul liber, care se formează la încălzirea sărurilor de diazoniu, se absoarbe cu aburii de apă în eprubeta B. Urmăriți ca să se obțină o picătură de lichid.

Fenolul se poate identifica după mirosul caracteristic, dar mai bine prin metodă chimică. Pentru aceasta la picătura de apă cu fenol adăugați o picătură de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 2N și o picătură de soluție saturată de apă de clor. Apare peste un timp oarecare o culoare albastră, care demonstrează prezența fenolului.

Descompunerea sărurilor de difenildiazoniu la încălzirea soluției apoase poate fi reprezentată în felul următor:

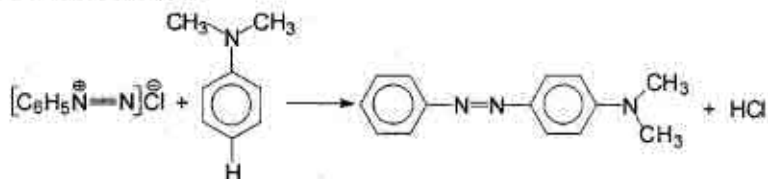


### Experiența 3. Obținerea colorantului bazic p-dimetilamino-azobenzen

Pentru obținerea azocoloranților bazici la 1 picătură de dimetilamină  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  adăugați câteva picături de apă și cu picătura de acid clorhidric concentrat până la formarea unei soluții transparente, răciți sub getul de apă rece, adăugați la această soluție o parte din

soluția sării de fenildiazoniu și agitați energetic. La adăugarea soluției cade precipitat galben-oranj a bazei azocolorantului – fenilazodimetilanilină sau p-dimetilaminoazobenzen.

Schema reacției:



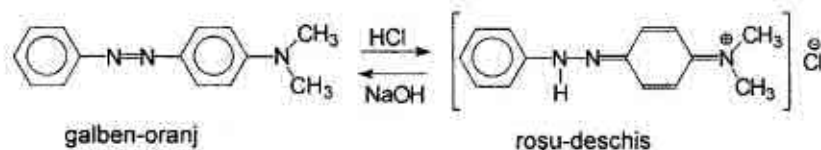
Obținerea azocolorantului are loc în urma reacției de azocombinare sau combinare a sărurilor de diazoniu cu aminele aromatice sau cu fenolii. La combinarea cu amoniacul, ca în cazul dat, se formează azocoloranți bazici, care formează săruri cu acizii.

#### Experiența 4. Schimbarea culorii coloranților bazici în funcție de mediul soluției

La o porțiune de emulsie de p-dimetilaminoazobenzen obținută în experiența precedentă adăugați 2–3 picături HCl de 2N. Se obține sarea de culoare roșie-deschisă.

O picătură de soluție concentrată pentru cercetat o treceți într-o eprubetă și umpleți eprubeta cu apă. Turnați o jumătate de soluție diluată de culoare roșie-deschisă într-o eprubetă curată și adăugați o picătură de NaOH de 2N. Culoarea roșie se schimbă în galbenă – culoarea bazei libere a p-dimetilaminoazobenzenului.

La adăugarea unei picături HCl de 2N culoarea galbenă trece în roșie:



Schimbarea culorii se observă bine în soluția diluată la adăugarea doar a unei picături de bază sau acid.

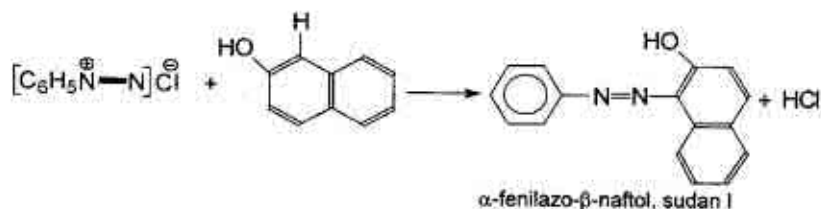
Soluția de p-dimetilaminoazobenzen se folosește în calitate de indicator la titrarea acidului clorhidric liber (*la analiza sucului gastric*). Trecerea culorii roșii în galbenă are loc la pH=4.

*p*-Dimetilaminoazobenzen – substanță cancerigenă!

#### Experiența 5. Obținerea colorantului acid - sudan I.

Introduceți într-o eprubetă câteva cristale de  $\beta$ -naftol și adăugați pentru dizolvare 2–3 picături de NaOH de 2N. O picătură de soluție obținută adăugați-o la soluția sării de fenildiazoniu. Imediat cade în formă de fulgi de culoare roșie colorantul acid  $\alpha$ -fenilazo- $\beta$ -naftol sau sudan I.

Schema reacției:



Sudan I este insolubil în apă, dar este bine solubil în grăsimi și în solvenți organici (alcool, acetonă, benzen).

Descoperirea grăsimilor cu ajutorul colorării cu sudan I se folosește în histologie și anatomia patologică, în laboratorul clinic la cercetarea sucului gastric, fecale.

c) Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

### Bibliografie

1. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 333–346.*
2. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., 1980, с. 116–122.*
3. *Conspectul prelegerilor.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 17

**Tema: Compușii carbonilici și carboxilici, amine și diazo-combinații**

### Lucrarea de control nr. 3. Întrebări de totalizare

1. Comparați structura electronică a grupei carbonil și legăturii duble C=C. Reprezentați schema structurii cetonei cu legătura  $\pi$  polarizată. Argumentați capacitatea grupei carbonil de a participa la reacțiile de adiție nucleofilă și prezentați mecanismul general.

2. Comparați capacitatea reactivă în reacțiile  $A_N$  a următoarelor combinații carbonilice: aldehydă tribromacetică, formaldehydă, benzaldehydă, dimetilcetonă, aldehydă acetică.

3. Scrieți mecanismele reacțiilor de adiție nucleofilă la formaldehydă și benzaldehydă a substanțelor: HCN,  $H_2O$ ,  $CH_3OH(H^+)$ ,  $2CH_3OH(H^+)$ ,  $NaHSO_3$ ; la acetonă și metilfenilcetonă-HCN,  $NaHSO_3$ .

4. Scrieți mecanismele reacțiilor de ediție – eliminare: interacțiunea aldehydei acetice cu amoniac; formarea hidrazonei acetonei, fenilhidrazonei aldehydei propionice, semicarbazonei formaldehydei, oximei benzaldehydei.

5. Explicați aciditatea mărită a hidrogenului din poziția  $\alpha$  a aldehydei propionice și scrieți reacția de condensare aldolică a ei.

6. Din benzen obțineți acetofenonă, benzofenonă și scrieți schemele de interacțiune a lor cu HCN;  $NaHSO_3$ ;  $CH_3NH_2$ ; 2,4-dinitrofenilhidrazină.

7. Ce prezintă formalina și care este întrebuințarea ei? Scrieți reacțiile, care au loc cu participarea aldehydei formice la dizolvarea ei în apă și la păstrarea îndelungată a soluțiilor ei apoase. Din aldehydă formică obțineți urotropină.

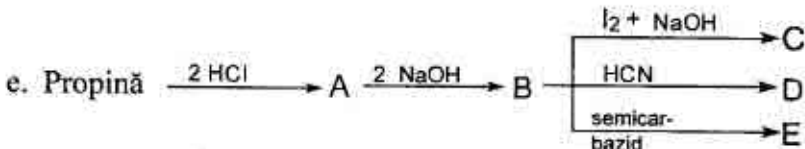
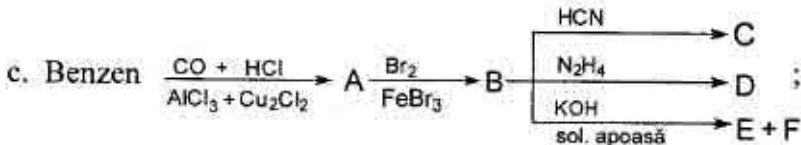
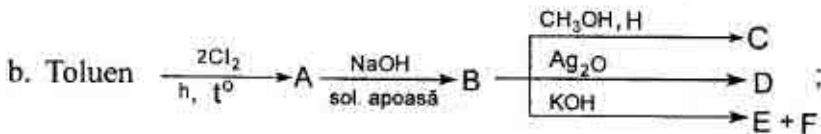
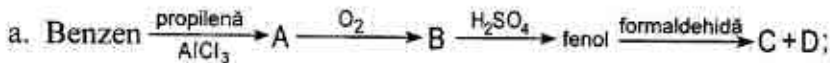
8. Cu ajutorul căror reacții se pot deosebi următoarele combinații: propanal, acetofenonă, p-hidroxiacetofenonă? Comparați capacitatea reactivă a propanalului și acetofenonei în reacțiile  $A_N$ .

9. Din acetilenă sintetizați aldehydă benzoică. Scrieți reacțiile ei cu hidrogenosulfid de natriu, hidroxilamină, anilină.

10. Descrieți mecanismele reacțiilor: Kanițaro; de condensare aldolică; acetalizare; obținere a hidrazonei; 2,4-dinitrofenilhidrazo-  
nei; semicarbazonei; bazei Șif; combinației hidrogenosulfite; cian-  
hidrinei; oximei.

11. Ce reacții de oxidare sunt caracteristice aldehydelor? Cum se oxidează cetonele după regula lui Popov? Răspunsul argumentați prin reacții chimice.

12. Folosiți cunoștințele capacității reactive a aldehydelor și cetone-  
lor, efectuați următoarele transformări și numiți produsele reac-  
țiilor:



13. Scrieți schema reacției de esterificare și descrieți mecanismul ei luând drept exemplu esterul etilic al acidului acetic și esterul metilic al acidului benzoic. Scrieți mecanismele reacțiilor de hidroliză (în mediu acid și mediu bazic) a etilacetatului și metilbenzoatului.

14. Descrieți mecanismul reacției de substituție nucleofilă ( $S_N$ ) și obțineți derivații funcționali ai acizilor propionic și benzoic: amidă, hidrazidă, cloranhidridă, anhidridă.

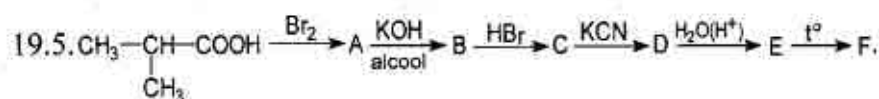
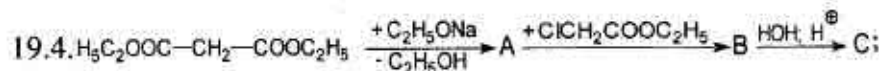
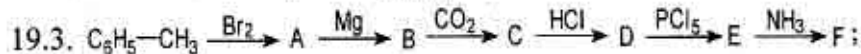
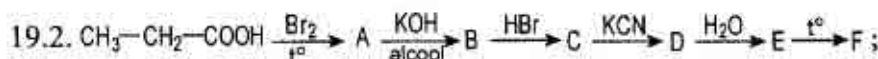
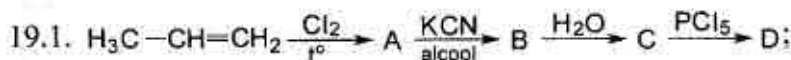
15. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a esterului metilic al acidului butiric folosind cloranhidrida și anhidrida acidului respectiv. Care din reagenții de acilare este mai activ și din ce cauză? Poate oare fi folosit în calitate de produs inițial amida acidului butanoic?

16. Scrieți schemele reacțiilor de hidroliză a amidelor acizilor etanoic, p-metilbenzoic în prezența catalizatorului acid și bazic. Descrieți mecanismele reacțiilor.

17. Scrieți schema reacției de halogenare a acidului butanoic, care afirmă mobilitatea atomului de hidrogen din poziția  $\alpha$ . Asupra produsului obținut acționați cu soluție apoasă și alcoolică de bază. Descrieți mecanismele acestor reacții.

18. Argumentați influența orientantă a grupei carboxil în reacțiile de substituție electrofilă la acizii aromatici. Descrieți mecanismul de nitrate a acidului benzoic.

19. Îndepliniți schemele următoarelor transformări:



Dați denumirea produselor obținute.

19.6. Obțineți acidul adipic prin metoda de sinteză cu esterul malonic.

19.7. Scrieți ecuațiile reacțiilor pentru a obține acidul succinic din 1,2-dibrometan prin metode cunoscute.



19.8. Prezentați schema reacțiilor de obținere a acidului 2-metil-3-fenilpropanoic din esterul malonic.

19.9. Scrieți ecuațiile reacțiilor, care decurg la încălzirea acizilor oxalic, malonic, succinic și glutaric. Numiți produsele obținute.

20. Amine. Clasificarea, nomenclatura. Metode de preparare. Proprietăți bazice, formarea sărurilor. Compararea proprietăților bazice ale aminelor alifatice și aromatice. Comparați bazicitatea următoarelor amine: metilamină; *N*-etil-etamină; anilină; *N,N*-dimetil-anilină; difenilamină; trifenilamină.

21. Scrieți reacțiile de alchilare, acilare, de formare a bazelor Șif, izonitrililor pentru următoarele amine: etilmină, anilină, *p*-dimetilaminoanilină.

22. Cum se comportă la acțiunea acidului azotos metilamina, anilina, trimetilamina, *N,N*-dimetil-anilina, *N*-metilaminobenzenul, izopropilamina, trimetilamina? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

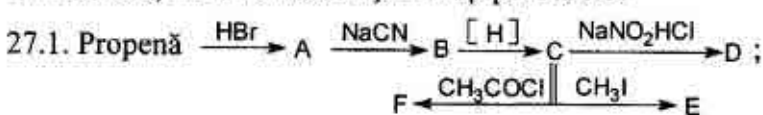
23. Scrieți reacțiile de obținere a colaminei și colinei. Care este activitatea biologică a aminoalcoolilor indicați, a derivaților lor? Scrieți formulele de structură a mediatorilor: bromură de acetilcolină, adrenalină clorhidrică. Numiți aceste combinații după nomenclatura substituțională IUPAC.

24. Metilarea grupei amino în organism este o direcție de transformare biologică a remediilor medicinale. Scrieți schema transformării norefedrinei (2-amino-1-fenil-propanol-1) în efedrină.

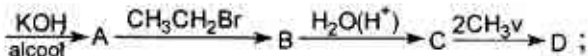
25. Explicați influența de activare a grupei amino la capacitatea reactivă a sistemelor aromatice. Scrieți reacțiile de bromurare, sulfonare și intrare a anilinei. Din ce cauză într-un șir de reacții ale aminelor aromatice este necesară blocarea grupei amino?

26. Scrieți schemele obținerii izomerilor *p*-nitroanilinei în baza benzenului.

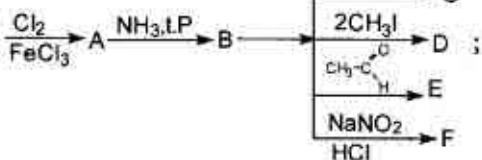
27. Efectuați transformările și numiți produsele:



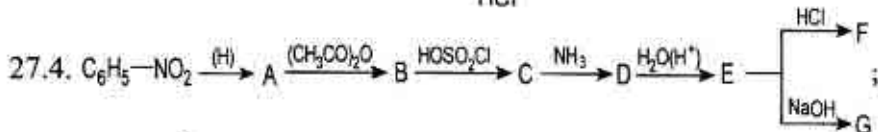
27.2. Ftalimidă



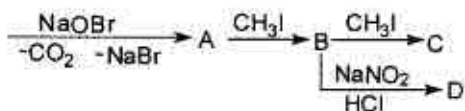
27.3.  $\text{C}_6\text{H}_6$



27.4.  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$



27.5.  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$



28. Diazocombinații. Nomenclatura. Reacția de diazotare, condițiile decurgerii. Structura sărurilor de diazoniu cu pierdere de azot. Obținerea compușilor halogenați aromatici, eterilor și nitrililor.

29. Dați definiția noțiunilor „diazocomponent”, „azocomponent”. Scrieți reacțiile de azocombinare a clorurii de fenildiazoniul cu fenol și dimetilamină. Din ce cauză azocombinarea cu fenoli are loc în mediu slab bazic, iar cu aminele – în mediu slab acid?

30. Scrieți mecanismele reacțiilor de azocombinare a clorurii de fenildiazoniul cu o-nitrofenol, acid o-aminobenzoic, dietilfenilamină.

31. Scrieți schema sintezei metil-oranjului, congo roșu? Variația culorii indicatorilor în funcție de pH.

32. Propuneți reagenții pentru identificarea streptocidului în formă de azocolorant. Scrieți schema reacțiilor.

33. Lămuiriți mecanismele reacțiilor clorurii de fenildiazoniul cu alcoolul etilic în două direcții: prin formarea de eter și benzen.

34. Efectuați sinteza azocolorantului având la dispoziție azocomponentul acid benzensulfonic și diazocomponentul clorura de 1-naftildiazoniul.

## **Lucrarea practică și de laborator nr. 18**

### **Sinteza organică**

**Tema: Sulfonarea**

**Scopul lucrării:** însușirea operațiunilor principale de lucru în sinteza organică la efectuarea sulfonării compușilor organici.

**Conținutul lucrării:**

1. Controlul însușirii metodei de sulfonare a compușilor organici.
2. Sinteza derivatului sulfonat al hidrocarbunii:
  - a. acid sulfanilic;
  - b. sarea de sodiu a acidului 2-naftalinsulfonic;
  - c. sarea de sodiu a acidului 4-toluensulfonic;
  - d. sarea de sodiu a acidului 2-naftol-6-sulfonic.

#### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică.* Chișinău, 1989.
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie),* Chișinău, 1990.
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici,* p. 223–236.

## **Lucrarea practică și de laborator nr. 19**

### **Sinteza organică**

**Tema: Sulfonarea (continuare).**

1. Efectuarea sintezei derivatului sulfonat al hidrocarbunii.
2. Obținerea sării de sodiu a acidului sulfonic corespunzător.
3. Uscarea produsului obținut.
4. Determinarea randamentului și prezentarea sintezei conform modelului catedrei.

#### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică.* Chișinău, 1989.
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie),* Chișinău, 1990.

## Lucrarea practică și de laborator nr. 20

**Tema: Acizii carboxilici heterofuncționali.**

**(Acizi halogenați, hidroxilici, carbonilici, aminoacizi)**

**Scopul lucrării:** formarea cunoștințelor despre particularitățile comportării chimice a acizilor heterofuncționali carboxilici din șirul alifatic drept bază pentru studierea substanțelor medicamentoase și a metaboliților cu natură chimică identică.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Nomenclatura acizilor carboxilici și a derivaților lor funcționali.

2. Efectele electronice ale substituenților.

3. Particularitățile chimice ale grupelor funcționale (aminică, hidroxilică, carbonilică și carboxilică).

4. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.

5. Mecanismele reacțiilor de adiție și substituție nucleofilă și de substituție electrofilă.

**Conținutul lucrării:**

1. Seminarul „Capacitatea reactivă a acizilor heterofuncționali și a derivaților lor”

1.1. Acizi halogenați. Metode de preparare. Aciditatea. Proprietăți chimice.

1.2. Acizi hidroxilici. Metode de preparare. Particularitățile  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -hidroxiacizilor.

1.3. Acizi aldehidici și cetonici. Principalii metaboliți. Tautomeria cetoenolică.

1.4. Aminoacizi. Particularitățile  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -aminoacizilor.

2. Controlul însușirii temei.

**Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei**

1. Comparați aciditatea următorilor compuși: acidul acetic, acizii mono-, di-, și tricloracetic, acidul  $\beta$ -clorpropionic și acidul  $\gamma$ -clorbutiric.

2. Ce procese decurg la încălzirea cu apă a acidului  $\beta$ -clorbutiric,  $\gamma$ -bromvalerianic? Scrieți ecuațiile reacțiilor.

3. Demonstrați prin reacții chimice corespunzătoare proprietățile bifuncționale ale acizilor  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -aminobutirici. Pentru fiecare din acești acizi scrieți reacția specifică, care decurge la încălzire.

4. Demonstrați prin reacții chimice corespunzătoare proprietățile bifuncționale ale acizilor  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -hidroxibutirici. Pentru fiecare din acești acizi scrieți reacția specifică, care decurge la încălzire.

5. Scrieți reacțiile de hidroliză în mediu acid a  $\gamma$ -valerolactamei,  $\gamma$ -valerolactonei.

6. Ce produse se obțin la încălzirea acizilor citric și salicilic cu acid sulfuric concentrat?

7. Scrieți reacțiile de interacțiune a acizilor  $\alpha$ -hidroxipropanoic,  $\alpha$ -aminoacetic,  $\beta$ -hidroxibutiric,  $\gamma$ -hidroxivalerianic,  $\gamma$ -aminobutiric, salicilic, tartric cu NaOH,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COCl$ .

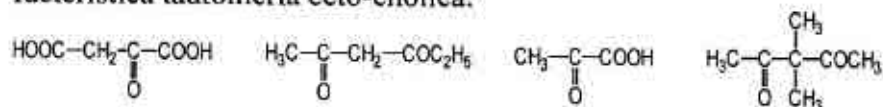
8. Scrieți reacțiile esterului acetilacetic cu HCN,  $NaHSO_3$ ,  $CH_3COCl$ ,  $Br_2$ .

9. Caracterizați următorii metaboliți principali: acidul piruvic, acidul acetilacetic, acidul oxalilacetic, acidul  $\gamma$ -cetoglutamic.

10. Descrieți mecanismul reacției de decarboxilare a acidului acetilacetic.

11. Care este cauza tautomeriei ceto-enolice? Explicați capacitatea reactivă dualistă a esterului acetilacetic, acidului oxalilacetic.

12. Determinați pentru care din combinațiile de mai jos este caracteristică tautomeria ceto-enolică:



Scrieți pentru aceste combinații formele tautomere și dovediți existența lor cu ajutorul reacțiilor chimice:

13. Descrieți mecanismul condensării de esteri Claisen.

14. Din acetilenă sintetizați esterul acetilacetic.

15. Scindarea acidă și scindarea cetonică a esterului acetilacetic.

Sinteze organice în baza esterului acetilacetic: obțineți pentanonă-2 și acid valerianic.

## Lucrare de laborator:

### *Experiența 1. Demonstrarea prezenței a două grupe carboxil în acidul tartric.*

Într-o eprubetă luați 2 picături soluție de acid tartric de 15% și 2 picături soluție de 5% de hidroxid de caliu. Amestecul se agită energic și se observă apariția unui precipitat cristalin. Apoi adăugați în eprubetă încă 4–5 picături de soluție de hidroxid de caliu. Precipitatul se dizolvă, ce demonstrează formarea sării neutre.

Soluția se păstrează pentru experiența următoare.

### *Experiența 2. Demonstrarea prezenței grupelor hidroxil în acidul tartric.*

În două eprubete luați câte 2 picături soluție 2% de sulfat de cupru (II) și hidroxid de sodiu de 10%. Se precipită hidroxidul de cupru (II) albastru. În prima eprubetă adăugați soluția de tartrat, obținută în experiența precedentă, iar în a doua – câteva picături de apă. Se observă că în prima eprubetă precipitatul s-a dizolvat și soluția devine străvezie având o culoare albastră-intensă. Se încălzesc ambele eprubete până la fierbere. În prima eprubetă nu are loc nici o schimbare, iar în a doua apare un precipitat negru, caracteristic pentru oxidul de cupru (II).

### *Experiența 3. Descompunerea acidului citric.*

Într-o eprubetă uscată adoptată cu un tub de evacuare a gazelor se încălzește puțin acid citric cu 10 picături de acid sulfuric concentrat. La prima etapă a descompunerii se degajă oxidul de carbon (II), care, fiind aprins, arde cu o flacără albastră. Apoi introduceți capătul tubului de evacuare a gazelor într-o eprubetă cu o soluție de hidroxid de bariu, în care imediat apare un precipitat alb. Înlocuiți această eprubetă cu alta ce conține 2 picături de iod în iodură de caliu și 1–2 picături soluție de hidroxid de sodiu 10%. Observați apariția în această eprubetă a unui precipitat alb-gălbui cu miros caracteristic de iodoform.

### *Experiența 4. Reacția de esterificare a acidului salicilic.*

Într-o eprubetă uscată se iau 0,3 g de acid salicilic la care se adaugă 4–5 picături de etanol și 2 picături acid sulfuric concentrat. Epru-

beta se încălzește cu atenție agitând conținutul. Peste 2–3 min apare o picătură de lichid uleios cu miros caracteristic de etilsalicilat.

#### *Experiența 5. Hidroliza aspirinei.*

Într-o eprubetă se dizolvă câteva cristale de aspirină în 1–2 ml de apă. Se împarte soluția în două părți și una din ele se fierbe 1–2 minute, apoi se răcește. Introduceți în fiecare eprubetă câteva picături de soluție de clorură de fier (III); culoarea roșie-violetă apare doar în eprubeta care a fost supusă fierberii. Proba cu clorura de fier este utilizată și pentru determinarea calității aspirinei.

#### *Experiența 6. Scindarea cetonică a esterului acetilacetic.*

Într-o eprubetă uscată asoptată cu un tub de evacuare a gazelor luați 1 ml de ester acetilacetic și 1 ml de soluție 10% de acid sulfuric.

Încălziți eprubeta și introduceți tubul de evacuare a gazelor într-o eprubetă cu soluție de hidroxid de bariu. Îmediat cum apare un precipitat alb înlocuiți această eprubetă cu alta care conține 2 picături soluție de iod în iodură de caliu și 1–2 picături soluție 10% de hidroxid de sodiu. Observați apariția unui precipitat alb-galben cu miros caracteristic de iodoform.

IV. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## **Bibliografie**

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 524–543.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 202–222.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 69–78.*

#### **IV. Sinteza organică: Nitrarea**

**Scopul lucrării:** însușirea operațiunilor principale de lucru la sinteza nitroderivaților hidrocarburilor aromatice.

##### **Conținutul lucrării:**

1. Controlul însușirii metodei de nitrare a combinațiilor organice și a sintezei nitroderivatului propus de lector.

2. Îndeplinirea sintezei corespunzătoare:

- |                         |                                |
|-------------------------|--------------------------------|
| 2.1. Nitrobenzen        | 2.4. 1,2 și 1,4-Dinitrofenoli. |
| 2.2. 1,3-Dinitrobenzen. | 2.5. 2,4,6-Trinitrofenol.      |
| 2.3. 1-Nitronaftalină   | 2.6. 4-Nitronaftalină.         |

#### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică.* Chișinău, 1989.
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie),* Chișinău, 1990.
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 236–253.*



## Lucrarea practică și de laborator nr.21

**Tema:**  $\alpha$ -Aminoacizii, peptidele și proteinele

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre structura și capacitatea reactivă a  $\alpha$ -aminoacizilor, condiționată de componența lor heterofuncțională; acumularea cunoștințelor despre principiile organizării structurale și metodele de analiză ale peptidelor și proteinelor; fixarea deprinderilor practice de efectuare a reacțiilor calitative la aminoacizi și proteine; acumularea deprinderilor practice asupra operațiunilor principale de lucru la sinteza derivaților nitrați ai hidrocarburilor.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.
2. Proprietățile chimice ale grupei carboxil. Mecanismul de substituție nucleofilă la atomul de carbon trigonal.
3. Proprietățile chimice ale grupei amine. Bazicitatea și proprietățile ei nucleofile.
4. Izomeria spațială.
5. Legătura de hidrogen.

**Conținutul lucrării:**

- I. Seminarul „Structura și proprietățile chimice ale  $\alpha$ -aminoacizilor și peptidelor”.
  - 1.1.  $\alpha$ -Aminoacizii proteinogeni (compenți ai proteinelor). Structura, clasificarea și nomenclatura lor. Stereoizomeria  $\alpha$ -aminoacizilor. Proprietățile acido-bazice, structura bipolară, punctul izoelectric.
  - 1.2. Proprietățile chimice ale  $\alpha$ -aminoacizilor; reacții de esterificare, alchilare, acilare, dezaminare, condensare, formarea sărurilor complexe și a feniltioghidantoinelor. Importanța acestor reacții în analiza  $\alpha$ -aminoacizilor.

1.3. Reacțiile aminoacizilor cu importanță biologică; reacții de transaminare, de dezaminare oxidativă, de decarboxilare și de hidroxilare. Rolul coenzimelor (piridoxalfosfat,  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}$ ) în aceste reacții.

1.4. Peptidele. Structura electronică și spațială a grupei peptidice. Proprietățile fizico-chimice și hidroliza peptidelor. Compoziția și structura primară a peptidelor și proteinelor. Determinarea succesiunii aminoacizilor în catena polipeptidică. Sinteza chimică a peptidelor.

II. Controlul însușirii temei:

### *Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei*

1. Structura, clasificarea și nomenclatura  $\alpha$ -aminoacizilor proteinoageni (componenti ai proteinelor).

2. Scrieți formulele de proiecție ale enantiomerilor următorilor aminoacizi: Ile, Tre, Glu, His. Care din acești aminoacizi sunt indispensabili?

3. Scrieți schemele reacțiilor aminoacizilor Ala, Val, Gli, Liz

a) cu soluție diluată de hidroxid de sodiu la temperatura camerei;

b) cu acid clorhidric. Scrieți ecuațiile reacțiilor în formă ionică.

4. Prezentați schema echilibrului ionic în soluția de lizină, leucină, acid asparagic în dependență de pH mediului (acid - bazic). În care domeniu al pH-lui se află punctul izoelectric al lor. Scrieți structura bipolară.

5. Prezentați reacțiile  $\alpha$ -aminoacizilor cu alcoolul etilic în mediul acid, cu acidul azotos (dezaminare), cu formaldehida. Ce importanță practică au aceste reacții.

6. Prezentați formulele de structură ale hidroxi- $\alpha$ -aminoacizilor și a produselor de interacțiune a acestor acizi cu acidul azotos. Dați denumirile sistematice substanțelor inițiale și finale.

7. Ce substanțe se obțin la interacțiunea  $\alpha$ -aminoacizilor cu sulfat de cupru (II) în mediul bazic, cu etanolul în mediul acid alcoolic, cu aldehida formică cu 2,4-dinitrofluorbenzen. Scrieți aceste reacții și indicați importanța practică.

8. Scrieți formulele de structură ale  $\alpha$ -aminoacizilor heterociclici și schema reacțiilor triptofanului cu acidul azotos și cu formaldehida.

9. Prezentați schema reacției dintre  $\alpha$ -aminoacizi și fenilzotiocianură. Numiți produsul final și indicați importanța practică a acestor reacții.

10. Scrieți reacțiile de alchilare și acilare a  $\alpha$ -aminoacizilor cu clorura de metil și respectiv cu clorura de acetil. Numiți produșii reacțiilor.

11. Ce produși se obțin la decarboxilarea aminoacizilor His, Leu, Ser, Tri? Indicați condițiile decurgerii acestor reacții *in vitro* și *in vivo*.

12. Ce produși se obțin la dezaminarea *in vitro* și *in vivo* a următorilor aminoacizi: Asp, Ile, Tir, Cis? Scrieți schema reacțiilor, indicați condițiile și dați denumirea lor.

13. Prezentați schema reacțiilor de transaminare a acidului asparagic cu acidul  $\alpha$ -cetoglutaric, a alaninei cu acidul oxalilacetic. Indicați condițiile și demonstrați rolul piridoxalfosfatului.

14. Scrieți structura triptidelor cu consecutivitatea: Gli-Val-Arg, Val-Phe-Leu, Gli-Ala-Met, His-Liz-Tri, Ser-Cis-Ala, Liz-Tre-Ile, Phe-Val-Tir, Fen-Tir-Tre, Tre-Met-Glu. Scrieți schemele determinării aminoacidului N-terminal în triptidele indicate prin metoda tiohidantoică (Edman). În ce regiune al pH-ului (acidă, bazică, neutră) se află punctul izoelectric al acestor triptide?

15. Efectuați sinteza diptidelor Ala-Cis, Val-Leu, Met-Gli, Fen-Val, Cer-Met folosind operațiunile de „*activare*” și „*protecție*”.

## Lucrare de laborator

### *Experiența 1. Absența reacției acide la glicocol.*

Într-o eprubetă luați 3 picături de soluție de acid aminoacetic sau glicocol cu  $C=0,2$  moli/l, adăugați o picătură de soluție de indicator roșu de metil cu  $C=0,2$  moli/l. Încredințați-vă că aminoacidul nu posedă proprietăți acide. Intervalul de schimb al culorii din roșu în galben pentru roșu de metil se află la pH 4,4–6,2.

### *Experiența 2. Formarea sării complexe de cupru a glicocolului.*

La vârful unei lopățele de sticlă luați o cantitate mică de oxid de cupru și introduceți într-o eprubetă. Adăugați apoi 3 picături soluție de glicină sau glicocol și încălziți la flacăra becului de gaz.

După răcirea eprubetei atrageți atenție la formarea culorii albastre-închise a soluției sării de cupru a glicocolului.

Experiența confirmă că în pofida absenței hidrogenului liber în grupa carboxil acidul aminoacetic este capabil de a forma sare de cupru.

La soluția limpede de culoare albastră (fără a separa de sedimentul de oxid de cupru) adăugați o picătură de soluție de NaOH cu  $C=2$  moli/l. În acest caz nu se observă formarea sedimentului hidroxidului de cupru (II) (așa sediment se formează cu sărurile obișnuite de cupru).

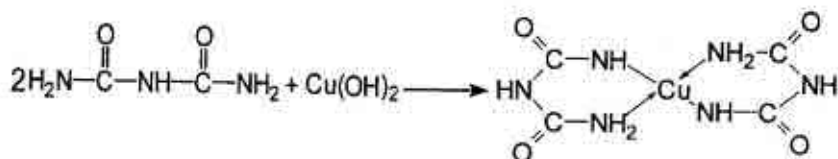
### *Experiența 3. Interacțiunea aldehidei formice cu aminoacizii.* **Principiul titrării formolice**

Într-o eprubetă luați 3 picături soluție de formalină cu  $w=40\%$ . Adăugați o picătură soluție de indicator roșu de metil cu  $w=0,2\%$ . Apariția culorii roșii indică prezența acidului.

Cu ajutorul unui capilar îngust din sticlă adăugați o cantitate mică de soluție NaOH cu  $c=2$  moli/l până la reacție neutră (soluția se colorează în galben). Soluția neutră de formalină o amestecați cu soluția neutră de glicocol (vezi exp. 1). Imediat apare culoarea roșie, care indică apariția acidului.

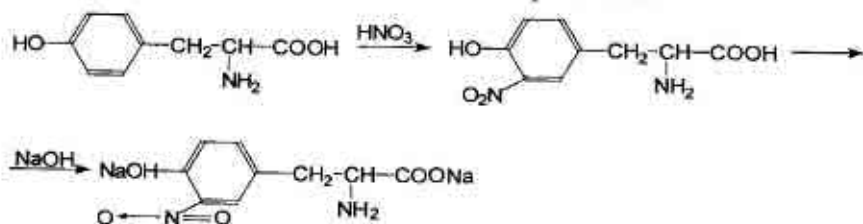
#### Experiența 4. Reacția biuretică la grupa peptidică.

Într-o eprubetă turnați 1 ml soluție de proteină, adăugați un volum egal de soluție concentrată de hidroxid de sodiu și picurați pe pereții interni ai eprubetei 1–2 picături soluție de sulfat de cupru (II). Observați apariția culorii albastre-violete.



#### Experiența 5. Reacția xantoproteinică a proteinelor.

Într-o eprubetă turnați 1 ml soluție de proteină și picurați acid azotic concentrat până la formarea sedimentului. Încălziți atent conținutul eprubetei. Soluția și sedimentul se colorează în galben. Răciți eprubeta și adăugați câteva picături soluție concentrată de hidroxid de sodiu. Culoarea soluției se schimbă în portocaliu:



### IV. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

#### Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 586–615.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 256–302.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 92–103.*

#### ***IV. Sinteza organică: Nitrarea (continuare)***

1. Îndeplinirea sintezei derivatului nitrat al hidrocarburii (continuare).
2. Purificarea produsului reacției.
3. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
4. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

#### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 236–253.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 22

**Tema: Hidrați de carbon. Monozaharidele**

**Scopul lucrării:** acumularea:

- cunoștințelor despre principiile structurii stereochemice, tautomeria și principalele proprietăți chimice ale monozaharidelor pentru explicarea metabolismului lor în organismele vii;
- deprinderilor practice de a efectua reacții calitative de identificare a monozaharidelor;
- deprinderilor practice asupra principalelor operațiuni de lucru la sinteza derivaților halogenați.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

- Proprietățile chimice ale alcoolilor și compușilor carbonilici.
- Mecanismele reacțiilor de formare a semiacetalilor și acetalilor.
- Conformațiile ciclohexanului și ciclopentanului.
- Stereoizomeria combinațiilor cu mai mulți atomi de carbon asimetrici (chirali).

**Conținutul lucrării:**

- Seminarul „Ciclo-oxotautomeria monozaharidelor și capacitatea lor reactivă”
  - Stereoizomeria monozaharidelor.
  - Tautomeria monozaharidelor.
  - Proprietățile grupei hidroxil semiacetale (glicozidice).
  - Proprietățile grupei hidroxil alcoolice și a grupei carbonil.
  - Comportarea monozaharidelor la oxidare și reducere.
- Controlul însușirii temei.

**Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei**

- După care criterii se clasifică monozaharidele? Scrieți formulele de structură ale pentozelor și hexozelor mai importante. După care centru chiral se determină apartenența lor la seriile D- și L- de enantiomeri?

2. Din derivații monozaharidelor o importanță biologică deosebită au aminoglucele: D-glucozamina, N-acetil-D-glucozamina, D-galactozamina, N-acetil-D-galactozamina. Scrieți formulele de structură a formelor ciclice și aciclice (oxo-forma) ale acestor substanțe.

3. Care stereoisomeri se numesc epimeri? Prezentați structura epimerilor D-glucozei.

4. În soluție D-glucoza formează 5 forme tautomere:  $\alpha$ - și  $\beta$ -anomeri ai formelor piranozice și furanozice, oxo-forma. Prezentați schema acestor transformări reciproce a D-glucozei.

5. Prezentați tautomeria oxo-ciclică pentru monozaharidele: D-fructoză, D-galactoză, D-riboză, D-dezoxiriboză, D-xiloză, D-manoză, D-glucoză.

6. Care stereoisomeri se numesc anomeri? Prezentați formulele anomerilor D-glucozei, D-galactozei, D-ribozei, D-fructozei.

7. Scrieți reacțiile de interacțiune a  $\beta$ -anomerilor glucopiranozei, galactopiranozei și ribofuranozei cu următorii reagenți:

- alcool metilic sau etilic în prezența HCl anhidru. În ce mediu se hidrolizează combinația obținută?
- surplus de dimetilsulfat (sau iodură de metil). Efectuați hidroliza acidă a produsului de reacție;
- etilamină. Numiți produsul de reacție.
- surplus de anhidridă acetică. Efectuați hidroliza produsului de reacție și indicați condițiile de hidroliză.

8. Ce proprietăți manifestă glucoza în reacția „oglinzii de argint”? Pe ce se bazează determinarea glucozei în lichidele biologice? Ce reagenți sunt utilizați la recunoașterea glucozei în lichidele biologice?

9. Prezentați reacțiile de reducere a D-glucozei, D-manozei, D-xilozei, D-ribozei. Indicați condițiile și numiți produșii obținuți.

10. Acidul ascorbic (vit. C) se sintetizează din D-glucoză și reprezintă  $\gamma$ -lactona acidului 2-oxo-L-gulonic. Scrieți schema sintezei vitaminei C din D-glucoză. Indicați importanța biologică a vitaminei C.



11. Scrieți reacțiile de obținere a acizilor gluconic, glucaric și glucuronic din glucoză. Indicați reagenții corespunzători.

12. Cu ajutorul căror reacții se poate demonstra caracterul bifuncțional (aldehidă și polialcool) al glucozei?

### Lucrare de laborator:

#### *Experiența 1. Demonstrarea prezenței grupelor hidroxil în glucoză.*

Într-o eprubetă se amestecă 1 picătură soluție de glucoză de 0,5% și 6 picături soluție 10% de hidroxid de natriu. La amestecul obținut se adaugă 1–2 picături soluție 2% de sulfat de cupru (II). Se obține un precipitat albastru de hidroxid de cupru (II), care printr-o ușoară agitare se dizolvă și soluția devine străvezie colorată în albastru.

Soluția obținută se păstrează pentru experiența următoare.

#### *Experiența 2. Reducerea hidroxidului de cupru (II) cu glucoză în mediu alcalin (reacția Tromer).*

La soluția obținută în experiența precedentă se adaugă 1–1,5 ml apă și se încălzește atent la flacăra becului de gaz numai partea de sus a soluției. Are loc o schimbare de culoare, care trece de la albastru la galben-marou, iar în final se depune un precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (I). Această reacție este cea mai sensibilă pentru glucidele reducătoare, se numește proba Tromer și este utilizată pentru identificarea glucozei în urină.

#### *Experiența 3. Reacția Fehling*

Monozaharidele reduc reactivul Fehling (complexul cupro-tartrat) până la oxidul de cupru (I) cu formarea unui precipitat roșu-cărămiziu. Această reacție este o variantă a reacției Tromer; complexul cupro-tartrat elimină treptat hidroxidul de cupru (II), care este redus de monozaharide până la oxid de cupru (I).

Într-o eprubetă se introduc 2 picături soluție de glucoză și câteva picături soluție Fehling. Conținutul se agită și se încălzește până la fierbere. Are loc o schimbare de culoare, care trece de la albastru la

verde și apoi la galben-marou, iar în final se depune un precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (I).

#### **Experiența 4. Reacția Tollens.**

Într-o eprubetă perfect curată câteva picături de  $\text{AgNO}_3$  de 5% se tratează cu 1 ml sol  $\text{NaOH}$  de 10% și se adaugă amoniac până la dizolvarea precipitatului de oxid de argint. Soluția obținută, numită reactivul Tollens, se diluează cu o cantitate egală de apă și se adaugă câteva picături soluție de glucoză. Se încălzește ușor pe baie de apă și se observă depunerea argintului sub formă de oglindă pe pereții eprubetei.

#### **Experiența 5. Reacția Selivanov pentru fructoză.**

Într-o eprubetă se introduc câteva cristale de rezorcină, 2–3 picături de acid clorhidric concentrat și 2 picături soluție de fructoză. Eprubeta se încălzește la flacăra becului de gaz până la apariția culorii roșii. La dehidratare fructoza trece în 5-hidroximetilfurfurol, care se condensează cu rezorcina dând culoarea roșie. Această reacție se utilizează la identificarea fructozei și a altor cetoze sub denumirea de reacția lui Selivanov. Scrieți ecuația reacției de formare a 5-hidroximetilfurfurolului.

IV. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

### **Bibliografie**

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 559–578.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 303–328.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, p. 78–86, experiențele nr. 70, 71, 73, 74.*

## ***Sinteza organică: Halogenarea***

**Scopul lucrării:** însușirea principalelor operațiuni ale sintezei organice, luând drept exemplu obținerea derivaților halogenați și folosind agenții de halogenare, utilizați pe scară largă la sinteza preparatelor medicamentoase.

### **Conținutul lucrării:**

1. Controlul însușirii teoriei metodei de halogenare a compușilor organici.
2. Sinteza derivatului halogenat al hidrocarburii.
  - 2.1. Bromură de etil.
  - 2.2. Iodură de etil.
  - 2.3. p-Bromacetanilidă
  - 2.4. Bromcamforă.
  - 2.5. Iodoform.

## **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică.* Chișinău, 1989.
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie),* Chișinău, 1990.
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici,* p. 253–272.

## Lucrarea practică și de laborator nr. 23

### Tema: Oligozaharide și polizaharide

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre legitățile comportării chimice a principalelor oligo- și polizaharide în legătură reciprocă cu activitatea lor biologică; însușirea metodei de introducere a nitrogrupeii în moleculele aminelor aromatice și a fenolilor.

#### Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Tautomeria monozaharidelor.
2. Conformațiile aldohexozelor.
3. Proprietățile chimice ale monozelor și glicozidelor.

#### Conținutul lucrării:

1. Seminarul „Structura și capacitatea reactivă a oligo- și polizaharidelor”.
  - 1.1. Principiile structurii și nomenclaturii oligozaharidelor.
  - 1.2. Proprietățile chimice ale dizaharidelor.
  - 1.3. Homopolizaharide. Structura primară, noțiuni despre structura secundară, conformație și importanța homopolizaharidelor.
  - 1.4. Componenta, structura primară și importanța heteropolizaharidelor.
2. Controlul însușirii temei.

#### Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei

1. Argumentați fenomenul de ciclo-oxotautomerie, luând drept exemple D-glucoza, D-galactoza, D-riboza, 2-D-dezoxiriboza, 2-D-glucozamina, acidul D-glucuronic, D-fructoza, lactoza, maltoza, celobioza. Indicați grupa reducătoare în dizaharide.
2. Prezentați structura dizaharidelor: celobiozei, zaharozei, maltozei și lactozei, indicați tipul legăturilor glicozidice și dați denumirea completă a dizaharidelor indicate. Scrieți reacțiile de hidroliză a celobiozei, zaharozei, maltozei și lactozei.
3. Prezentați formele tautomere oxo- și ciclice ale maltozei, celobiozei și lactozei cu formule Haworth. Indicați fragmentul reducător în moleculă.

4. Scrieți reacțiile de oxidare a maltozei, celobiozei și lactozei cu hidroxidul de cupru (II) în mediul bazic la încălzire.

5. Scrieți schema reacțiilor de interacțiune a lactozei, maltozei, celobiozei cu etanolul (metanolul) în mediul acid. Dați denumirea substanței obținute și a produselor de hidroliză a ei.

6. Scrieți schema reacțiilor de formare a produșilor de metilare completă a lactozei, maltozei, celobiozei, zaharozei cu dimetilsulfat  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  sau iodură de metil în mediu bazic. Ce se obține la hidroliza acidă a produselor obținute.

7. Reprezentați structura de conformație a D-glucopiranozei, maltozei, celobiozei.

8. Scrieți reacțiile de hidroliză ale produselor de metilare completă a lactozei, maltozei, celobiozei. Care din produsele hidrolizei posedă proprietăți reducătoare?

9. Care polizaharide se numesc homopolizaharide? Prezentați un fragment de macromoleculă de amiloză. În componența cărui polizaharid natural intră amiloza?

10. Prezentați un fragment de macromoleculă de amilopectină cu un punct de ramificare al catenei. Indicați tipul legăturilor glicozidice. Care este importanța amidonului?

11. Prezentați un fragment de macromoleculă de glicogen. Indicați tipul legăturilor glicozidice. Ce importanță are glicogenul?

12. Care homopolizaharide se numesc dextransi? Prezentați structura unui fragment de macromoleculă de dextran cu un punct de ramificare al catenei și indicați tipul legăturilor glicozidice dintre resturile de monozaharide.

13. Din care resturi de monozaharidă este formată macromolecula de celuloză? Prezentați un fragment de moleculă de celuloză, indicați tipul legaturilor glicozidice și importanța celulozei.

14. Scrieți reacțiile de obținere a acetatului, xantogenatului și nitrului de celuloză. Indicați domeniile de întrebuițare a lor. Prezentați schema sintezei carboximetil- și dietilaminoetilcelulozei. În ce domenii se întrebuițează acești derivați?

15. Care polizaharide se numesc heteropolizaharide? Prezentați structura unui fragment de macromoleculă de acid hialuronic, condroitinsulfat, heparină. Indicați tipul legăturilor glicozidice dintre resturile monozaharidice din unitățile dizaharidice ale acestor heteropolizaharide. Scrieți formulele de structură ale produșilor ce se obțin la hidroliza acidă completă a acestor heteropolizaharide.

### Lucrare de laborator

*Experiența 1. Demonstrarea prezenței grupelor hidroxil în zaharoză.*

Într-o eprubetă se amestecă o picătură soluție de zaharoză 1%, 6 picături soluție de hidroxid de sodiu 10%, 6 picături de apă distilată și 1 picătură soluție de sulfat de cupru (II) 2%. Precipitatul de hidroxid de cupru (II) format imediat se dizolvă și se obține o soluție transparentă colorată în albastru. Soluția se păstrează pentru experiența următoare.

*Experiența 2. Caracterul nereducător al zaharozei.*

Soluția albastră de zaharat de cupru (II), obținută în experiența precedentă, se încălzește atent până la fierbere. Culoarea soluției nu se schimbă. Amintiți-vă că în condiții analogice glucoza provoacă schimbarea culorii până la roșu.

*Experiența 3. Hidroliza zaharozei.*

Într-o eprubetă se ia 1 ml soluție 1% zaharoză la care se adaugă 2–3 picături soluție 10% acid clorhidric și se încălzește la fierbere câteva minute. Astfel se efectuează hidroliza zaharozei până la glucoză și fructoză. Soluția obținută se împarte în două eprubete. În prima soluție se neutralizează cu NaOH de 10%, se mai adaugă câteva picături în surplus pentru a crea mediu bazic, apoi se adaugă 1–2 picături de soluție de sulfat de cupru (II) și se încălzește până la fierbere. Apare un precipitat roșu-cărămiziu caracteristic de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ce demonstrează prezența glucozei. În eprubeta a doua se introduc câteva cristale de rezorcină și 2 picături de acid clorhidric concen-

trat. Încălzind conținutul până la fierbere se observă o colorație roșie caracteristică reacției Selivanoff.

**Experiența 4. Proprietățile reducătoare ale lactozei.**

Într-o eprubetă se iau o picătură soluție de lactoză 1%, 4 picături soluție de hidroxid de sodiu 10% și 1 picătură soluție sulfat de cupru (II) 2%. Precipitatul de hidroxid de cupru se dizolvă la o ușoară agitare și se obține o soluție străvezie de culoare albastră. Se mai adaugă câteva picături de apă și se încălzește la fierbere. Are loc o schimbare de culoare, care trece de la albastră la galbenă-marou, iar în final se depune un precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (I). Amintiți-vă că în aceleași condiții zaharoza nu schimbă culoarea soluției.

**Experiența 5. Reacția caracteristică a amidonului.**

Într-o eprubetă se introduc 1–2 ml soluție diluată de amidon la care se adaugă 1–2 picături soluție de iod iodurat. Se obține o soluție de culoare albastră-închisă. Prin încălzirea eprubetei culoarea dispare, iar la răcire apare din nou.

**Experiența 6. Hidroliza amidonului.**

Într-o eprubetă se introduc 1–2 picături soluție de amidon 0,5% și 2–3 picături soluție de acid sulfuric 10%. Eprubeta se încălzește într-o baie de apă timp de 20 min. Dacă a avut loc hidroliza totală, se controlează luând o picătură de hidrolizat pe o sticlă de ceas la care se adaugă 1 picătură soluție de iod iodurat. Dacă culoarea albastră nu apare, în eprubetă se adaugă 8–10 picături soluție de hidroxid de sodiu 10% pentru a crea mediu bazic, apoi se adaugă 1 picătură soluție de sulfat de cupru (II) 2%. După o încălzire slabă a eprubetei culoarea albastră trece în galbenă-marou sau roșie.

2. Prezentarea lucrării de laborator în formă definitivă conform modelului catedrei (sub formă de tabel).

## Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 578–586.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 328–346.*
4. А. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 86–92.*

### **IV. Sinteza organică „Halogenarea” (continuare)**

1. Îndeplinirea sintezei derivatului halogenat al hidrocarburii (continuare).
2. Purificarea produsului reacției.
3. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
4. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

## Bibliografie

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică, Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 253–272.*



## Lucrarea practică și de laborator nr. 24

### LUCRAREA DE CONTROL nr. 4:

*Tema:* Acizi carboxilici heterofuncționali, hidrați de carbon

#### Întrebări de totalizare:

1. Comparați aciditatea următorilor compuși: acid acetic, acizii mono-, di-, și tricloracetic, acid  $\beta$ -clorpropionic și acid  $\gamma$ -clorbutiric.
2. Scrieți reacțiile de hidroliză în mediu acid a  $\gamma$ -valerolactamei,  $\gamma$ -valerolactonei.
3. Ce produse se obțin la încălzirea acizilor citric și salicilic cu acid sulfuric concentrat?
4. Scrieți reacțiile de interacțiune a acizilor  $\alpha$ -hidroxipropanoic,  $\alpha$ -aminoacetic,  $\beta$ -hidroxibutiric,  $\gamma$ -hidroxivalerianic,  $\gamma$ -aminobutiric, salicilic, tartric cu NaOH,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COCl$ .
5. Caracterizați următorii metaboliți principali: acidul piruvic, acidul acetilacetic, acidul oxalilacetic, acidul  $\gamma$ -ceto-glutaric.
6. Care este cauza tautomeriei ceto-enolice? Explicați capacitatea reactivă dualistă a esterului acetilacetic, acidului oxalilacetic.
7. Descrieți mecanismul condensării de esteri Claisen.
8. În baza acetilenei sintetizați esterul acetilacetic.
9. Dovediți prin reacții chimice corespunzătoare proprietățile bifuncționale ale acizilor  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -hidroxibutirici. Pentru fiecare din acești acizi scrieți reacția specifică, care decurge la încălzire.
10. Dați definiția tautomeriei. Scrieți formele tautomere ale esterului acetilacetic, acidului oxalilacetic. Cu ajutorul reacțiilor chimice dovediți prezența celor două forme tautomere ale acestor combinații.
11. Descrieți scindările esterului acetilacetic în mediu bazic diluat (scindare cetonică) și în mediu bazic concentrat (scindare acidă).

Sinteze organice în baza esterului acetilacetic: obțineți pentanonă-2 și acid valerianic.

12. Prezentați clasificarea și scrieți formulele de structură ale  $\alpha$ -aminoacizilor, care intră în componența proteinelor. Dați numele lor și notarea prescurtată.

13. Prezentați schema echilibrului ionic în soluția de lizină, leucină, acid asparagic în funcție de pH mediului (acid bazic). În care domeniu al pH-lui se află punctul izoelectric al lor. Scrieți structura bipolară.

14. Prezentați reacțiile  $\alpha$ -aminoacizilor cu alcoolul etilic în mediul acid, cu acidul azotos (dezaminare), cu formaldehida. Ce importanță practică au aceste reacții?

15. Ce substanțe se obțin la interacțiunea  $\alpha$ -aminoacizilor cu sulfat de cupru (II) în mediul bazic, cu etanolul în mediul acid alcoolic, cu aldehida formică cu 2,4-dinitrofluorbenzen. Scrieți aceste reacții și indicați importanța practică?

16. Prezentați schema reacției dintre  $\alpha$ -aminoacizi și fenilizotiocianat. Numiți produsul final și indicați importanța practică a acestor reacții.

17. Scrieți reacțiile de alchilare și acilare a  $\alpha$ -aminoacizilor cu clorura de metil și respectiv cu clorura de acetil. Numiți produșii reacțiilor.

18. Ce produși se obțin la decarboxilarea aminoacizilor His, Leu, Ser, Tri? Indicați condițiile decurgerii acestor reacții *in vitro* și *in vivo*.

19. Ce produși se obțin la dezaminarea *in vitro* și *in vivo* a următorilor aminoacizi: Asp, Ile, Tir, Cis? Scrieți schema reacțiilor, indicați condițiile și dați denumirea lor.

20. Scrieți structura tripeptidelor cu consecutivitatea: Gli-Val-Arg, Val-Phe-Leu, Gli-Ala-Met, His-Liz-Tri, Ser-Cis-Ala, Liz-Tre-Ile, Phe-Val-Tir, Fen-Tir-Tre, Tre-Met-Glu. Scrieți schemele determinării aminoacidului N-terminal în tripeptidele indicate prin metoda tioidantoică (Edman). În ce regiune al pH-ului (acidă, bazică, neutră) se află punctul izoelectric al acestor tripeptide?

21. Efectuați sinteza dipeptidelor Ala-Cis, Val-Leu, Met-Gli, Fen-Val, Cer-Met folosind operațiunile de „*activare*” și „*protecție*”.

22. Care combinații se numesc monozaharide? Ce principiu stă la baza clasificării monozaharidelor? Cum se determină apartenența monozaharidelor la seriile sterice D și L?

23. Luând drept exemplu D-glucoza, argumentați regulile de trecere de la formulele de proiecție Fischer la formulele ciclice Heu-ors.

24. Luând drept exemple D-riboza, D-glucoza, D-fructoza și acidul D-glucuronic, argumentați fenomenul de ciclo-oxotautomerie. Descrieți fenomenul de mutarotație și explicați cauza apariției.

25. Ce combinații se referă la dezoxi- și aminozaharide? Scrieți formulele de structură ale următorilor compuși: 2-dezoxi-D-riboza, N-acetil-D-glucozamina.

26. Ce se numesc anomeri și epimeri? Luând drept exemplu D-glucoza, scrieți formulele de structură ale anomerilor ei și a epimerilor corespunzători.

27. Indicați cauza particularităților hidroxilului glicozidic în comparație cu hidroxilii alcoolici ai monozaharidelor. Scrieți reacțiile  $\alpha$ -D-galactopiranozei și  $\beta$ -D-xilopiranozei cu metanol și numiți produsele obținute. Pot oare aceste combinații să mutaroteze?

28. Care combinații se numesc N-glicozide? Scrieți reacția  $\alpha$ -D-glicopiranozei cu etilamina. Numiți produsul de reacție.

29. Indicați condițiile scindării heterolitice a legăturii glicozidice. Scrieți reacțiile de hidroliză a metil- $\beta$ -D-ribofuranozidei, benzil- $\alpha$ -D-manopiranozidei, etil- $\beta$ -D-fructofuranozidei.

30. Scrieți reacțiile de formare a eterilor și esterilor monozaharidelor luând drept exemple D-glucoza, D-galactoza, D-xiloza. Ce produși se obțin la hidroliza acidă și bazică a eterilor și esterilor monozaharidelor.

31. Scrieți reacțiile de obținere a acizilor D-glucuronic, D-gluconic, D-glucozaharic din glucoză.

32. Scrieți reacțiile de reducere a D-glucozei și D-xilozei. Numiți produșii de reacție și indicați utilizarea lor.

33. Acidul ascorbic (vit. C) se sintetizează din D-glucoză și reprezintă  $\gamma$ -lactona acidului 2-oxo-L-gulonic. Scrieți schema sintezei vitaminei C din D-glucoză. Indicați importanța biologică a vitaminei C.

34. Formulați principiul structurii dizaharidelor reducătoare și nereducătoare. Scrieți formulele de structură și numiți dizaharidele principale: celobioza, lactoza, maltoza, zaharoza. Atrageți atenție la natura resturilor de monoză, caracterul legăturii dintre ele, dimensiunile ciclului, formele anomere.

35. Argumentați fenomenul de ciclo-oxotautomerie luând drept exemple lactoza, celobioza, maltoza.

36. Scrieți reacțiile de oxidare a maltozei, celobiozei și lactozei cu hidroxidul de cupru (II) în mediul bazic la încălzire.

37. Scrieți schema reacțiilor de interacțiune a lactozei, maltozei, celobiozei cu etanolul (metanolul) în mediul acid. Dați denumirea substanței obținute și a produselor de hidroliză a ei.

38. Scrieți schema reacțiilor de formare a produșilor de metilare completă a lactozei, maltozei, celobiozei, zaharozei cu dimetilsulfat ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sau iodură de metil în mediul bazic. Ce se obține la hidroliza acidă a produselor obținute?

39. Care hidrați de carbon se numesc homopolizaharide? Scrieți formulele de structură ale fragmentelor biozice de polizaharidă construite din resturi de D-glucoză: amiloză, amilopectină, glicogen, celuloză, dextran.

40. Prezentați schematic structurile primară și secundară ale amilozei și celulozei. Cum se reflectă structura secundară a acestor polizaharide asupra proprietăților lor fizice?

41. Scrieți reacțiile de obținere a acetatului, xantogenatului și nitratului de celuloză. Indicați domeniile de întrebuințare a lor.

42. Prezentați schema sintezei carboximetil- și dietilaminoetil-celulozei. În ce domenii se întrebuințează acești derivați?

43. Care polizaharide se numesc heteropolizaharide? Prezentați structura unui fragment de macromoleculă de acid hialuronic, condroitinsulfat, heparină. Indicați tipul legăturilor glicozidice dintre

resturile monozaharidice din unitățile dizaharidice ale acestor heteropolizaharide. Scrieți formulele de structură ale produșilor ce se obțin la hidroliza acidă completă a acestor heteropolizaharide.

### ***Sinteza organică „Nitrozarea”.***

**Scopul lucrării:** însușirea principalelor operațiuni ale sintezei organice, luând drept exemplu obținerea nitrozoderivaților fenolilor și aminelor aromatice, utilizați în analiza și sinteza preparatelor medicamentoase.

#### **Conținutul lucrării:**

1. Controlul însușirii teoriei și metodei de preparare a nitrozoderivatului.
2. Sinteza nitrozoderivatului:
  - 2.1. N-Nitrozodifenilamina;
  - 2.2. p-Nitrozo-N,N-dimetilanilina;
  - 2.3. 1-Nitrozo-2-naftol
  - 2.4. p-Nitrozofenol.
3. Purificarea și uscarea produsului de reacție.
4. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
5. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 273–277.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 25

### Tema: Compuși heterociclici pentaatomici

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre nomenclatura, starea aromatică, proprietățile amfotere ale compușilor heterociclici pentaatomici monoheteroatomici și cu doi heteroatomi; fixarea priceperii prognozării capacității reactive a heterociclicurilor pentaatoice și a derivaților lor cu utilizare medicinală; acumularea deprinderii practice de efectuare a reacției de diazotare și azocombinare a săru-rilor de diazoniu cu fenoli și amine aromatice.

#### Nivelul inițial de cunoștințe:

- a) starea aromatică și criteriile de aromaticitate;
- b) aciditatea și bazicitatea compușilor organici;
- c) reacții de substituție electrofilă în șirul aromatic;
- d) teoria schemelor de valență (teoria rezonanței);

#### Conținutul lucrării:

1. Seminarul „Compuși heterociclici pentaatomici”
  - 1.1. Heterociclicurile, clasificarea și nomenclatura, importanța lor.
  - 1.2. Starea aromatică a heterociclicurilor pentaatomice mono-heteroatomice și cu doi heteroatomi.
  - 1.3. Aciditatea și bazicitatea heterociclicurilor pentaatomice.
  - 1.4. Capacitatea reactivă a heterociclicurilor pentaatomice monoheteroatomice.
  - 1.5. Indolul și derivații lui. Benzimidazolul.
  - 1.6. Capacitatea reactivă a heterociclicurilor pentaatomice cu doi heteroatomi.
2. Controlul însușirii temei.

#### Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei

1. Cum se notează pozițiile substituenților în compuși hetero-ciclici penta- și hexaatomici?
2. Numiți următoarele substanțe conform nomenclaturii IUPAC: furan, pirol, toifen, pirazol, imidazol, oxazol, izooxazol, tiazol.

3. Argumentați caracterul aromatic al pirolului, piridinei, pirazolului, oxazolului, tiazolului.

4. Explicați, din punct de vedere electronic, cauza caracterului aromatic mai pronunțat al tiofenului comparativ cu benzenul.

5. Care sunt metodele principale de preparare a pirolului, furanului, tiofenului? Scrieți reacțiile corespunzătoare.

6. Scrieți schema transformărilor reciproce ale pirolului, furanului, tiofenului (I. C. Iuriev). În ce condiții decurg aceste reacții?

7. Arătați schema fabricării industriale a furfurolului. Descrieți reacțiile furfurolului, care caracterizează utilizarea lui.

8. Scrieți reacțiile de substituție electrofilă ( $S_E$ ) ale pirolului, furanului, tiofenului. Prezentați exemple de nitrare, sulfonare, alchilare și acilare.

9. Explicați orientarea substituției electrofile în moleculele derivaților furanului. Prezentați exemple.

10. Din ce cauză furanul și pirolul sunt instabili în mediu acid?

11. Argumentați substituția electrofilă a pirolului, furanului, tiofenului predominant în poziția  $\alpha$ . Prezentați exemple.

12. Scrieți reacțiile de reducere a pirazolului, furanului și pirolului. Care este utilizarea tetrahidrofuranului? Scrieți formulele de structură ale aminoacizilor, în componența cărora intră ciclul pirolidinic.

13. Caracterizați proprietățile acide și bazice ale pirolului, pirazolului, imidazolului, indolului.

14. Multe medicamente, care conțin în componența sa heterocicluri, sunt întrebuințate sub formă de săruri. Scrieți reacțiile de formare a sărurilor cu acizi și baze, luând drept exemple pirolul, imidazolul și pirolidina. Aranjați aceste combinații în șir conform creșterii acidității și bazicității.

15. Din acid succinic, acetilenă și substanțe anorganice corespunzătoare sintetizați 2-acetilpirol.

16. Prin ce diferă nucleele porfinei și corinei? Scrieți formulele de structură corespunzătoare și indicați importanța lor.

17. Explicați structura și starea aromatică a hemului. În ce constă rolul fiziologic al hemoglobinei?

18. Cum se obține indolul și derivații indolului prin metodele Cicibabin și Fischer?

19. Din care cetonă se obține 2-etilindol prin metoda Fischer? Scrieți reacțiile corespunzătoare.

20. Explicați, din ce cauză reacțiile de substituție electrofilă ( $S_E$ ) în molecula indolului decurg predominant în poziția  $\beta$ .

21. Scrieți schema reacțiilor de formare a heteroauxinei și a serotonininei din triptofan. Numiți acești compuși după nomenclatura sistematică. Indicați importanța lor.

22. Arătați schemele de formare ale asociațiilor pirazolului și imidazolului. Cum poate fi explicată existența formelor tautomere: 3(5)-metilpirazol, 4(5)-metilimidazol?

23. Arătați schema sintezei antipirinei după metoda Knorr. Obțineți amidopirină din antipirină.

24. Prezentați formulele de structură ale analginii și butadionei. Denumiți aceste substanțe după nomenclatura sistematică și indicați întrebuințarea lor.

25. Cum se obține imidazol conform metodei Debu? Scrieți reacțiile de nitrare și sulfonare a imidazolului?

26. Ce cunoașteți despre orientarea substituției electrofile în șirul derivaților imidazolului? Prezentați exemple. Care sunt derivații mai importanți ai imidazolului.

27. Caracterizați grupa tiazolului. Scrieți formula generală a penicilinelor. Ce peniciline cunoașteți? Explicați, din ce cauză penicilinele nu pot fi sterilizate în mediu apos.

### III. *Lucrare de laborator*

***Experiența 1. Reacțiile antipirinei și amidopirinei cu clorură de fier (III).***

Într-o eprubetă luați câteva cristale de antipirină, adăugați două picături de apă și o picătură soluție  $FeCl_3$  cu  $C = 0,1 \text{ mol/l}$ . Imediat apare o culoare stabilă roșie. Pentru comparație în altă eprubetă luați câteva cristale de amidopirină și efectuați aceeași probă cu  $FeCl_3$ . Apare o culoare violetă care repede dispare. Adăugați încă 3 picături de soluție de  $NaNO_2$ . Culoarea iarăși apare, dar nu este intensivă.



*Experiența 2. Reacțiile antipirinei și amidopirinei cu acidul azotos.*

Într-o eprubetă luați câteva cristale de antipirină, adăugați două picături de apă, o picătură soluție cu  $C=1 \text{ mol/l}$  și o picătură soluție  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu  $C=0,5 \text{ mol/l}$ . Imediat apare culoarea verde, care treptat dispare în prezența surplusului de nitrit de sodiu. Pentru comparație efectuați același procedeu cu amidopirină. Apariția culorii violete este de scurtă durată, de aceea se mai adaugă câteva cristale de amidopirină pentru a o face stabilă.

IV. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

### Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p.616–633.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 224–234.*
4. А. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 148–169.*

### *Sinteza organică „Nitrozarea” (continuare).*

1. Sinteza nitrozoderivatului (continuare).
2. Purificarea și uscarea produsului de reacție.
3. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
4. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

### Bibliografie

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 273–277.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 26

### Tema: Compușii heterociclici hexaatomici

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre nomenclatura, starea aromatică, proprietățile amfotere ale compușilor heterociclici hexaatomici, prognozarea capacității reactive a heterociclorilor hexaatomice și a derivaților lor în interconexiune cu structura lor. Studiarea structurii, metodelor de obținere și importanța celor mai importante preparate medicamentoase – derivați ai heterociclorilor hexaatomici.

#### Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Starea aromatică și criteriile de aromaticitate.
2. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.
3. Reacții de substituție electrofilă și nucleofilă în seria aromatică.

#### Conținutul lucrării:

1. Seminarul „Compuși heterociclici hexaatomici”
  - 1.1. Piridina și derivații ei.
  - 1.2. Chinolina și derivații ei.
  - 1.3. Grupa acridinei.
  - 1.4. Grupa piranului.
  - 1.5. Pirimidina și derivații ei.
  - 1.6. Grupa pirazinei.
  - 1.7. Fentiazina, aminazina, albastru de metilen.
2. Controlul însușirii temei.

#### Probleme și exerciții pentru controlul însușirii temei

1. Argumentați caracterul aromatic al piridinei, chinolinei și pirimidinei.
2. Prin ce metode se pot obține piridina și chinolina? Scrieți ecuațiile reacțiilor.
3. Descrieți proprietățile chimice ale piridinei, chinolinei și acridinei.

4. Comparați interacțiunea pirolului și piridinei cu acizi tari la rece. Din ce cauză piridina în aceste condiții nu se transformă în rășini?

5. Argumentați decurgerea substituției electrophile în molecula piridinei în poziția 3, iar în molecula chinolinei – în pozițiile 5 și 8.

6. Explicați regulile de orientare a substituției electrophile în șirul derivaților piridinei.

7. Din structurile piridinei și benzenului, comparați comportarea lor la acțiunea cu agenți nucleofili.

8. Prezentați formula de structură a vitaminei B<sub>6</sub> și reacția cofermentului nicotinamidadeninucleotidă (NAD<sup>+</sup>). Care este importanța biologică a acestor combinații?

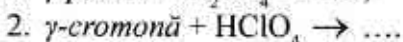
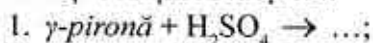
9. Scrieți schema reacțiilor de obținere a vitaminei PP, cordiaminei, tubazidei și ftivazidei. Dați denumirea lor chimică, indicați importanța și utilizarea lor.

10. Scrieți formulele de structură a atofanului, oxinei, 5-NOC, rivanolului. Dați denumirea lor chimică, indicați pe ce se bazează întrebunțarea lor.

11. Caracterizați grupa piranului. Ce structură au  $\alpha$ - și  $\gamma$ -pironele,  $\alpha$ - și  $\gamma$ -cromonele, flavona, cuercetina, luteolina, catechina?

12. Cum se obține  $\gamma$ -pirona? Explicați reacția de formare a sărurilor de piriliu, starea lor aromatică.

13. Scrieți ecuațiile reacțiilor:



14. Caracterizați grupa pirimidinei (metode de preparare, proprietăți, importanța).

15. Scrieți reacțiile de hidrogenare completă a pirazinei și pirimidinei. Numiți compușii obținuți.

16. Scrieți reacția de obținere a acidului barbituric din uree și acid malonic. Lămuriți tautomeria și proprietățile acide ale acidului barbituric.

17. Scrieți formulele de structură a celor mai importanți barbiturați, a vitaminei B<sub>1</sub>. Care este importanța lor?

18. Scrieți formula de structură a 2,5-dicetopiperazinei și reacția de formare a lui sau a derivaților lui la încălzirea următorilor  $\alpha$ -aminoacizi alifatici:

a) glicină; b) acid  $\alpha$ -aminobutiric; c) alanină.

Numiți combinațiile obținute.

19. Cum se obține pirazină din glioxal și etilendiamină? Descieți proprietățile chimice ale pirazinei.

20. Din fentiazionă și reagenții anorganici corespunzători sintetizați albastru de metilen.

## Lucrare de laborator

### *Experiența 1. Solubilitatea piridinei în apă*

Într-o eprubetă luați o picătură de piridină (atrageți atenția la mirosul neplăcut). Adăugați o picătură de apă (soluția devine transparentă) și apoi încă 4 picături. Piridina se dizolvă în apă rece.

Păstrați soluția apoasă a piridinei pentru următoarele experiențe.

### *Experiența 2. Bazicitatea piridinei.*

Ținând cu pințeta o fâșie de turnesol roșie, udați-o puțin în soluția apoasă de piridină (din experiența precedentă). Puteți observa o schimbare slabă a culorii turnesolului din roșu în albastru (intervalul pH 5,0–8,0).

O reacție mai clară se confirmă cu indicatorul albastru de bromtimol. Schimbarea culorii galbene în albastru are loc în intervalul pH 6,0–7,6.

### *Experiența 3. Sedimentarea hidroxidului de fier (III) cu soluție apoasă de piridină*

Într-o eprubetă luați 2 picături de soluție apoasă de piridină (vezi experiența 1) și adăugați o picătură de soluție FeCl<sub>3</sub> cu C=0,1 mol/l. Imediat apar fulgi cafenii de hidroxid de fier (III) cu formarea clorhidratului piridinei (clorură de piridiniu) solubil în apă.

#### *Experiența 4. Formarea picratului de piridiniu*

Într-o eprubetă luați o picătură soluție apoasă de piridină (vezi exp.1) și 3 picături soluție saturată apoasă de acid picric. La agitare se elimină cristale sub formă de ace, clar apreciabile (folosiți microscopul).

IV. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

### **Bibliografie**

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 637–650.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 238–247.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 148–173.*

#### **Sinteza organică: „Diazotarea și azocombinarea”**

**Scopul lucrării:** acumularea deprinderilor practice de efectuare a reacției de diazotare și azocombinare a sărurilor de diazoniu cu fenoli și amine aromatice.

#### **Conținutul lucrării:**

1. Controlul însușirii teoriei și metodelor de obținere a sărurilor de diazoniu și a azocoloranților.
2. Practica diazotării și azocombinării:
  - 2.1. fenolul;
  - 2.2. iodbenzenul;
  - 2.3. clorbenzenul;
  - 2.4. 1,3,5-tribrombenzenul;
  - 2.5. heliantina;
  - 2.6. roșu de p-nitroanilină;
  - 2.7. 4-nitrobenzenazorezorcină.
3. Separarea produsului de azocombinare.
4. Purificarea și uscarea produsului de reacție.

5. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.

6. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 277–291.*

## **Lucrarea practică și de laborator nr. 27**

**Sinteza organică: „Diazotarea și azocombinarea” (continuare)**

1. Separarea produsului de azocombinare.
2. Purificarea și uscarea produsului de reacție.
3. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
4. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 277–291.*

## Lucrarea practică și de laborator nr.28

**Tema: Compușii heterociclici condensați. Alcaloizii.**

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre structura și principalele transformări chimice ale heterociclicurilor condensate și alcaloizilor; formarea deprinderilor de a clasifica alcaloizii după caracterul heterociclicului component.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

- a) Starea aromatică și aromaticitatea.
- b) Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.
- c) Reacții de substituție electrofilă și nucleofilă în șirul aromatic.

**Conținutul lucrării:**

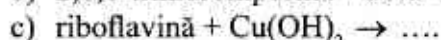
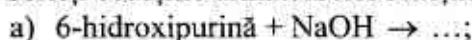
1. Seminarul: „Compuși heterociclici condensați. Alcaloizi”
  1. Purina. Nomenclatura derivaților ei și starea aromatică.
  2. Xantinele metilate.
  3. Reacția murexidică.
  4. Grupele pteridinei, aloxazinei și izialoxazinei.
  5. Alcaloizii. Clasificarea. Reprezentanți mai importanți.
2. Controlul însușirii temei.

**Probleme și exerciții pentru controlul însușirii temei**

1. Scrieți formulele de structură ale următoarelor combinații: 7H-purină, 1H-purină, 3H-purină, 9H-purină, 1,3-dietil-7H-purină, 2,6,8-trihidroxipurină, 6-amino-9H-purină.
2. Obțineți purină din acid uric și prin condensarea diaminopirimidinelor cu acizii carboxilici. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
3. Explicați tautomeria lactim-lactamică luând drept exemple hipoxantina, xantina, acidul uric. Lămuriți proprietățile acidobazice ale lor.

4. Reprezentați formulele de structură a xantinelor metilate, cum se obțin pe cale sintetică. Dați denumirea lor chimică și caracterizați activitatea lor fiziologică.

5. Scrieți ecuațiile următoarelor reacții:



6. Descrieți reacția murexidică. Descrieți importanța ei.

7. Caracterizați grupa pteridinei. Prezentați metodele de obținere a pteridinei și a aloxazinei.

8. Prezentați formula de structură a 2-amino-4-hidroxi-6-metilpteridinei. Cu care din următorii reagenți va reacționa această combinație: sodiu metalic, nitrit de sodiu în mediu acid, acid sulfuric dil.?

9. Reprezentați formulele de structură ale pteridinei și acidului folic. În ce constă rolul fiziologic al acidului folic?

10. Ce derivat al aloxazinei se obține la interacțiunea 2,3-diaminotoluenuului cu aloxan? Numiți produsul de reacție.

11. Prin ce diferă aloxazina de izoaloxazină? Numiți vitamina B<sub>2</sub> conform nomenclaturii chimice. La ce urmări duce lipsa sau insuficiența vitaminei B<sub>2</sub> (riboflavinei) în organism?

12. Prezentați clasificarea alcaloizilor.

13. În baza 2-metilpiridinei și acetilenei sintetizațiconiină ( $\alpha$ -propilpiperidină).

14. Caracterizați structura și proprietățile chimice ale următorilor alcaloizi: nicotina, coniina, anabazina, chinina, papaverina, morfina, codeina, atropina, cocaina, rezerpina, acidul lizergic.

15. La oxidarea chininei se obține acid chininic și merochinen. Scrieți scema reacției și numiți aceste combinații conform nomenclaturii sistematice.

16. Cum se poate demonstra prezența ciclului piridinic în molecula nicotinei și adiația la atomul de carbon  $\beta$ -piridinic a substituentului piroolidinic?



17. Prezentați schema sintezei atropinei din tropină și acid tropic.

18. Ce fel de reacții calitative sunt cunoscute la alcaloizi? Descrieți reacția taleiochinică. Din ce cauză codeina nu reacționează cu clorura de fier (III) (reacție calitativă)?

### Lucrare de laborator

*Experiența 1. Solubilitatea acidului uric și a sării lui neutre în apă.*

Într-o eprubetă luați o cantitate mică de acid uric (pe vârful bisturiului). Apoi picurați apă agitând eprubeta. Atrageți atenție la solubilitatea redusă a acidului uric în apă.

După adăugarea a 8–10 picături de apă solvarea acidului nu se observă. La adăugarea unei picături de soluție NaOH cu  $C=2$  moli/l imediat se formează uratul neutru de natriu solubil în apă și soluția devine străvezie. Soluția obținută se păstrează pentru următoarele experiențe.

*Experiența 2. Formarea uratului de amoniu.*

Într-o eprubetă luați 2–3 picături soluție de urat de natriu neutru (vezi experiența 1) și adăugați o picătură soluție saturată de clorură de amoniu. Imediat se formează precipitatul alb al uratului de amoniu. Pe o lamă de sticlă luați o picătură de această soluție și adăugați o picătură soluție HCl cu  $C=2$  moli/l. Se observă solvarea parțială a sedimentului. Are loc formarea acidului uric (în microscop se văd cristale prizmatice).

Similar în organism acidul uric sedimentează (la gută, formarea pietrelor urice etc.) în mediu acid. Acidul uric și bazele purinice (cofeina, teobromina etc.) se oxidează cu acid azotic concentrat formând la început acidul dialuric și aloxantină, care se condensează în acid purpuric (instabil în stare liberă). La interacțiunea acidului purpuric cu amoniac se obține sarea de amoniu cunoscută sub denumirea de murexidă.

**Experiența 3. Identificarea acidului uric (reacția murexidică).**

Pe o lamelă de sticlă se ia o picătură soluție de sare neutră a acidului uric (vezi exp.1). Adăugați o picătură de acid azotic concentrat și evaporați atent soluția obținută la flacăra becului de gaz (ținând lama de sticlă la o distanță de 10 cm). După răcire adăugați o picătură soluție de amoniac. Imediat apare o culoare purpuriu-violetă.

**Experiența 4. Descompunerea uraților la acțiunea cu acid mineral.**

Pe o lamelă de sticlă luați o picătură soluție urat acid de amoniu (vezi exp.2.). În centrul acestei picături adăugați o picătură de soluție HCl cu  $C = 2$  moli/l. Se observă solvarea parțială a sedimentului. În microscop se observă formații acristaline de culoare galbenă ale uratului acid de amoniu și cristale prizmatice de acid uric.

**Experiența 5. Solubilitatea sărurilor alcaloizilor și a alcaloizilor-baze.**

La soluția clorhidratului chininei adăugați o picătură de soluție NaOH cu  $C = 2$  moli/l. Imediat apare un sediment de culoare albă al chininei-bază, care este insolubil în apă. În continuare adăugați 8 picături de cloroform și agitați energic. Peste 10 minute se formează 2 straturi nemiscibile. Din stratul apos luați cu pipeta o picătură de soluție pe o lamă de sticlă și adăugați o picătură de soluție saturată de acid picric. Absența sedimentului confirmă tranziția chininei-bază în stratul cloroformic.

Adăugați în eprubetă 2 picături de soluție  $H_2SO_4$  cu  $C = 2$  moli/l și agitați energic.

Cum reacționează chinina-bază cu acidul sulfuric? Scrieți schema reacției.

Peste câteva minute, după formarea hotarului de separație a celor 2 straturi nemiscibile, luați cu pipeta o picătură de soluție apoasă pe o lamelă de sticlă și adăugați o picătură de soluție saturată de acid picric. Încredințați-vă că în soluția acidulată apoasă a apărut chinina sub formă de sulfat, care este insolubil în apă. Păstrați soluția sulfatului de chinină pentru următoarele experiențe.

*Experiența 6: Reacția chininei cu apa de brom și amoniac (reacția taleiochinică)*

Într-o eprubetă luați o picătură de soluție apoasă de sulfat de chinină, adăugați 5 picături de apă și 2 picături soluție saturată de apă de brom, iar apoi o picătură de soluție de amoniac cu  $C=2$  moli/l. Soluția treptat devine smarald-verzuie.

IV. Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 628–650.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău., „Știința”, 1992.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 173–161.*

### **Sinteza organică: „Oxidarea”**

**Scopul lucrării:** însușirea operațiunilor principale ale sintezei organice referitoare la metoda de oxidare prin utilizarea agenților de oxidare pentru obținerea diferitor compuși organici ce conțin oxigen (acizi carboxilici, chinone, cetone).

### **Conținutul lucrării:**

1. Controlul însușirii teoriei oxidării și metodelor de sinteză cu agenți de oxidare.

- |                           |                                       |
|---------------------------|---------------------------------------|
| 2. Practica oxidării:     | 2.6. p-benzochinonă;                  |
| 2.1. acid benzoic;        | 2.7. acid ftalic;                     |
| 2.2. acid m-nitrobenzoic; | 2.8. acid izoftalic;                  |
| 2.3. antrachinonă         | 2.9. acid mucic (tetrahidroxiadipic). |
| 2.4. acid acelaic;        |                                       |
| 2.5. acetonă;             |                                       |

3. Separarea produsului de oxidare.
4. Purificarea și uscarea produsului de reacție.
5. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
6. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 301–315.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 29

### LUCRAREA DE CONTROL nr. 5: „COMBINAȚII HETEROCICLICE”

#### Întrebări de totalizare:

1. Scrieți formulele de structură a următoarelor combinații heterociclice pentaatomice: furan, tiofen, pirol, pirazol, imidazol, tiazol, oxazol și izooxazol. Indicați particularitățile nomenclurii lor.
2. Argumentați starea aromatică a furanului, tiofenului, pirolului, pirazolului și imidazolului.
3. Apreciați influența heteroatomului la capacitatea reactivă a heterociclicurilor pentaatomice în reacțiile de substituție electrofilă (luați drept exemple reacțiile de sulfonare și nitrare).
4. Cum se obține indolul și derivații indolului prin metodele Ci-cibabin și Fischer?
5. Scrieți schema reacțiilor de formare a heteroauxinei și a serotonininei din triptofan. Numiți acești compuși după nomenclatura sistematică. Indicați importanța lor.
6. Explicați instabilitatea furanului și pirolului în mediu acid. Scrieți reacțiile corespunzătoare și numiți produșii de reacție.
7. Scrieți reacțiile de nitrare și sulfonare a furanului și pirolului. După ce mecanism decurg aceste reacții? Din ce cauză furanul și pirolul nu se pot nitra cu acid azotic și sulfona cu acid sulfuric? Ce reagențe se folosesc în practica nitrării și sulfonării furanului și pirolului?
8. Comparați proprietățile bazice ale pirolului, pirolinei (dihidropirolului) și pirolidinei (tetrahidropirolului).
9. Prezentați formula de structură a porfinei. Corespunde oare structura electronică a porfinei criteriilor stării aromatice? În ce compuși naturali se conține sistemul porfinic?

10. Reprezentați structura electronică a atomilor de azot „pirolic” și „piridinic” și apreciați contribuția fiecăruia din ei la formarea sextetului electronic în moleculele pirazolului și imidazolului.

11. Scrieți ecuațiile reacțiilor care descriu proprietățile acide și bazice ale imidazolului și pirazolului. Cum se manifestă caracterul amfoter al imidazolului și pirazolului în proprietățile fizice (temperatura de fierbere, solubilitatea în apă) ale acestor combinații?

12. Caracterizați grupa tiazolului. Scrieți formula generală a penicilinelor. Ce peniciline cunoașteți? Explicați, din ce cauză penicilinele nu pot fi sterilizate în mediu apos.

13. Arătați schema sintezei antipirinei după metoda Knorr. Obțineți amidopirină din antipirină.

14. Reprezentați formula de structură a pirazolonei-5 și următoarelor medicamente: antipirină, amidopirină, analgină, butadionă. Prin ce metode se obțin aceste medicamente? Descieți schema fabricării antipirinei din ester acetilacetic.

15. Prezentați formulele de structură ale următoarelor heterocicluri hexaatomice: piridină, pirimidină, pirazină, piridazină, chinolină, izochinolină, fenazină, fenoxazină, fentiazină.

16. Argumentați starea aromatică a piridinei, pirimidinei, chinolinei și acridinei.

17. Caracterizați proprietățile bazice ale piridinei. Scrieți reacțiile corespunzătoare. Comparați proprietățile bazice ale piridinei și pirimidinei.

18. Ce săruri se numesc săruri de N-alchilpiridiniu? Indicați reacțiile de obținere a lor și ecuația reacției de interacțiune a ionului de alchilpiridiniu cu ionul  $H^+$  ca bază chimică a acțiunii de oxidoreducere a cofermentului  $NAD^+$ .

19. Apreciați capacitatea reactivă a piridinei și chinolinei lund drept exemple reacțiile de substituție electrofilă și nucleofilă.

20. Din acetilenă și substanțe anorganice corespunzătoare sintetizați chinolină prin metoda Scaup.

21. Cum se obține  $\gamma$ -pirona? Explicați reacția de formare a sărurilor de piriliu, starea lor aromatică.

22. Caracterizați în mod general heterociclurile hexaatomice cu atom de oxigen. Explicați instabilitatea  $\alpha$ - și  $\gamma$ -piranului. Caracterizați  $\alpha$ - și  $\gamma$ -pirenonele, sărurile de piriliu și starea lor aromatică, cromona, cumarina, flavona și derivații ei hidroxilici.

23. Reprezentați formula de structură a oxinei și explicați capacitatea ei de formare a compușilor complecși. În ce scopuri în medicină se folosește această reacție?

24. Scrieți ecuația reacției de obținere a acidului barbituric și arătați formele lui tautomere. Reprezentați formulele de structură ale derivaților 5,5-disubstituiți (barbituraților) – barbital, fenobarbital și ciclobarbital.

25. Scrieți formulele de structură a celor mai importanți barbiturați, a vitaminei B<sub>1</sub>. Care este importanța lor?

26. Explicați starea aromatică, proprietățile acido-bazice ale purinei și tautomeria lactim-lactamică a derivaților ei hidroxilici (xantina, hipoxantina, acidul uric).

27. Scrieți formulele de structură a xantinelor metilate: teofilinei, teobrominei, cofeinei. Ce proprietăți manifestă aceste combinații? Cum se identifică ciclul purinic? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

28. Ce derivați ai piridinei se folosesc în calitate de medicamente? Scrieți schema reacțiilor de obținere a vitaminei PP, cordiaminei, tubazidei și ftivazidei. Dați denumirea lor chimică, indicați importanța și utilizarea lor. În ce condiții se efectuează hidroliza lor?

29. Prin ce diferă aloxazina de izoaloxazină? Numiți vitamina B<sub>2</sub> conform nomenclaturii chimice. La ce urmări conduce lipsa sau insuficiența vitaminei B<sub>2</sub> (riboflavinei) în organism?

30. Ce derivat al aloxazinei se obține la interacțiunea 2,3-diaminotoluenului cu aloxan? Numiți produsul de reacție.

31. Care sunt principiile clasificării chimice ale alcaloizilor? Reprezentați formulele de structură și descrieți principalele reacții ale alcaloizilor: nicotină,coniină, chinină, papaverină, morfină, codeină, atropină, cocaină, rezerpină, acid lizergic.

### ***Sinteza organică: „Oxidarea” (continuare)***

1. Separarea produsului de oxidare.
2. Purificarea și uscarea produsului de reacție.
3. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
4. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 301–315.*



## Lucrarea practică și de laborator nr.30

### Tema: Nucleozide. Nucleotide. Acizii nucleici

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre componenții structurali, structura primară și secundară, proprietățile chimice ale acizilor nucleici, care sunt necesari pentru înțelegerea, explicarea biosintezei și rolului biologic al ARN și ADN.

#### Nivelul inițial de cunoștințe:

- Noțiune de tautomerie.
- Structura și hidroliza N-glicozidelor.
- Structura și proprietățile esterilor.
- Legătura de hidrogen.

#### Conținutul lucrării:

- Seminarul: „Structura primară și secundară a acizilor nucleici”.
  - Componența acizilor nucleici: baze nucleice pirimidinice și purinice, nucleozide, nucleotide.
  - Acizi dezoxiribonucleici (ADN). Structura primară și secundară.
  - Acizi ribonucleici (ARN). Structura primară și secundară.
  - Structura și rolul biologic al coenzimelor nucleotidice: ATP, NAD<sup>+</sup>-NADH, FAD-FADH<sub>2</sub>.
- Controlul însușirii temei.

#### Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii teoriei:

- Prezentați formulele de structură ale bazelor pirimidinice ce intră în componența acizilor nucleici. Dați denumirile lor.
- Scrieți formulele de structură ale bazelor purinice și dați denumirile lor.
- Prezentați formele tautomere lactim-lactamice ale uracilului, citozinei, timinei și guaninei. Care formă tautomerică este mai stabilă?
- Care substanțe se numesc nucleozide? Prezentați structura timidinei, citidinei și uridinei. În componența căror acizi nucleici intră aceste nucleozide?

5. Scrieți formulele de structură a nucleozidelor, care intră în componența acizilor nucleici ADN și ARN. Numiți aceste nucleozide.

6. Care baze heterociclice se obțin la interacțiunea guaninei, adeninei și citozinei cu acidul azotos? Numiți substanțele obținute.

7. Scrieți schema hidrolizei acide a citidinei, uridinei, adenoziinei și dezoxiadenozinei. Numiți produsele obținute.

8. Care substanțe se numesc nucleotide? Prezentați structura nucleotidelor, care intră în componența acizilor nucleici ADN și ARN. Dați denumirile lor și indicați legăturile esterice și glicozidice.

9. Prezentați formulele de structură a nucleotidelor: acizilor 5'-timidilic, 5'-uridilic, 5'-adenilic, 5'-dezoxiadenilic. Care din aceste nucleotide intră în componența acizilor ADN și care în ARN? Indicați legăturile glicozidice și esterice.

10. Scrieți schema hidrolizei acide complete a acidului 5'-adenilic? În componența lui ADN sau ARN intră acest nucleotid?

11. Ce reprezintă structura primară a acizilor nucleici? Scrieți formula de structură a unui fragment de ADN cu succesiunea bazelor TGA, ACG, ATC, CTA și unui fragment de ARN – cu succesiunea bazelor: AGU, ACG, UGA, CUA.

12. Care bază nucleică pirimidinică este complementară cu baza purinică - guanina? Scrieți schema formării legaturilor de hidrogen între aceste baze.

13. Care din aceste două perechi de baze complementare UA sau TA intra în componența ADN-lui? Scrieți structura acestei perechi și prezentați legăturile de hidrogen dintre ele.

14. Scrieți schema reacțiilor de transformare reciprocă a ATP, ADP și AMP. Ce importanța biologică are ATP?

15. Care este rolul ATP în biosinteza proteinelor? Pentru  $\alpha$ -aminoacizii valina, leucina, alanina, serina etc. care participă la biosinteza proteinelor scrieți schema reacției cu ATP și cu tARN.

16. Scrieți formula de structură a coenzimelor NAD<sup>+</sup>, FAD și numiți componentele constituente. Care fragment a moleculei ia parte în reacțiile de oxido-reducere? Scrieți schema acestor procese.

17. Prezentați formula de structură a coenzimei NADH și schema reacției de reducere a acetaldehidei în etanol cu participarea acestei coenzime.

18. Prezentați reacția de transformare a acidului malic în acid oxalilacetic, acidului lactic în acid piruvic, cu participarea coenzimei NAD<sup>+</sup>. Care este rolul coenzimei în această reacție?

## Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 650–675.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 347–366.*

### **Sinteza organică: „Acilarea”**

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor referitoare la operațiunile principale ale sintezei organice prin metoda de acilare; formarea deprinderilor practice de acilare a acizilor carboxilici, fenolilor, aminelor aromatice și alcoolilor.

### **Conținutul lucrării:**

- |   |  |
|---|--|
| 1. Controlul însușirii teoriei și practicii acilării. | 2.7. Acid acetisalicilic.              |
| 2. Practica acilării.                                 | 2.8. Penta-O-acetil-β-D-glucopiranoza. |
| 2.1. Izoamilacetat.                                   | 2.9. Acetamida.                        |
| 2.2. Etilacetat.                                      | 2.10. Acetanilida.                     |
| 2.3. Etilbenzoat                                      | 2.11. Benzoamida.                      |
| 2.4. Esterul etilic al acidului p-nitrobenzoic.       | 2.12. Ftalimida.                       |
| 2.5. 2-Naftilacetat.                                  |  |
| 2.6. Benzonaftol.                                     |  |

## Bibliografie

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici, p. 316–331.*

# Lucrarea practică și de laborator nr. 31

## Tema: Lipide hidrolizabile

**Scopul temei:** formarea cunoștințelor despre structura și proprietățile chimice ale lipidelor hidrolizabile (triacilgliceridelor și fosfolipidelor) și a componentilor structurali ai lor, drept temelie pentru studiile biomembranelor și a proceselor metabolismului lipidic.

### Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Structura și proprietățile legăturii duble. Diastereomeria.
2. Conformația catenelor deschise.
3. Mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă la atomul de carbon carboxilic.

### Conținutul lucrării:

#### I. Seminarul: „Lipidele hidrolizabile”

1. Lipidele hidrolizabile (neutre). Grăsimile naturale – un amestec de triacilgliceride.
2. Acizii grași superiori ce intră în componența lipidelor. Structura, nomenclatura și conformația lor. Oxidarea lipidelor. Oxidarea peroxidică și  $\beta$ -oxidarea acizilor grași. Importanța biologică.
3. Lipidele complexe. Acizii fosfatidici. Fosfolipidele: fosfoacilglicerinele (fosfatidilcolamine – cefaline, fosfatidilcoline – lecitine), sfingomielinele. Structura și hidroliza lor. Glicolipidele (cerebrozide și gangliozide). Structura, hidroliza și importanța biologică.
4. Ceruri și tvinuri.
5. Structura și clasificarea prostaglandinelor.

#### II. Controlul însușirii temei.

#### Întrebări pentru controlul însușirii temei

1. Prezentați structura acizilor grași superiori saturați și nesaturați luând în considerare conformația lor.
2. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a triacilglicerinelor: palmitooleostearinei, oleolinoleostearinei, linoleopalmitostearinei.

3. Scrieți reacțiile de hidroliză acidă și bazică a triacilglicerinelor: dioleostearinei, linoleodioleinei, dipalmitostearinei.

4. Oxidarea și hidrogenizarea grăsimilor. Scrieți reacțiile care au loc în aceste procese.

5. Prezentați caracteristica generală a grăsimilor, indicii de calitate a grăsimilor; indice de iod, de saponificare, de neutralizare etc.

6. Ce produse se obțin la hidroliza bazică a acidului fosfatidic, care conține radicalii acizilor palmitic și arahidonic? Scrieți reacția și indicați mecanismul ei?

7. Scrieți formulele de structură a fosfolipidelor (cefalinelor și lecitinelor), care conțin acizii palmitic, oleic și stearic, linolic. Indicați partea polară și nepolară în moleculele lor. Prezentați reacțiile de hidroliză acidă și bazică a lor, numiți produșii obținuți.

8. Scrieți schemele reacțiilor de oxidare peroxidică a acizilor oleic și palmitoleic. Descrieți mecanismul lor.

9. Scrieți schema reacției de  $\beta$ -oxidare a acizilor grași saturați palmitic și stearic. Descrieți mecanismul lor.

10. Ceruri și tvinuri, structura și proprietățile.

11. Noțiuni despre structura, clasificarea și importanța prostaglandinelor.

### Lucrare de laborator

*Experiența 1. Formarea sărurilor insolubile de calciu ale acizilor grași superiori.*

Într-o eprubetă se introduc 5 picături de soluție de săpun și se adaugă o picătură soluție de clorură de calciu. Conținutul eprubetei se agită și se observă formarea unui precipitat alb. Scrieți ecuația reacției de formare a stearatului de calciu.

*Experiența 2. Demonstrarea caracterului nesaturat al acizilor grași superiori.*

Într-o eprubetă se introduc 2-3 picături de acid oleic, 2 picături soluție de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 5% și o picătură soluție de  $\text{KMnO}_4$  de 1%. Conținutul eprubetei se agită intens. Are loc schimbarea culorii soluției din roșie-malinie în cafenie. Scrieți ecuația reacției.

**Experiența 3. Formarea săpunului insolubil de plumb în apă.**

Cu pipeta se introduc într-o eprubetă 5 picături de soluție de săpun și se adaugă o picătură soluție de 0,05 M  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (acetat de plumb). Imediat apare un precipitat alb insolubil în apă de săruri de plumb a acizilor grași. De exemplu:



Oleatul de plumb în stare topită se utilizează la fabricarea plastelor de plumb (emplastrum plumbi).

**Experiența 4. Capacitatea săpunurilor de emulsionare a grăsimilor.**

Într-o eprubetă uscată se introduce o picătură de ulei de floarea soarelui și se adaugă 5 picături de apă. Conținutul eprubetei se agită intens, imediat apare o emulsie instabilă de ulei în apă, care peste câteva secunde se descompune, formând pe suprafața apei un strat de ulei.

Adăugați în această eprubetă cu pipeta 5 picături de soluție de săpun și din nou agitați intens, observați apariția unei emulsii albe, care nu se separă în două straturi ca în cazul precedent.

Atrageți atenție faptului că eprubeta cu emulsie de săpun foarte ușor se spală de ulei, în timp ce fără săpun uleiul se lipește de sticlă și nu se spală. Capacitatea de spălare a săpunului se datorează procesului de emulsionare a grăsimilor, ceea ce conduce la micșorarea tensiunii superficiale a picăturilor de ulei.

Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 514–524.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 371–382.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 61–69.*

#### ***IV. Sinteza organică: „Acilarea” (continuare)***

##### **Conținutul lucrării:**

Separarea produsului acilat, determinarea constantelor fizico-chimice și a randamentului. Prezentarea produsului obținut conform modelului catedrei.

#### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică*. Chișinău, 1989.
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie)*, Chișinău, 1990.
3. *Partea II. Sinteza compușilor organici*, p. 316–331.

## Lucrarea practică și de laborator nr.32

**Tema:** Lipide nehidrolizabile. Terpenoide

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre structura și proprietățile izoprenoidelor – produși naturali cu schelet poliizoprenic; formarea deprinderii de efectuare a reacțiilor calitative a terpenoidelor și aprofundarea cunoștințelor despre structura și proprietățile lor; însușirea operațiilor principale de oxidare a substanțelor organice.

**Nivelul inițial de cunoștințe:**

1. Molecule chirale. Izomeria de configurație.
2. Conformațiile compușilor aliciclici.
3. Principalele reacții ale alcoolilor, compușilor carbonilici și ale acizilor carboxilici.
4. Mecanismele reacțiilor de adiție electrofilă ( $A_E$ ) și de eliminare (E).
5. Structura și stabilitatea carbocationilor.

**Conținutul lucrării:**

1. Seminarul „Structura și proprietățile terpenoidelor”.
  1. Clasificarea terpenoidelor după numărul de unități izoprenice și numărul de cicluri. Regula izoprenică.
  2. Monoterpeni – citral, lumenon,  $\alpha$ -pinen, camfora.
  3. Noțiuni despre structura carotinoizidelor- scualenului,  $\beta$ -carotinei, retinolului (vitaminei A).
2. Controlul însușirii temei.

**Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei**

1. Clasificarea izoprenoidelor după numărul de unități izoprenice și numărul de cicluri.
2. Formulați regula izoprenică. Scrieți formulele de structură ale următoarelor izoprenoidelor: ocimen, citral, limonen, pinen, men-



tol, camfora, scualen,  $\beta$ -carotină, retinol (vitamina A). Evidențiați unitățile elementare ale izoprenului.

3. Reprezentați conformațiile limonenului, mentolului,  $\alpha$ -pinenului, borneolului, camforului.

4. Evidențiați centrele chirale în moleculele limonenului, mentolului,  $\alpha$ -pinenului, camforului. Ce număr de stereoizomeri are camforul și din ce cauză?

5. Scrieți schemele reacțiilor de sinteză a camforului, terpinului, mentolului și esterului lor izovalerianic.

6. Scrieți reacțiile camforului cu următorii reagenți: brom, 2,4-dinitrofenilhidrazină, hidroxilamină.

7. Care substanțe se numesc carotinoide? Scrieți formulele de structură a  $\beta$ -carotenului, retinolului, retinalului și indicați fragmentele izoprenice. Ce importanță biologică are vitamina A?

8. În componența uleiului din bradul alb se conține bornilacetat, care este întrebuițat la sinteza camforului. Evidențiați în structura lui unitățile izoprenice.

9. Ce produse se obțin la deshidratarea intramoleculară a mentandiului-1,8?

10. Pentru determinarea cantitativă a camforului în calitate de reagent de identificare se folosește 2,4-dinitrofenilhidrazină. Scrieți ecuația reacției date și mecanismul de reacție.

11. În componența medicamentului validol se conține esterul izovalerianic ale mentolului. Scrieți ecuația reacției și mecanismul ei.

### Lucrare de laborator

#### *Experiența 1. Argumentarea stării nesaturate a terpenilor.*

Într-o eprubetă luați 2 picături de apă de brom și o picătură de ulei de terebentină. La agitare energetică apa de brom se decolorează. Adăugarea încă a 2 picături de apă de brom nu conduce la schimbarea culorii.

### **Experiența 2. Oxidarea terpenilor cu permanganat de potasiu**

Într-o eprubetă cu o picătură de soluție  $\text{KMnO}_4$  cu  $C=0,1$  moli/l și 5 picături de apă adăugați o picătură de ulei de terebentină și agitați energic. Culoarea roz a soluției  $\text{KMnO}$  dispare.

### **Experiența 3. Activarea oxigenului cu terpeni.**

Într-o eprubetă luați o picătură soluție amidon cu  $C=0,5\%$ , o picătură soluție KI cu  $C=0,5$  moli/l și o picătură terebentină. Agitați energic conținutul eprubetei. Imediat apare culoarea violetă, care trece în albastru – se confirmă formarea iodului drept rezultat al oxidării iodurii de potasiu.

Hidroliza KI în condiții obișnuite practic nu se observă. Echilibrul reacției se deplasează spre dreapta dacă HI formată se oxidează cu formarea de iod.

Controlul îndeplinirii lucrării de laborator.

## **Bibliografie**

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 544–548, 675–692.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 384–393.*
4. A. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии, М., «Высшая школа», 1980, с. 145–148.*

### **Sinteza organică: „Condensarea și aminarea”**

**Scopul lucrării:** însușirea operațiunilor principale ale sintezei organice referitoare la metodele de condensare și aminare prin utilizarea agenților respectivi pentru obținerea diferitor compuși organici.

#### **Conținutul lucrării:**

1. Controlul însușirii teoriei condensării și aminării și metodelor de sinteză pentru obținerea diferitor compuși organici.

2. Practica condensării și aminării:

2.1. 8-Hidroxicinolina.

2.2. Flouresceina.

2.3. Ftalimida.

2.4. Acetamida.

2.5. Benزامida.

2.6. Chinizarina.

### **Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică*, Chișinău, 1989.
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie)*, Chișinău, 1990.
4. *Partea II. Sinteza compușilor organici*, p. 331–342.

## Lucrarea practică și de laborator nr. 33

**Tema: Steroide. Lucrare de control nr. 6.**

**Scopul lucrării:** acumularea cunoștințelor despre principiile structurii și stereochemia steroizilor; formarea cunoștințelor operațiunilor principale ale sintezei organice cu ajutorul metodei de acilare; formarea deprinderii practice de acilare a acizilor carboxilici, alcoolilor, fenolilor, aminelor aromatice.

### Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Conformațiile ciclohexanului. Joncțiunea ciclurilor ciclohexanului.
2. Atomul de carbon asimetric. Molecule chirale.
3. Proprietățile chimice ale alcoolilor, combinațiilor carbonilice și acizilor carboxilici.
4. Tautomeria monozaharidelor. O-Glicozidele.

### Conținutul lucrării:

1. Seminarul: „Structura și proprietățile steroidelor”
  1. Stereochemia scheletului steranic. Cis- și transdecaline. Nomenclatura configurațiilor  $\alpha$  și  $\beta$ .
  2. Structura hidrocarburilor, care se consideră drept bază structurală a steroidelor. Nomenclatura steroidelor.
  3. Structura și proprietățile sterolilor, acizilor biliari, hormonilor, agliconilor glicozidelor cardiotonice.
2. Controlul însușirii temei.

### Întrebări și exerciții pentru controlul însușirii temei

1. Reprezentați structura, numerotarea atomilor de carbon, indexarea ciclului gonanului (steranului, ciclopentanperhidrofenantrenului), care este bază structurală a steroidelor.
2. Reprezentați structura, numiți și numerotați atomii de carbon ai hidrocarburilor, care se consideră drept bază structurală a sterolilor, acizilor biliari, hormonilor estrogeni și androgeni, corticosteroidelor.

Explicați joncțiunea ciclurilor A, B, C și D, care este caracteristică pentru aceste steroide.

3. Dați denumirile triviale și sistematice ale următoarelor steroide: colesterol (colesterină), ergosterol (ergosterină), acizii colic și dezoxicolic, dezoxicorticosteronă, hidrocortizonă, prednizolonă, testosteronă, androsteronă, estronă, estradiol, estriol, digitoxigenină, strofantidină.

4. Scrieți schema izomerizării fotochimice a ergosterolului. Ce compus biologic activ se formează în urma reacției?

5. Scrieți reacțiile acizilor colic și dezoxicolic cu glicina și țurina (acidul 2-aminoetansulfonic). Ce substanțe biologic active se formează în urma acestor reacții?

6. Reprezentați schema hidrolizei acide și bazice a latanozidei A.

7. Reprezentați schemele formării și hidrolizei următorilor esteri ai steroidelor: dezoxicorticosteronă-21-acetat, hidrocortizonă-21-acetat, testosteronă-17-propionat, estradiol-3-benzoat, estradiol-3,17-dipropionat.

## Bibliografie

1. *Conspectul prelegerilor.*
2. N. A. Barbă, G. A. Dragalina, P. F. Vlad. *Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997, p. 659–675.*
3. N. A. Tiukavkina, I. I. Baukov. *Chimie bioorganică, Chișinău, „Știința”, 1992, p. 393–399.*

## Întrebări de totalizare la lucrarea de control:

1. Prezentați formulele de structură și formele tautomere lactim-lactamice ale bazelor pirimidinice și purinice ce intră în componența acizilor nucleici. Dați denumirile lor.

2. Care substanțe se numesc nucleozide? Scrieți formulele de structură a nucleozidelor, care intră în componența acizilor nucleici ADN și ARN. Numiți aceste nucleozide și efectuați hidroliza lor.

3. Ce baze heterociclice se obțin la interacțiunea guaninei, adeninei și citozinei cu acidul azotos? Scrieți reacțiile și numiți substanțele obținute.

4. Care substanțe se numesc nucleotide? Prezentați structura nucleotidelor, care intră în componența acizilor nucleici ADN și ARN. Dați denumirile lor și indicați legăturile esterice și glicozidice. Scrieți reacțiile de hidroliză.

5. Ce reprezintă structura primară a acizilor nucleici? Scrieți formula de structură a unui fragment de ADN cu succesiunea bazelor TGA, ACG, ATC, CTA etc.

6. Scrieți structura unui fragment de macromoleculă ARN cu succesiunea bazelor nucleice GUA, UCG, ACG etc. și dați denumirea mononucleotidelor care se obțin la hidroliza acestor fragmente.

7. Care bază nucleică pirimidinică este complementară cu baza purinică – guanina? Scrieți schema formării legaturilor de hidrogen între aceste baze.

8. Care din aceste două perechi de baze complementare UA sau TA intra în componența ADN-lui? Scrieți structura acestei perechi și prezentați legăturile de hidrogen dintre ele.

9. Scrieți schema reacțiilor de transformare reciprocă a ATP, ADP și AMP. Ce importanță biologică are ATP?

10. Pentru  $\alpha$ -aminoacizii valina, leucina, alanina, serina ș.a. care participă la biosinteza proteinelor, scrieți schema reacției cu ATP și cu tARN.

11. Scrieți formula de structură a coenzimelor  $\text{NAD}^+$ , FAD și numiți componentele constitutive. Care fragment al moleculei ia parte în reacțiile de oxido-reducere? Scrieți schema acestor procese.

12. Prezentați formula de structură a coenzimei NADH și schema reacției de reducere a acetaldehidei în etanol cu participarea acestei coenzime.

13. Prezentați reacția de transformare a acidului malic în acid oxalilacetic, acidului lactic în acid piruvic, cu participarea coenzimei  $\text{NAD}^+$ . Care este rolul coenzimei în această reacție?

14. Prezentați structura acizilor grași superiori saturați și nesaturați luând în considerare conformația lor.

15. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a triacilglicerinelor: palmitooleostearinei, oleolinoleostearinei, linoleopalmitostearinei etc.

16. Scrieți reacțiile de hidroliză acidă și bazică a triacilglicerinelor: dioleostearinei, linoleodioleinei, dipalmitostearinei etc., numiți produsele obținute.

17. Scrieți formulele de structură a fosfolipidelor (cefalinelor și lecitinelor), care conțin acizii palmitic, oleic și stearic, linolic. Indicați partea polară și nepolară în moleculele lor. Prezentați reacțiile de hidroliză acidă și bazică a lor, numiți produșii obținuți.

18. Scrieți schemele reacțiilor de oxidare peroxidică a acizilor oleic și palmitoleic. Descrieți mecanismul lor.

19. Scrieți schema reacției de  $\beta$ -oxidare a acizilor grași saturați palmitic și stearic. Descrieți mecanismul lor.

20. Formulați regula izoprenică. Scrieți formulele de structură ale următoarelor izoprenoide: ocimen, citral, limonen, pinen, mentol, camfor, squalen,  $\beta$ -carotină, retinol (vitamina A). Evidențiați unitățile elementare ale izoprenului.

21. Scrieți schemele de sinteză a camforului, terpinului, mentolului și esterului izovalerianic al lui.

22. Scrieți reacțiile camforului cu următorii reagenți: brom, 2,4-dinitrofenilhidrazină, hidroxilamină.

23. Care substanțe se numesc carotinoide? Scrieți formulele de structură a  $\beta$ -carotenului, retinolului, retinalului și indicați fragmentele izoprenice. Ce importanță biologică are vitamina A?

24. Pentru determinarea cantitativă a camforului în calitate de reagent de identificare se folosește 2,4-dinitrofenilhidrazină. Scrieți ecuația reacției date și mecanismul de reacție.

25. Reprezentați structura, numerotarea atomilor de carbon, indexarea ciclului gonanului (steranului, ciclopentanperhidrofenantrenului), care este bază structurală a steroidelor.

26. Reprezentați structura, numiți și numerotați atomii de carbon ai hidrocarburilor, care se consideră drept bază structurală a sterolilor, acizilor biliari, hormonilor estrogeni și androgeni, corticosteroidelor. Explicați joncțiunea ciclurilor A, B, C și D, care este caracteristică pentru aceste steroide.

27. Dați denumirile triviale și sistematice ale următoarelor steroide: colesterol (colesterină), ergosterol (ergosterină), acizii colic și dezoxicolic, dezoxicorticosteronă, hidrocortizonă, prednisolon, testosteronă, androsteronă, estronă, estradiol, estriol, digitoxigenină, strofantidină.

28. Scrieți schema izomerizării fotochimice a ergosterolului. Ce compus biologic activ se formează în urma reacției?

29. Scrieți reacțiile acizilor colic și dezoxicolic cu glicina și tartrina (acidul 2-aminoetansulfonic). Ce substanțe biologice active se formează în urma acestor reacții?

30. Reprezentați schemele formării și hidrolizei următorilor esteri ai steroidelor: dezoxicorticosteronă-21-acetat, hidrocortizonă-21-acetat, testosteronă-17-propionat, estradiol-3-benzoat, estradiol-3,17-dipropionat.



***Sinteza organică: „Condensarea și aminarea” (continuare)***

1. Separarea produsului de reducere.
2. Purificarea și uscarea produsului de reacție.
3. Determinarea constantelor fizico-chimice, randamentului de reacție.
4. Prezentarea sintezei în formă definitivă conform modelului catedrei.

**Bibliografie**

1. *Indicații metodice pentru lucrările de laborator la sinteza organică. Chișinău, 1989.*
2. *Tehnica de lucru în sinteza organică, (Indicații metodice destinate studenților facultății Farmacie), Chișinău, 1990.*

## Lucrarea practică și de laborator nr. 34

**Tema: Atestarea deprinderilor practice**

### Lista deprinderilor practice pentru colocviu la chimia organică

1. Tehnica de lucru în sinteza organică: recristalizarea, extracția, distilarea obișnuită, distilarea fracționată, distilarea substanțelor cu punct de fierbere ridicat, antrenarea cu vapori de apă, distilarea în vid, determinarea temperaturii de topire, indicelui de refracție, analiza cromatografică.
2. Obținerea etilenei și demonstrarea caracterului nesaturat al ei.
3. Obținerea acetilenei, demonstrarea caracterului nesaturat al ei și acidității mărite în comparație cu alchenele.
4. Obținerea cloroformului și determinarea calității lui.
5. Obținerea iodoformului din etanol.
6. Efectuarea reacției glicerinei cu hidroxidul de cupru (II) în mediul bazic.
7. Determinarea calității eterului dietilic.
8. Efectuarea reacțiilor de culoare a fenolilor cu clorura de fier (III).
9. Identificarea grupei aldehidice în aldehida formică.
10. Identificarea acetonei prin transformare în iodoform.
11. Obținerea acidului formic din cloroform și identificarea lui.
12. Identificarea formelor tautomere ale esterului acetilacetic.
13. Efectuarea reacțiilor aminelor alifatică și aromatice cu acidul azotos.
14. Obținerea anilinei prin reacția Zinin. Identificarea grupei primare aminice prin metoda izonitriță.
15. Efectuarea reacției de diazotare a anilinei și de azocombinare a sării de fenildiazoniu cu dimetilanilina și 2-naftolul.
16. Identificarea hidroxilului fenolic în fenilsalicilat.

17. Efectuarea reacțiilor antipirinei și amidopirinei cu clorura de fier (III) și acidul azotos.
18. Demonstrarea bazicității piridinei.
19. Identificarea ciclului pirinei prin reacția murexidică.
20. Efectuarea reacțiilor generale la alcaloizi.
21. Efectuarea reacției taliochinice.
22. Argumentarea calității reducătoare a glucozei (reacția Tromer, reacția Tollens).
23. Argumentarea calităților reducătoare sau nereducătoare ale dizaharidelor.
24. Efectuarea hidrolizei acide a amidonului și celulozei.
25. Identificarea grupei peptidice cu ajutorul reacției biuretice.
26. Fabricarea săpunului și demonstrarea nesaturației acizilor grași.
27. Formarea sărurilor insolubile de calciu ale acizilor grași superiori.
28. Efectuarea reacției xantoproteice la aminoacizii aromatici.
29. Absența reacției acide la glicocol.
30. Formarea sării complexe de cupru a glicocolului.
31. Interacțiunea aldehidei formice cu aminoacizii. Principiul titrării formolice.
32. Demonstrarea caracterului nesaturat al terpenoidelor.

## **Lista întrebărilor pentru examenul la chimia organică**

### **Întrebările I**

1. Sisteme conjugate cu catenă deschisă (butadienă-1,3; izopren; poliene). Energia de conjugare. Particularitățile reacțiilor de adiție electrofilă (halogenare, hidrohalogenare) în șirul 1,3-dienelor.
2. Sisteme conjugate cu catenă ciclică. Condițiile de apariție a stării aromatice. Regula lui Huskel. Starea aromatică a arenelor condensate (naftalină, antracen, fenantren) și a sistemelor nebenzenice (ionul de ciclopentadienură, cationul tropiliu, azulena). Reacții de substituție electrofilă în arene condensate (luând drept exemplu sulfonarea naftalinei).

3. Influența reciprocă a atomilor în moleculele compușilor organici. Efectele electronice ale substituenților (inductiv și mezomeric). Influența de activare și dezactivare a substituenților (de ordinele I și II) ale ciclului aromatic în reacțiile de substituție electrofilă (luând drept exemple reacțiile de sulfonare și halogenare).

4. Izomeria conformațională, cauza apariției conformațiilor. Formulele de proiecție Hewmen. Tipurile de tensiuni. Caracterizarea energetică a conformațiilor eclipsate, sin- și anti-intercalate (luând drept exemplu butanul). Structura conformațională a radicalilor de hidrocarbură în moleculele acizilor grași superiori (palmitic, stearic).

5. Conformațiile ciclohexanului. Tipurile de tensiuni. Conformațiile metilciclohexanului. Inversia ciclului. Interacțiunea 1,3-diaxială. Stereochimia decalinei (fragmentului structural al steroidelor).

6. Stereoizomeria  $\alpha$ - aminoacizilor naturali cu un centru chiralic (luând drept exemplu serina, cisteina) și cu doi centri chirality (luând drept exemplu treonina). *D,L* și *R,S*.

7. Aciditatea compușilor organici. Tipurile acizilor. Caracterizarea comparativă a acizilor OH și SH (luând drept exemple alcooli, fenoli și tioli, compuși carboxilici). Capacitatea reactivă a alcoolilor, fenolilor și tiolilor ca acizi OH și SH (reacțiile de formare a sărurilor).

8. Reacțiile de adiție electrofilă în alchene, mecanismul (luând drept exemple reacțiile de halogenare și hidrohalogenare a propenei). Structura carbocationilor; factorii, care determină stabilitatea lor relativă.

9. Reacțiile de adiție electrofilă în alchene. Influența substituenților la capacitatea reactivă a legăturii duble. Reacția de hidratare (hidratarea 1-butenei), rolul catalizei acide. Regula Markovnikov.

10. Reacțiile de adiție electrofilă în alchene (hidrohalogenarea) și combinații carbonilice  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturate. Factorii, care determină adiția conform regulii lui Markovnikov și contrar acestei reguli.

11. Reacțiile de substituție electrofilă în arene. Mecanismul, complexii  $\pi$  și  $\sigma$ , necesitatea catalizei. Căile de formare a particulelor electrofile în reacțiile de halogenare, alchilare și acilare. Prezența exemple.

12. Reacțiile de substituție electrofilă în arene. Mecanismul. Complexii  $\pi$  și  $\sigma$ . Căile de formare a particulelor electrofile în reacțiile de nitrare și sulfonare. Prezența exemple.

13. Reacțiile de substituție nucleofilă în halogenoalcani (luând drept exemplu reacția de hidroliză). Mecanismele reacțiilor de substituție mono- și bimoleculară. Factorii, care determină decurgerea reacțiilor după mecanismul mono- sau bimolecular.

14. Reacțiile de substituție nucleofilă la atomul de carbon tetragonal în alcooli. Necesitatea catalizei acide. Mecanismul reacției (luând drept exemplu obținerea compușilor halogenați saturați din alcooli).

15. Reacțiile de eliminare. Eliminările mono- și bimoleculare (luând drept exemplu dehidratarea alcoolilor și dehidrohalogenarea halogenoalcanilor). Regula lui Zaitsev. Concurența reacțiilor de eliminare și substituție nucleofilă; factorii, care determină direcția predominantă a reacțiilor.

16. Proprietățile bazice și nucleofile ale aminelor. Caracterizarea comparativă a proprietăților bazice ale aminelor alifatică și aromatică; formarea sărurilor. Aminele în calitate de reagenți nucleofili în reacțiile cu halogenoalcanii (alchilarea aminelor).

17. Reacțiile de substituție electrofilă în fenoli; mecanismul (luând drept exemple reacțiile de halogenare, nitrare, nitrozare și carboxilare). Influența grupei hidroxile la capacitatea reactivă a ciclului aromatic și acțiunea ei de orientare.

18. Reacțiile de adiție nucleofilă în aldehide și cetone; mecanismul reacțiilor de acetalizare (luând drept exemple de adiție a alcoolilor). Influența factorilor electronici și spațiali, rolul catalizei acide.

19. Reacțiile de adiție nucleofilă în aldehide și cetone; mecanismul (luând drept exemplu reacția cu acid cianhidric). Caracteri-

zarea comparativă a capacității reactive a aldehydelor și cetonelor, rolul efectelor electronice și a factorilor sterici. Reacțiile de adiție a compușilor organometalici ca metodă de obținere a alcoolilor.

20. Reacțiile de adiție-eliminare în aldehide și cetone; mecanismul (luând drept exemple interacțiunea cu amoniac și amine). Hidroliza iminelor. Obținerea oximelor, hidrazonelor pentru identificarea compușilor carbonilici.

21. Reacțiile de adiție nucleofilă în aldehide și cetone cu participarea centrului CH-acid. Cataliza bazică. Structura enolat-ionului. Condensările de tipuri aldolice și crotonice pe exemplul propanalului. Formarea acidului citric în reacția de adiție aldolică.

22. Reacțiile de substituție nucleofilă la atomul de carbon  $sp^2$  hibridizat în acizii carboxilici. Mecanismul reacției de esterificare. Rolul catalizei acide. Hidroliza acidă și bazică a esterilor.

23. Caracterizarea comparativă a capacității de acilare a acizilor carboxilici și derivaților lor funcționali (luând drept exemplu acilarea aminelor). Acilarea – metodă de blocare a grupei amino. Hidroliza amidelor și amidelor substituite. Rolul catalizei acide și bazice.

24. Reacțiile de substituție nucleofilă la atomul de carbon  $sp^2$  hibridizat în derivații funcționali ai acizilor carboxilici. Mecanismele hidrolizei esterilor și amidelor. Rolul catalizei acide și bazice.

25. Condensarea de esteri ca reacție de substituție nucleofilă la atomul de carbon carbonilic. Mecanismul reacției. Apariția centrului de aciditate CH în acizii carboxilici și derivaților funcționali. Rolul catalizei bazice în reacția condensării de esteri.

26. Aciditatea CH a esterului malonic. Participarea esterului malonic în calitate de reagent nucleofil în reacțiile de substituție la atomul de carbon  $sp^3$  hibridizat. Sinteza acizilor mono- și dicarboxilici cu ajutorul esterului malonic.

27. Tautomeria. Tautomeria ceto-enolică a combinațiilor dicarbonilice (esterul acetil-acetic, acidul oxalil-acetic, acetil-acetonă). Factorii, care determină raportul formelor cetonice și enolice în combinațiile  $\beta$ -dicarbonilice. Reacțiile formelor cetonice și enolice ale esterului acetil-acetic.

28. Izomeria spațială a monozelor. Seriile *D* și *L*. Enantiomeri, diastereomeri, epimeri, anomeri (pe exemplul D-glucozei). Deosebiri și asemănarea proprietăților fizice și chimice. Conformațiile formelor ciclice ale monozaharidelor.

29. Ciclo-oxo-tautomeria monozaharidelor (glucoza, galactoza) și dizaharidelor reducătoare. Dimensiunea ciclului de oxid (furanoze și piranoze),  $\alpha$ - și  $\beta$ -anomeri. Raportul formelor tautomere. Mutarotația.

30. Starea aromatică și particularitățile ei în șirul heterociclicurilor pentaatomice cu un heteroatom (furan, pirol, tiofen). Influența heteroatomului la capacitatea reactivă a heterociclicurilor pentaatomice în reacțiile de substituție electrofilă (luând drept exemplu reacțiile de sulfonare și nitrare).

31. Compuși heterociclici aromatici hexaatomici cu un atom de azot (piridină, chinolină). Proprietățile bazice și nucleofile ale atomului de azot piridinic. Aprecierea generală a capacității reactive a piridinei și chinolinei (luând drept exemplu reacțiile electrofile și nucleofile).

32. Compuși heterociclici aromatici hexaatomici cu doi atomi de azot (diazinele). Tautomeria lactam-lactimică a hidroxiderivaților pirimidinei (uracil, timină, citozină, acid barbituric).

33. Starea aromatică și proprietățile acido-bazice ale purinei. Tautomeria lactam-lactimică a hidroxiderivaților purinei (xantină, hipoxantină, acid uric, guanină).

35. Tautomeria ceto-enolică a esterului acetilacetic. Participarea esterului acetilacetic drept reagent nucleofil în reacțiile de substituție la atomul de carbon hibridizat  $Sp^3$  (reacțiile cu halogenoderivații). Sinteza acizilor carboxilici și a cetonelor cu ajutorul esterului acetilacetic.

## Întrebările II

1. Alchene. Nomenclatura. Structura legăturii duble. Diastereomeria  $\pi$  (izomeria cis-trans) în seria alchenelor. Metode de preparare. Reacții de hidrohalogenare și hidratare. Rolul catalizei acide. Oxidarea (hidroxilarea, ozonarea, epoxidarea).

2. Arene (benzen, toluen). Proprietăți aromatice. Sulfonarea, alchilarea, acilarea. Catalizatorii, reagenții de alchilare și acilare. Efectul grupelor alchil asupra reactivității și orientării în substituția electrofilă aromatică.

3. Arene condensate. Naftalina un sistem aromatic. Energia de conjugare. Reacțiile de sulfonare și nitrare. Regulile de orientare în șirul naftalinei. Reducerea (tetralină, decalină) și oxidarea (naftochinonă, acid ftalic).

4. Compuși halogenați saturați. Clasificarea, nomenclatura. Caracterizarea legăturii carbon-halogen. Obținerea alcoolilor, eterilor și esterilor, nitrililor, sulfurilor, tiolilor.

5. Alcoolii. Clasificarea, nomenclatura. Metode de preparare. Proprietăți acide, formarea alcoolatilor. Proprietăți bazice, formarea sărurilor de oxoniu. Formarea eterilor și esterilor, compușilor halogenați saturați.

6. Alcoolii monohidroxilici. Clasificarea, nomenclatura. Metode de preparare. Proprietăți acido-bazice. Legături de hidrogen intermoleculare. Reacții de deshidratare intra- și intermoleculară, mecanismul lor. Reacții de oxidare a alcoolilor.

7. Fenoli. Clasificarea, nomenclatura. Metode de preparare. Formarea fenolaților, eterilor și esterilor. Oxidarea. Reacția de hidroximetilare a fenolilor. Rășini fenolformaldehidice.

8. Amine. Clasificarea, nomenclatura. Metode de preparare. Proprietăți bazice, formarea sărurilor. Compararea proprietăților bazice ale aminelor alifaticе și aromatice. Alchilarea și acilarea aminelor alifaticе și aromatice.

9. Amine aromatice. Nomenclatura. Metode de preparare (reacția lui Zinin). Proprietăți bazice. Efectul grupei amino asupra reactivității și orientării în substituția electrofilă aromatică. Halogenarea, sulfonarea, nitrarea, nitrozarea aminelor aromatice. Căile de blocare a grupei amino.

10. Amine. Reacțiile aminelor primare și secundare cu acidul azotos. Reacțiile aminelor cu compuși carbonilici, formarea iminelor (bazelor Schif) și hidroliza lor.



11. Diazocombinații. Nomenclatura. Reacția de diazotare, condițiile decurgerii. Structura sărurilor de diazoniu, tautomeria. Influența mediului la starea de echilibru. Reacțiile sărurilor de diazoniu fără pierdere de azot. Reacții de cuplare, mecanismul. Azo- și diazocomponeți. Condițiile de cuplare cu fenolii, aminele aromatice.

12. Diazocombinații. Nomenclatura. Reacția de diazotare, condițiile decurgerii. Structura sărurilor de diazoniu cu pierdere de azot. Obținerea compușilor halogenați aromatici, eterilor și nitrililor.

13. Aldehide și cetone. Nomenclatura. Metode de preparare. Influența radicalului asupra reactivității aldehydelor și cetonelor. Adiția apei și alcoolilor. Rolul catalizei acide în formarea semiacetalilor și acetalilor. Adiția bisulfidului de sodiu.

14. Aldehide și cetone. Nomenclatura. Metode de preparare. Structura grupei carbonil. Caracterizarea spectrală a carbonilului. Reacții de adiție-eliminare: obținerea iminelor (bazelor Șchif), oximelor, hidrazonelor, arilhidrazonelor, semicarbazonelor; folosirea lor la identificarea compușilor carbonilici.

15. Reducerea și oxidarea aldehydelor și cetonelor. Hidrogenarea catalitică. Reducerea cu hidruri și hidruri complexe ale metalelor. Oxidarea aldehydelor cu hidroxizi de argint și cupru (II).

16. Acizi carboxilici. Clasificarea, nomenclatura. Metode de preparare. Structura grupei carboxil. Obținerea derivaților funcționali ai acizilor carboxilici (halogenanhidridelor, anhidridelor, esterilor, aminelor).

17. Acizi dicarboxilici. Nomenclatura. Metode de preparare. Proprietățile chimice, condiționate de poziția reciprocă a celor două grupe carboxil. Proprietăți acide, formarea sărurilor acide și neutre. Formarea și hidroliza esterilor, amidelor, cloranhidridelor.

18. Amidele acizilor carboxilici. Nomenclatura. Metode de preparare. Structura grupei amide. Proprietățile acido-bazice ale amidelor. Hidroliza, cataliza acidă și bazică. Scindarea amidelor cu hipobromiți și acid azotos; deshidratarea cu formare de nitrili.

19. Anhidridele acizilor carboxilici. Obținerea. Transformarea în acizi, esteri, amide, hidrazide. Compararea capacității de acilare cu alți derivați funcționali. Anhidride mixte (acetilnitrat, acetilfosfat).

20. Triacilglicerine (grăsimi, uleiuri), structura. Hidroliza, hidrogenarea, oxidarea. Caracteristicile analitice ale grăsimilor (indicele de iod, indicele de saponificare). Săpunuri, proprietățile lor. Detergenți.

21. Fosfolipidele (cefaline și lecitine). Scrieți formulele de structură ale cefalinelor și lecitinelor, care conțin acizii oleic și stearic. Indicați partea polară și nepolară în moleculele lor. Efectuați hidroliza lor și numiți produșii.

22. Acizi alcoolici. Nomenclatura, izomeria. Proprietățile chimice ale hidroxiacizilor (cu participarea grupei carboxil și a hidroxilului alcoolic). Reacțiile specifice ale  $\alpha$ -,  $\beta$ - și  $\gamma$ -hidroxiacizilor. Lactone, lactide, hidroliza lor.

23. Oxoacizi. Nomenclatura, izomeria. Proprietățile chimice ale oxoacizilor (cu participarea grupelor carboxil și carbonil). Proprietățile specifice în funcție de poziția reciprocă a grupelor funcționale. Tautomeria  $\beta$ -oxoacizilor.

24. Acetilacetatul de etil. Tautomeria. Sintezele acizilor carboxilici și cetonelor luând la bază acetilacetatul de etil (scindarea acidă și cetonică).

25. Aminoacizii. Nomenclatura, izomeria. Proprietățile chimice ale aminoacizilor (cu participarea grupelor amino și carboxil). Reacțiile specifice ale  $\alpha$ -,  $\beta$ - și  $\gamma$ -aminoacizilor. Lactame, dicetopiperazine, hidroliza lor.

26.  $\alpha$ -Aminoacizii, care intră în constituția proteinelor. Clasificarea, nomenclatura. Structura bipolară, proprietăți amfotere.

27. Proprietățile chimice ale  $\alpha$ -aminoacizilor (cu participarea grupelor amino și carboxil). Metodele de identificare calitativă și cantitativă a  $\alpha$ -aminoacizilor.

28. Peptide, proteine. Structura electronică și spațială a grupei peptidice. Structura primară a peptidelor și proteinelor. Sinteza chimică a peptidelor (Ile-Ser, Fen-Val etc.).

29. Stabilirea structurii primare a peptidelor prin metoda Edman, pe exemplul tripentidelor: Van-Fen-Leu, Ser-Cis-Ala, Liz-Tre-Ile, Ala-Glu-Cis, etc. Indicați punctul izoelectric al lor.

30. Monozaharide. Clasificarea, nomenclatura, izomeria spațială. Formulele Haworts (luând drept exemple D-manoza și 2-dezoxi-D-riboza). Proprietățile reducătoare ale aldozelor. Formarea glicozidelor și proprietățile lor asemănătoare acetalilor. N-glicozide.

31. Monozaharide. Clasificarea, nomenclatura, izomeria spațială. Formulele Haworts (luând drept exemple D-glucoza și D-fructoza). Obținerea eterilor și esterilor, atitudinea lor la hidroliză. Reagenți de alchilare și acilare.

32. Monozaharide. Clasificarea, nomenclatura, izomeria spațială. Formulele Heuors (luând drept exemple D-glucoza și D-riboza). Reacțiile de reducere (xilitol, sorbitol) și de oxidare ale monozaharidelor. Obținerea acizilor gluconici, zaharici și uronici.

33. Dizaharide reducătoare (lactoza, maltoza, celobioza) și nereducătoare (zaharoza). Structura, nomenclatura, tautomeria. Atitudinea la hidroliză.

34. Polizaharide. Clasificarea, structura amidonului, glicogenului, dextranilor. Eterii și esterii celulozei (acetații, nitrații), carboximetilceluloza. Atitudinea polizaharidelor și a esterilor lor la hidroliză.

35. Nucleozide, mononucleotide. Structura, nomenclatura. Atitudinea la hidroliză. Acizi nucleici (ADN și ARN). Principiul structurii, structura primară.

### Întrebările III

1. Acetilena. Reacții de hidratare. Regula lui Eltecov. Tautomeria ceto-enolică luând drept exemplu alcoolul vinilic. Vinilacetat, polivinilacetat, alcool polivinilic.

2. Halogenoalchene. Cloruri de vinil și alil. Cauza capacității reactive diferite în reacțiile de obținere a alcoolilor, eterilor și esterilor. Clorură de polivinil.

3. Alcooli polihidroxilici (etilenglicol, glicerină). Metode de preparare. Proprietăți chimice. Reacții de identificare calitativă a alcoolilor polihidroxilici.

4. Fenoli dehidroxilici (pirocatechină, rezorcină, hidrochinonă). Metode de preparare. Proprietăți acide. Identificarea grupării pirocatechinice. Obținerea eterilor și esterilor. Oxidarea în chinone.

5.  $\alpha$ - și  $\beta$ -naftoli. Prepararea. Proprietăți acide (naftolați). Alchilarea și acilarea hidroxilului fenolic. Nitrarea, sulfonarea. Regulile de orientare. Oxidarea în naftochinone.

6. Eterul dietilic. Obținerea. Formarea sărurilor de oxoniu. Scindarea cu acid iodhidric. Oxidarea (formarea peroxizilor). Determinarea calității eterului dietilic.

7. Etilenoxidul. Prepararea. Scindarea ciclului oxidic la interacțiunea cu amine; prepararea aminoalcoolilor. Colamina, colina, acetilcolina.

8. Azocoloranții, prepararea: azo- și diazocomponeți. Utilizarea reacției de azocombinare pentru identificarea aminelor aromatice luând drept exemplu sulfanilamida.

9. Aldehide alifaticе: aldehida formică, acetaldehida. Formele hidrate. Cloralul, cloralhidratul. Polimerizarea aldehydelor (paraform, paraaldehidă). Reacțiile cu amoniac, hexametilentetramina.

10. Oxidarea aldehydelor cu hidroxidul de cupru (II) și soluția amoniacală a oxidului de argint. Folosirea reacției de oxidare pentru identificarea grupei aldehidice.

11. Iodoform, cloroform, bromoform. Obținerea cu ajutorul reacțiilor haloformice. Folosirea pentru identificarea etanolului, acetonei, acidului lactic (proba iodoformică).

12. Acizi mono- (acrilic) și dicarboxilici (fumaric, maleic) nesaturați. Nomenclatura.  $\pi$ -Diastereomeria acizilor fumaric și maleic. Anhidrida maleică. Hidratarea și hidrohalogenarea acidului acrilic contrar regulii lui Markovnikov.

13. Acidul ftalic. Obținerea. Anhidrida ftalică. Fenolftaleina, proprietățile de indicator.

14. Acizii grași superiori – componente structurali ai triacilglicerinelor: palmitic, stearic, oleic, linolic, linolenic.  $\pi$ -Diastereomeria acizilor nesaturați. Interconexiunea consistenței grăsimilor și uleiurilor cu structura acizilor.

15. Ceruzi și tvinuri. Alcoolii superiori monohidroxicilici: cetilic și miricilic. Spermacetul, ceara de albini, tvinuri: structura și importanța lor.

16. Acidul fosfatidic; fosfolipidele (cefaline, lecitine, care conțin acizii palmitic și arahidonic). Atitudinea la hidroliză, scrieți reacțiile.

17. Acidul p-aminobenzoic și derivații lui cu utilizare medicinală: anestezina, novocaina, novocainamida. Proprietăți acido-bazice. Caracterizarea generală a capacității reactive.

18. n-Aminofenolul. Proprietățile chimice condiționate de grupele funcționale. Derivații folosiți în calitate de medicamente: fenacetina, fenetidina, paracetamolul.

19. Acidul salicilic. Caracterizarea generală a proprietăților chimice. Derivații, folosiți în medicină: metilsalicilatul, acidul acetilsalicilic, fenilsalicilatul. Acidul p-aminosalicilic (PAS).

20. Amide ciclice: lactame, dicetopiperazine. Obținerea, atitudinea la hidroliză. Ciclul  $\beta$ -lactamic în structura antibioticelor penicilinice.

21. Acidul sulfanilic. Obținerea. Structura bipolară. Sulfanilamida (streptocidul). Principiul general al structurii medicamentelor sulfanilamidice. Proprietățile acido-bazice ale sulfanilamidelor.

22. Acidul ascorbic. Structura, sinteza din D-glucoză. Proprietățile și importanța.

23. Pirazolona-5 și derivații ei: antipirina, amidopirina, analgina, butadiona. Sinteza antipirinei din ester acetilacetic (Khnor). Transformarea antipirinei în amidopirină.

24. Acizii nicotinic și izonicotinic, prepararea din omologii piridinei. Amida acidului nicotinic și hidrazida acidului izonicotinic (izoniazida), ftivazida. Atitudinea la hidroliză. Importanța.

25. Acidul barbituric. Obținerea. Formele tautomere. Proprietăți acide. Derivații 5,5-disubstituții (barbiturații): barbitalul, fenobarbitalul, ciclobarbitalul. Importanța lor.

26. Xantinele N-metilate: cofeina, teofilina, teobromina. Proprietăți acide și bazice; formarea de săruri.

27. Alcaloizii grupelor piridinei și chinolinei: nicotina, anabazina, chinina. Clasificarea chimică a alcaloizilor. Proprietăți bazice, formarea de săruri.

28. Alcaloizii grupelor izochinolinei și izochinolinfenantrenului: papaverina, morfina, codeina. Clasificarea chimică a alcaloizilor. Proprietăți bazice, formarea de săruri.

29. Coenzimele nucleotidice  $\text{NAD}^+$  și  $\text{NADP}^+$ . Ionul alchilpiridinic și interacțiunea lui cu ionul de hidrură în calitate de bază chimică a acțiunii de oxidare.

30. Derivații colestanolului (sterinele). Nomenclatura. Colesterolul (colesterina), ergosterolul (ergosterina), vitamina  $\text{D}_2$ . Caracterizarea generală a capacității reactive.

31. Derivații colanului (acizii biliari). Nomenclatura. Acizii colic și dezoxicolic. Acizii glicocolic și taurocolic, caracterul lor difilic.

32. Derivații pregnanului (corticosteroidii). Nomenclatura. De-zoxicorticosteronă, hidrocortizon, prednisolon. Caracterizarea generală a capacității reactive.

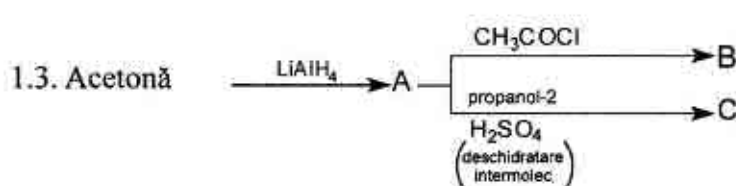
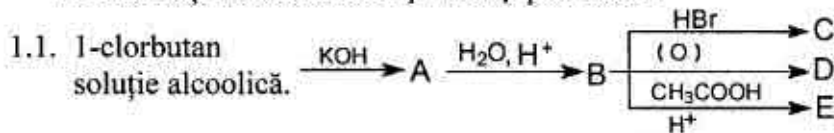
33. Derivații estranolului (hormoni estrogeni). Nomenclatura. Estrona, estradiolul, estriolul. Caracterizarea generală a reactivității.

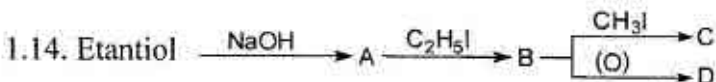
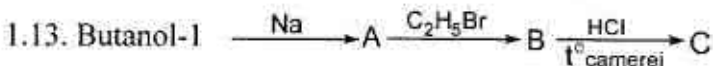
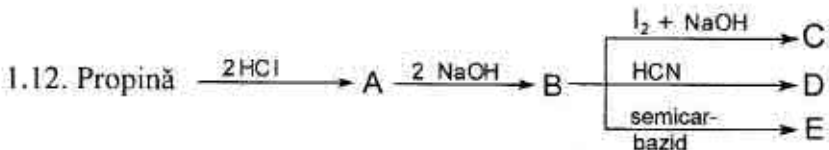
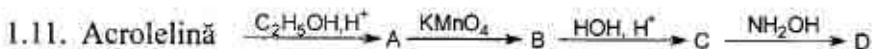
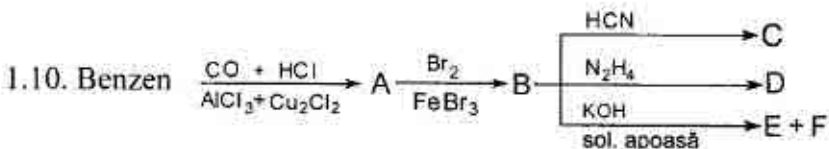
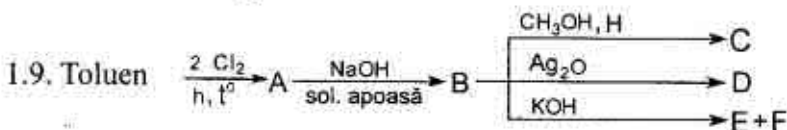
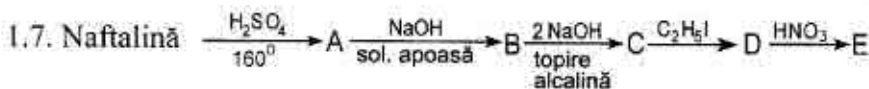
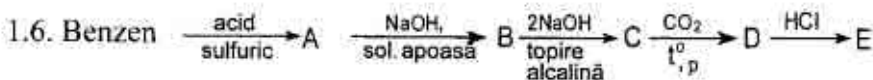
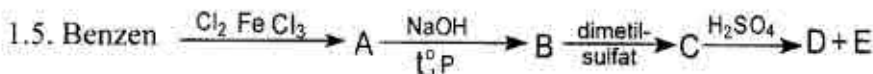
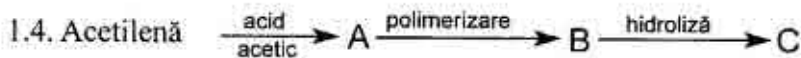
34. Derivații androstanului (hormoni androgeni). Nomenclatura. Testosteron, androsteron. Caracterizarea generală a reactivității.

35. Agliconii glicozizilor cardiotonici. Digitoxijenina, strofantidina. Principiul general al structurii și capacitatea reactivă.

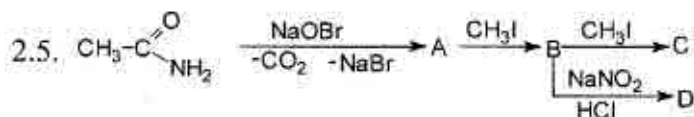
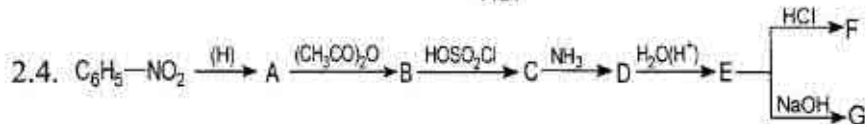
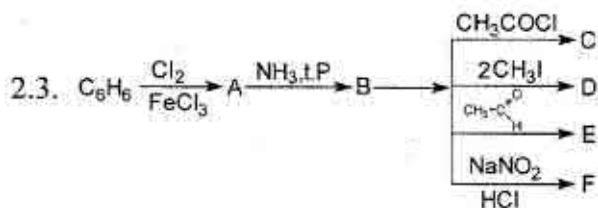
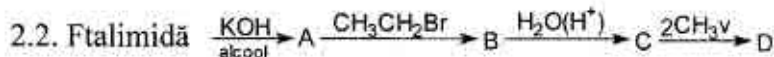
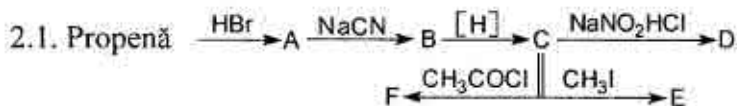
### Întrebările IV

1. Efectuați transformările și numiți produsele:

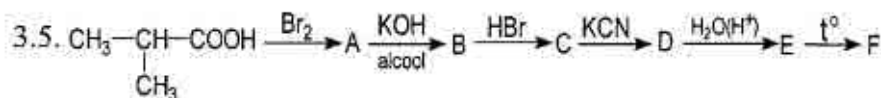
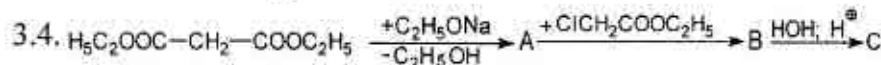
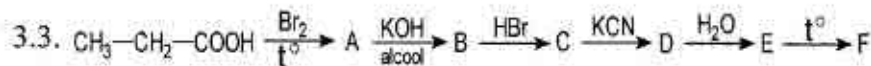
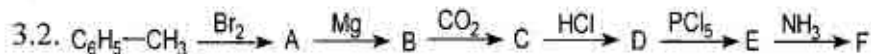




2. Efectuați transformările și numiți produsele:



3. Îndepliniți schemele următoarelor transformări și numiți produsele:





4. Obțineți acidul adipic prin metoda de sinteză cu esterul malonic.
5. Scrieți ecuațiile reacțiilor pentru a obține acidul succinic din 1,2-dibrometan prin metode cunoscute.
6. Prezentați schema reacțiilor de obținere a acidului 2-metil-3-fenilpropanoic din esterul malonic.
7. Scrieți structura tripeptidelor cu consecutivitatea: Gli-Val-Arg, Val-Phe-Leu, Gli-Ala-Met, His-Liz-Tri, Ser-Cis-Ala, Liz-Tre-Ile, Phe-Val-Tir, Fen-Tir-Tre, Tre-Met-Glu. Scrieți schemele determinării aminoacidului N-terminal în tripeptidele indicate prin metoda tioidantoică (Edman). În ce regiune al pH-ului (acidă, bazică, neutră) se află punctul izoelectric al acestor tripeptide?
8. Efectuați sinteza dipeptidelor Ala-Cis, Val-Leu, Met-Gli, Fen-Val, Cer-Met folosind operațiunile de "activare" și "protecție".
9. Ce reprezintă structura primară a acizilor nucleici? Scrieți formula de structură a unui fragment de ADN cu succesiunea bazelor TGA, ACG, ATC, CTA etc.
10. Scrieți structura unui fragment de macromoleculă ARN cu succesiunea bazelor nucleice GUA, UCG, ACG etc. și dați denumirea mononucleotidelor care se obțin la hidroliza acestor fragmente.
11. Care bază nucleică pirimidinică este complementară cu baza purinică – guanina? Scrieți schema formării legăturilor de hidrogen între aceste baze.
12. Care din aceste două perechi de baze complementare UA sau TA intră în componența ADN-lui. Scrieți structura acestei perechi și prezentați legăturile de hidrogen dintre ele.
13. Scrieți schema reacțiilor de transformare reciprocă a ATP, ADP și AMP. Ce importanță biologică are ATP?
14. Pentru  $\alpha$ -aminoacizii valina, leucina, alanina, serina ș.a., care participă la biosinteza proteinelor, scrieți schema reacției cu ATP și cu ARN.
15. Scrieți formula de structură a coenzimelor  $NAD^+$ , FAD și numiți componentele constituente. Care fragment al moleculei ia parte în reacțiile de oxido-reducere? Scrieți schema acestor procese.
16. Prezentați formula de structură a coenzimei NADH și schema reacției de reducere a acetaldehidei în etanol cu participarea acestei coenzime.

## **PARTEA II. SINTEZA COMPUSILOR ORGANICI**

### **I. REGULILE DE LUCRU ÎN LABORATORUL DE CHIMIE ORGANICĂ**

#### **1.1. ASPECTE GENERALE**

1.1.1. Pentru a preveni orice risc în executarea experiențelor păstrați ordinea, curățenia și regulile de tehnică a securității muncii în laborator. Nerespectarea condițiilor de lucru, dezordinea sau graba neîntemeiată impune posibilitatea de a repeta lucrarea și accidentările, în unele cazuri destul de grave. Se interzice vizitarea studenților care lucrează în laborator de către persoane străine.

1.1.2. În laborator se interzice categoric de a lua masa, de a bea apă, de a fuma.

1.1.3. Economisiți reactivii, electricitatea și gazul. Deconectați aparatele electrice și opriți gazul la becurile care nu se folosesc.

1.1.4. Rămășițele de substanțe periculoase (metale alcaline, acizi sau baze concentrate, lichide inflamabile, etc.) nu se vor arunca la canal, dar vor fi introduse în vase speciale.

1.1.5. Nu aruncați în lavoar hârtie, nisip sau alte corpuri solide.

1.1.6. În cazul defectărilor instalațiilor electrice, conductelor de gaz sau de apă, utilajelor electrice și de laborator, etc. se va anunța imediat laborantul de serviciu.

1.1.7. Utilizarea veselei și aparatelor trebuie efectuată în stare de perfectă curățenie, pentru evitarea unor reacții secundare.

1.1.8. Se interzice permutarea utilajului din laborator în alt laborator fără permisiunea laborantului superior.

1.1.9. Este strict interzisă folosirea reactivelor din ambalaje fără etichetă.

1.1.10. Se interzice categoric ca substanțele chimice și reactivii folosiți să fie gustați. Manipularea substanțelor toxice se va face cu multă precauție.

1.1.11. Mercurul și compușii lui sunt deosebit de toxici. În cazul vărsării mercurului pe jos sau pe masă, se va strânge imediat cu un clește special, iar peste picăturile de mercur ce nu pot fi extrase se toarnă imediat sulf.

1.1.12. Lucrările de laborator se vor efectua cu cantitățile de substanțe indicate în instrucțiune, cu vase și aparatura adecvată lucrărilor, după verificarea prealabilă a aparaturii respective.

1.1.13. Se interzice încălzirea vaselor închise ermetic, în afară de cele destinate special pentru asemenea experiențe.

1.1.14. Se interzice îndreptarea eprubetei (sau balonului) cu orificiul spre colegi în cazul încălzirii la flacără.

1.1.15. Locul de lucru se va menține în ordine și curățenie. După terminarea lucrărilor de laborator mesele se vor elibera complet, așezându-se la locul lor toate vasele și substanțele chimice.

1.1.16. Se interzice lucrul în laborator în absența laborantului.

1.1.17. Se interzice de a lucra în laborator de unul singur.

1.1.18. Ieșind din laborator, deconectați electricitatea, opriți gazul și apa.

## **1.2. MĂSURILE DE PROTECȚIE ȘI DE PREVENIRE A ACCIDENTELOR ÎN LABORATOR**

1.2.1. În practica lucrărilor de sinteză organică datorită necunoașterii și nerespectării condițiilor de lucru există posibilități diferite de accidentare.

1.2.2. Probabilitatea accidentărilor poate fi redusă la minimum prin respectarea măsurilor necesare de protecție. Respectarea măsurilor necesare de protecție conduce nu numai la protecția personală, dar este și o datorie față de colegi.

1.2.3. Efectuarea lucrărilor se face numai după însușirea completă a conținutului și ordinii experiențelor.

1.2.4. Atenție deosebită trebuie de acordat lucrărilor cu unele substanțe utilizate mai frecvent la sinteza organică: acidul cianhidric, cianatul de potasiu, fosgenul, dimetilsulfatul, cloranhidridele acizi-

lor organici, clorul, bromul, oxidul de carbon etc. Lucrul cu aceste substanțe se efectuează în încăperi speciale sau dacă se lucrează cu cantități mici – în laborator, dar sub o nișă efectivă.

1.2.5. Halogenurile alifatiche: bromura de etil, cloroformul, bromoformul ș. a., dacă nu se află în soluție, nu trebuie aduse în contact cu sodiul și potasiul metalic, deoarece aceasta poate conduce la explozii puternice.

### **1.3. MANIPULAREA SUBSTANȚELOR EXPLOZIVE ȘI A UTILAJULUI**

1.3.1. Specificul lucrărilor cu sodiul și potasiul metalic, alcalii, acizi, substanțe explozive, manipulările efectuate în vid sau la presiune (antrenarea cu vapori de apă, experimente în fiole închise, autoclave), precum și alte lucrări primejdioase pentru ochi necesită utilizarea ochelarilor de protecție.

1.3.2. Păstrarea sodiului și potasiului metalic se face foarte precaut. În nici un caz nu se permite contactul sodiului și potasiului cu apa, ce poate conduce la explozii puternice, incendii și accidentări.

1.3.3. Sodiul și potasiul metalic se păstrează sub un strat de gaz lampant sau xilen în vase astupate din dopuri de plută (în nici un caz nu se utilizează dopuri de sticlă șlefuite).

1.3.4. Se interzice utilizarea sodiului și potasiului cu mâna liberă, se recomandă să se apeleze la linguri sau spatule speciale curate.

1.3.5. Reactivii nu pot fi cântăriți direct pe talerul balanței, ci pe sticle de ceas sau în fiole de cântărire.

1.3.6. Rămășițele de substanțe periculoase (metale alcaline, fosfor, etc.) nu se vor arunca la canal, deoarece pot provoca explozii puternice și acțiuni corozive și de aceea vor fi introduse în vase speciale și vor fi neutralizate.

1.3.7. Manipularea substanțelor explozive (nitroderivați, clorați, perclorați, peroxizi, etc.) trebuie făcută cu multă atenție, nu se permite lovirea substanțelor care explodează sau încălzirea lor la o temperatură apropiată de cea de descompunere.

## **1.4. MANIPULAREA SUBSTANȚELOR INFLAMABILE**

1.4.1. Substanțele foarte volatile păstrate în fiole complet închise se manipulează în nișe și deasupra unei chiuvete. Fiola se taie cu o pilă specială, după ce în prealabil a fost răcită pentru micșorarea volatilității.

1.4.2. În laboratorul de sinteză organică se folosesc un număr mare de reactivi și solvenți inflamabili cum ar fi disulfura de carbon, alcool, benzen, eter, toluen, acetonă, etc. Prin manipularea lor corectă se previn incendiile. Majoritatea accidentelor, în cazul folosirii substanțelor inflamabile, sunt provocate datorită contactului cu o flacără deschisă, bec de gaz, chibrit, scântee electrică.

1.4.3. Lichidele inflamabile trebuie încălzite cu grijă, nu la flacăra directă sau pe baia de apă încălzită cu bec de gaz, ci pe baie de apă electrică.

1.4.4. Este necesară strângerea surselor de căldură din laborator în cazul când se lucrează cu substanțe inflamabile.

1.4.5. Păstrarea substanțelor inflamabile se face în borcane și sticle speciale. Eterul se păstrează în sticle astupate cu un dop asamblat cu un tub de absorbție.

1.4.6. Rămășițele substanțelor inflamabile nu se vor arunca la canal sau în urna de gunoi, deoarece se vor evapora, formând amestecuri explozive cu aerul.

## **1.5. STOPAREA INCENDIULUI LOCAL ȘI STINGEREA HAINELOR CARE ARD**

1.5.1. Orice început de incendiu, provocat de substanțe volatile inflamabile, se stopează imediat cu nisip, cu o pătură și imediat se închide gazul în tot laboratorul. În cazul când flacăra va fi mare se va folosi extingtorul.

1.5.2. În caz dacă s-a aprins haina, focul se stinge cu un șuvoi de apă sau cel ce este în flăcări se culcă la podea și se acoperă cu o pătură, care nu se înlătură până nu se oprește focul.

1.5.3. Purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator, având rolul de protecție a pielii și îmbrăcăminte. El trebuie să fie întotdeauna curat, pentru a nu constitui el însăși o sursă de substanțe toxice sau inflamabile.

1.5.4. Orice caz de incendiu va fi imediat adus la cunoștința responsabilului de apărarea antiincendiară.

## **1.6. MĂSURI DE PRIM-AJUTOR ÎN CAZ DE ACCIDENTE**

1.6.1. În cazul arsurilor termice se pune pe locul respectiv un tampon de vată îmbibată cu alcool sau cu o soluție de 3–5% permanganat de potasiu, sau cu o soluție de 5% tanină proaspăt preparată.

1.6.2. În cazul arsurilor chimice se spală porțiunea arsă cu multă apă și apoi se neutralizează cu o soluție 2% de bicarbonat de sodiu, în cazul arsurilor provocate de acizi – cu o soluție de 4% de acid boric sau 2,5% de acid acetic la arsurile provocate de baze tari.

1.6.3. În cazul când arsurile au avut loc cu acid bromhidric sau brom, se tamponează porțiunea respectivă cu o soluție de 2% tiosulfat de sodiu.

1.6.4. În cazul intoxicațiilor acute se va scoate accidentatul din mediul respectiv și se va transporta într-o cameră bine aerisită; dacă este necesar i se face respirație artificială și i se dă să respire oxigen cu 5% dioxid de carbon, iar în cazul afecțiunilor la ochi i se aplică comrese cu acid boric de 3%.

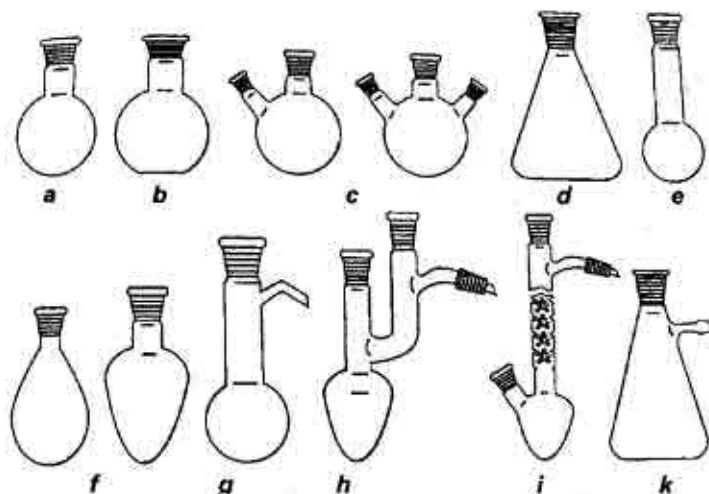
1.6.5. Intoxicații cu vapori de clor sau brom vor fi scoși din zona respectivă și li se va face inhalații cu soluție de hiposulfat de sodiu de 2%. Apoi se spală ochii și gura cu o soluție de carbonat de sodiu de 5% și se dă să bea lapte sau cafea fierbinte.

1.6.6. În fiecare laborator de chimie trebuie să existe o trusă sanitară cu minimum de substanțe cu ajutorul cărora se poate interveni în caz de accidente. Toate mijloacele de prim ajutor trebuie să se găsească la loc vizibil și accesibil.

## II. UTILAJUL ȘI PROCEDEELE DE LUCRU ÎN SINTEZA ORGANICĂ

### 2.1. VASE DIN STICLĂ FOLOSITE ÎN LABORATOR

Vasele din sticlă folosite în laborator sunt de mai multe tipuri. După modul de utilizare deosebim vase de utilizare generală, de utilizare specială și vase de măsurare a volumelor de lichide, după tipul sticlei – vase din sticlă obișnuită, din sticlă specială, de cuarț.



**Fig. 1. Vase din sticlă de uz general:**

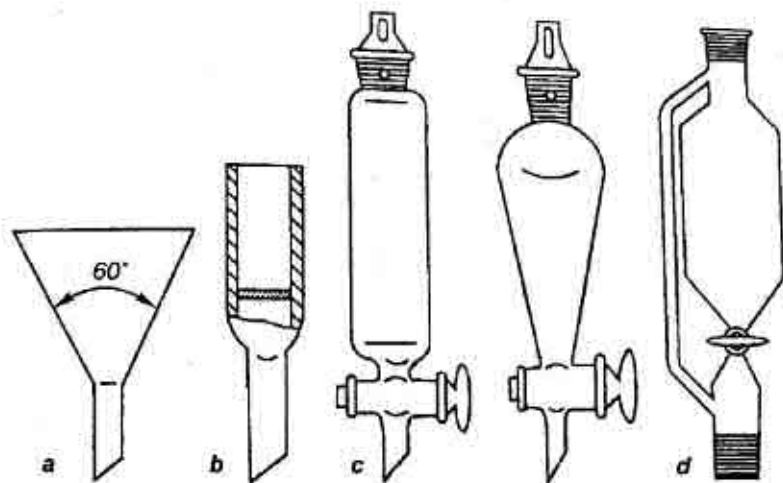
*a* – balon cu fund rotund; *b* – balon cu fundul plat; *c* – baloane cu două și trei gâturi; *d* – balon conic cu fundul plat; *e* – balonul Kjeldahl; *f* – balon de colectare cu fundul rotunjit; *g* – balon pentru distilare (Wurtz); *h* – balon pentru distilare (Claysen); *i* – balon pentru distilare cu deflegmator (Favorski); *k* – balon pentru filtrare (Bunsen).

*Vasele conice* sunt utilizate pentru a prepara soluții, precipitări și păstrarea substanțelor sintetizate.

*Baloanele cu fundul plat* sunt utilizate în același scop ca și vasele conice, dar pot fi folosite pentru efectuarea unor reacții chimice.

*Baloanele cu fundul rotund* sunt de câteva tipuri: cu gâtul îngust și cu gâtul larg, cu câteva gâturi, de la unul până la patru. Se folosesc la majoritatea sintezelor organice, mai ales pentru lucrările efectuate în vacuum sau când balonul trebuie încălzit: baloanele cu fundul rotund sunt mai rezistente la variația temperaturii.

### Vase de utilizare specială



**Fig. 2. Pâlnii:**

*a* – pâlnie obișnuită de laborator; *b* – pâlnie de filtrare cu filtru, de sticlă; *c* – pâlnii de separare; *d* – pâlnie de picurare cu tub lateral.

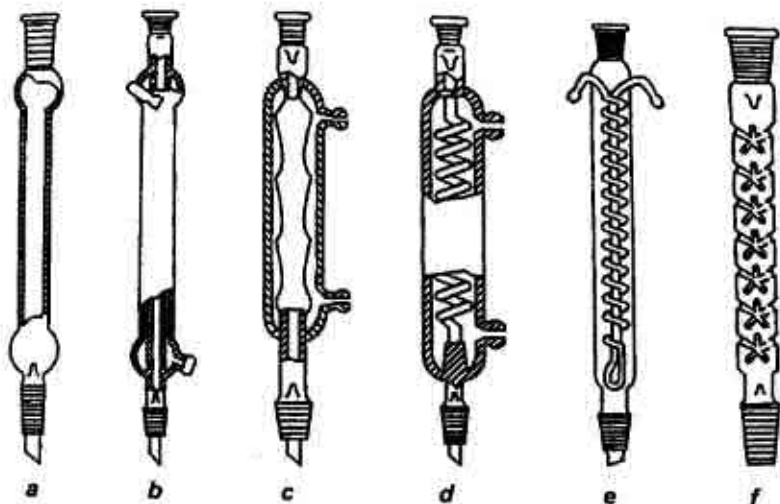
*Pâlniile de separare* sunt folosite pentru separarea lichidelor nemiscibile cu densități diferite, cât și pentru extrageri din soluții.

*Pâlnii de picurare* sunt folosite pentru picurarea unor cantități de lichid în balonul de reacție. La fel ca și pâlniile de separare sunt prevăzute cu dop șlefuit și robinet.



## Refrigerente

Majoritatea reacțiilor organice sunt efectuate la încălzire, fiind însoțite de fierberea reactivilor. Pentru a evita evaporarea componentilor reacției, vasele utilizate sunt ajustate cu refrigerente ascendente. Refrigerentele sunt dispozitive folosite în laborator pentru răcirea și condensarea vaporilor.



**Fig. 3. Refrigerente și deflegmator:**

*a* – refrigerent aerian; *b* – refrigerent descendent (Liebich); *c* – refrigerent ascendent cu bule; *d* – refrigerent ascendent cu serpentină; *e* – refrigerent ascendent cu serpentină Dimrot; *f* – deflegmator.

Cel mai simplu refrigerent cu aer reprezintă un tub de sticlă. Poate fi utilizat pentru condensarea vaporilor de lichid ce fierb la temperaturi mai sus 150°C.

Refrigerentul Liebich are tubul din sticlă drept față de refrigerentele descrise anterior. Aceste refrigerente sunt utilizate pentru condensarea vaporilor lichidelor cu temperaturi de fierbere de maximum 150°C. Pentru condensarea vaporilor lichidelor cu temperaturi de

fierbere de peste  $150^{\circ}\text{C}$  pot fi utilizate refrigerentele de aer sau tubul interior al refrigerentului Liebich.

Sunt utilizate refrigerente cu serpentină și ascendente cu bule pentru condensarea vaporilor de lichide ce fierb la temperaturi mai jos de  $150^{\circ}\text{C}$ . Acestea sunt alcătuite dintr-un tub de sticlă sub formă de serpentină sau sub formă de bule, care este îmbrăcat într-o mantă din sticlă prin care circulă apa de racire, mai mare față de alte tipuri de refrigerente.

### Dispozitive pentru filtrare

Pentru filtrare la presiune normală este utilizată pâlnia conică cu filtru de hârtie cutat.

În scopul filtrării soluțiilor la cald pâlniile se ajustează cu dispozitive de încălzire:

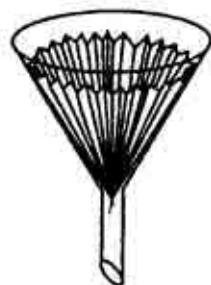


Fig. 4. Pâlnie conică cu filtru cutat.

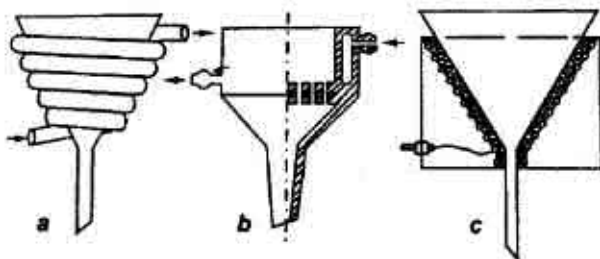


Fig. 5. Filtre cu dispozitive de încălzire:

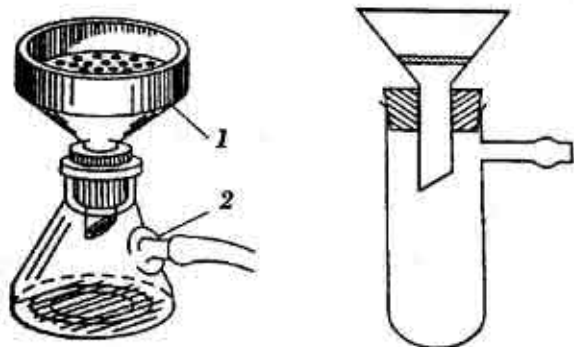
*a* – încălzire cu vapori fierbinți; *b* – încălzire cu apă fierbinte; *c* – încălzire cu electricitate.

### Filtrare în vid

Filtrarea în vid este procedeul cel mai des folosit în practica de laborator a chimiei organice și reprezintă avantajul unei separări aproape complete a fazei solide de fază lichidă.

Instalația de filtrare la presiune scăzută este alcătuită din pâlnia Buchner montată prin intermediul unui dop la vasul de trompă (flaconul Bunsen) care unește cu trompa de apă.

Pâlniile Buchner sunt confecționate din porțelan sau din sticlă și reprezintă o placă perforată, pe care se așează o rondelă de hârtie de filtru.



**Fig. 6. Instalații de filtrare în vid:**

*1* – vasul de trompă (flaconul Bunsen); *2* – pâlnia Buchner.

Pentru filtrarea în vid a unor cantități mici de substanțe pot fi utilizate pâlnii conice ajustate cu filtru din sticlă.

### **Trompe de apă**

Trompa de apă este cea mai simplă trompă de vid. Se confecționează din sticlă, metal sau materiale plastice și se montează la robinet. Între trompă și instalație se montează un vas de siguranță pentru a evita aspirarea apei în instalație. În calitate de vase de siguranță mai utilizate sunt vasele Woolf, care reprezintă recipiente cu pereții groși, prevăzute cu 2-3 găuri.

### **Aparatură pentru sublimare**

Aparatura folosită în laborator pentru sublimare este foarte simplă, fiind alcătuită dintr-o sticlă de ceas, pe care se pune substanța de sublimat și o pâlnie de sticlă asczată deasupra sticlei de ceas pe o

hârtie de filtru perforată care are rolul de a lăsa să treacă vaporii de substanță și de a reține substanța cristalină sublimată care cade de pe pereții reci ai pâlniei.

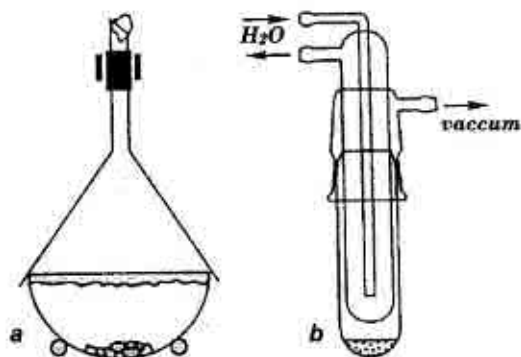


Fig. 7. Instalații pentru sublimare: *a* – la presiune normală; *b* – în vid.

### Deflegmatoare

Deflegmatoarele sunt de mai multe tipuri și servesc pentru a realiza deflegmarea – operație de condensare parțială a vaporilor rezultați dintr-o distilare, pentru a îndepărta o parte din componentii grei din vaporii.

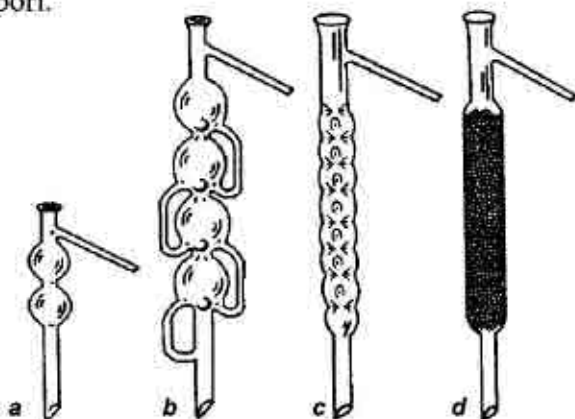


Fig. 8. Deflegmatoare:

*a, b* – cu bule; *c* – în forma acelor de brad; *d* – cu umplutură sticloasă.

## Agitatoare

*Agitatoarele* sunt de diferite tipuri și reprezintă dispozitive care servesc la amestecarea substanțelor. În majoritatea cazurilor sunt utilizate agitatoare din sticlă.

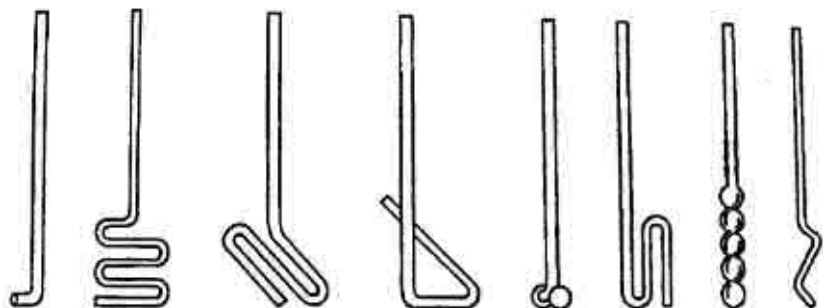


Fig. 9. Agitatoare din sticlă.

## Tuburi de absorbție

Pentru a evita pătrunderea vaporilor de apă din aer în aparatul unde se efectuează reacția el este astupat cu un tub de absorbție. În tub se introduc granule de clorură de calciu anhidru.

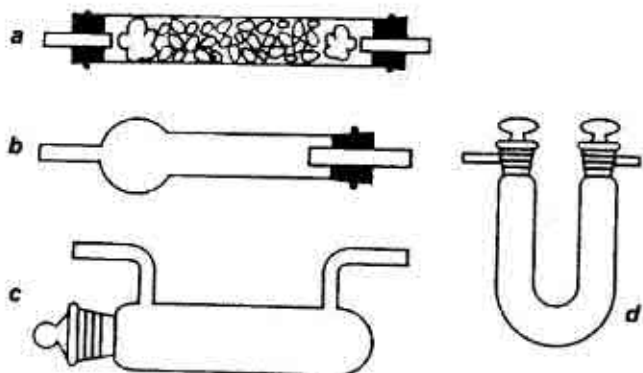
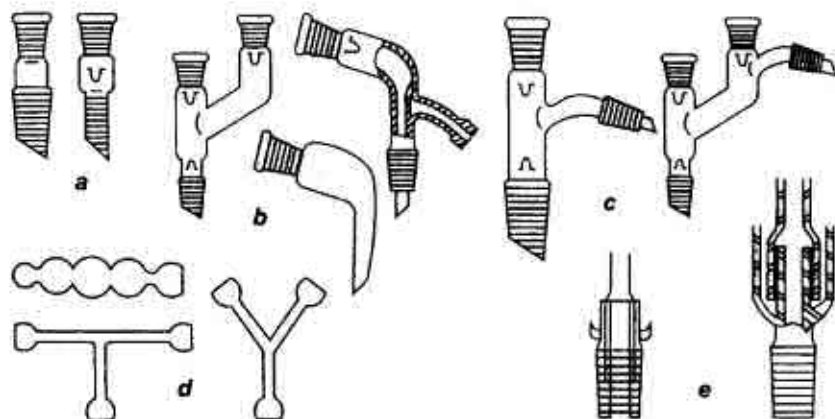


Fig. 10. Tuburi de absorbție pentru uscarea gazelor:

*a* – tub simplu de uscare; *b*, *c* – tuburi de uscare cu clorură de calciu; *d* – tub de uscare în formă de U cu oxid de fosfor (V).

## Piese de legătură

Sunt necesare pentru asamblarea părților componente ale instalațiilor utilizate în sinteza organică.



**Fig. 11. Piese de legătură:**

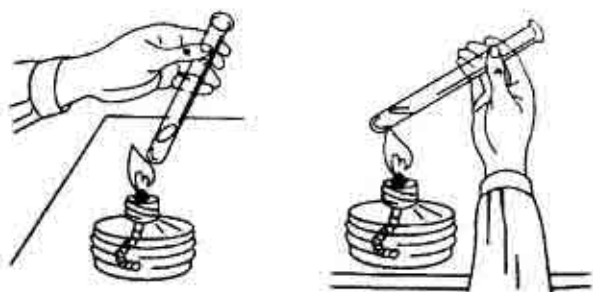
*a* – piese de conexiune; *b* – alonje; *c* – ajutoraj; *d* – tuburi de conexiune;  
*e* – valvule.

## 2.2. ÎNCĂLZIREA. USCAREA.

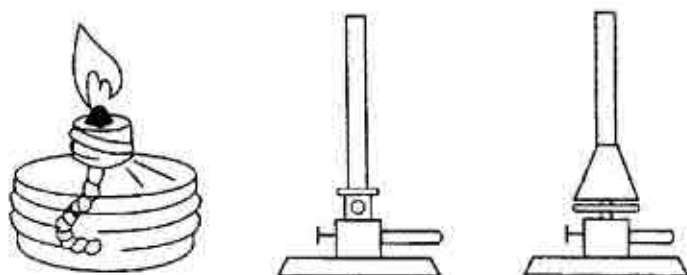
Pentru încălzirea substanțelor în laborator se aplică diferite metode în funcție de natura substanțelor respective și cantitatea lor.

### Încălzirea la flacăra becului de gaz.

La efectuarea experiențelor încălzirea diferită a baloanelor cu substanțe la flacăra becului de gaz nu se recomandă, cu excepția eprubetelor.



**Fig. 12. Încălzirea substanțelor în eprubete.**



**Fig. 13. Becuri cu flacără:**

*a* – lampă cu alcool; *b* – bec de gaz Bunsen; *c* – bec de gaz Teclu.

### **Încălzirea pe sita de azbest**

Încălzirea baloanelor cu substanțe pe sita de azbest dă posibilitatea de a ridica temperatura esențial, dar are un neajuns, că încălzirea nu este uniformă. Pentru a evita supraîncălzirea substanțelor flacăra becului nu trebuie să întrecă dimensiunile sitei de azbest. O încălzire uniformă se va obține dacă balonul va fi acoperit cu bucăți de azbest.

### **Încălzirea în băi speciale**

În laboratoare încălzirea directă nu se poate folosi în toate cazurile și, de aceea, se folosește și încălzirea indirectă, în băi speciale. După substanțele conținute băile de încălzire sunt de mai multe feluri: băi de aer, băi de lichide (apă, glicerină, ulei), bai de nisip etc.



Fig. 14. a. Baie de apă electrică.

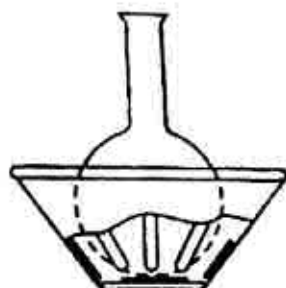


Fig. 14. b. Baie de aer conică.

Pentru menținerea temperaturii într-un anumit interval se utilizează instalații speciale numite termostate.

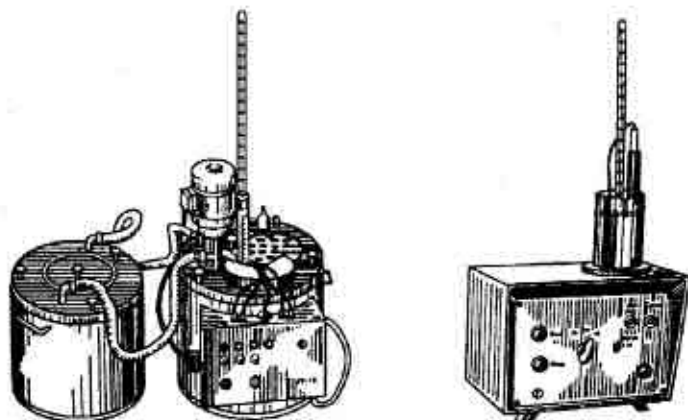


Fig. 15. Termostate: *a* - ultratermostat; *b* - microtermostat.

### Unele reguli de încălzire indirectă

1. Flacăra becului nu trebuie să întrecă limitele băii.
2. Când temperatura în baie atinge  $\frac{2}{3}$  din cea necesară, se micșorează flacăra becului.
3. Pentru a controla temperatura în baie se introduce un termometru, care se întărește în așa fel ca rezervoarul cu mercur să se



afle la același nivel cu balonul. Termometrul și balonul nu trebuie să contacteze.

4. Baia de ulei are avantajul unei încălziri uniforme, dar trebuie de evitat pătrunderea apei în baie, ce poate conduce la împrôșcarea uleiului și la accidentări.

### Uscarea substanțelor organice lichide

În domeniul sintezei organice uscarea substanțelor lichide sau a soluțiilor solvenților organici are o deosebită importanță și se efectuează cu ajutorul deshidrataților solizi. Deshidratații trebuie să corespundă următoarelor cerințe:

1. Deshidratantul nu trebuie să reacționeze cu substanța care se usucă.

2. Deshidratantul nu trebuie să fie un catalizator al autooxidării, polimerizării sau condensării substanței care se usucă.

3. Deshidratantul nu trebuie să se dizolve în substanța organică.

4. Deshidratantul trebuie să fie efectiv și accesibil.

Uscarea cu ajutorul deshidrataților solizi se realizează în mod simplu punând în contact direct lichidul cu agentul deshidratant mărunțit, lăsându-l să stea câteva timp. După uscare lichidul se decantează sau se filtrează. În calitatea de agenți deshidrațanți sunt mai des utilizați:

1. Clorura de calciu anhidră ( $\text{CaCl}_2$ ), folosită pentru umplerea exicatorilor, a tuburilor de uscare și pentru uscarea directă a lichidelor organice cu care nu dă compuși de adiție.

2. Sulfatul de magneziu anhidru  $\text{MgSO}_4$  este un deshidratant eficient, neutru și se folosește pentru uscarea unui număr mare de substanțe.

3. Sulfatul de natriu anhidru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  folosit pentru orice fel de lichide organice, datorită indiferenței lui chimice.

4. Carbonatul de calciu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  folosit pentru uscarea lichidelor organice și altor substanțe acide.

## Agenții deshidranți recomandați pentru diferite clase de substanțe organice

Clasa substanțelor organice	Deshidranții
Alcani, cicloalcani, hidrocarburi aromatice, eteri	$\text{CaCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$
Halogenoderivați alifatici și aromatici	$\text{CaCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$
Alcooli	$\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaO}$
Aldehide și cetone	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$
Baze organice	$\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{KOH}$ , $\text{NaOH}$
Acizi organici	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$

### Uscarea substanțelor solide

Uscarea se poate efectua fie prin metode fizice, cum ar fi încălzirea, congelarea, distilarea fracționată, fie prin metode chimice cu ajutorul deshidranților.

Uscarea se poate executa la presiunea atmosferică sau la presiune scăzută, la temperatură obișnuită sau la cald. Este necesar ca înainte de a efectua uscarea unei substanțe solide să se îndepărteze în prealabil cât mai bine prin aspirare și presare sau prin centrifugare apa sau solventul conținut; această operație micșorează timpul necesar și asigură o puritate mai avansată a substanței, deoarece impuritățile aflate în soluție prin evaporarea acesteia rămân înglobate în substanță.

1. Uscarea la aer este cea mai simplă metodă de a usca o substanță solidă împrăștiind-o în strat subțire pe o placă de sticlă, pe o sticlă de ceas, pe hârtie de filtru sau pe o placă de porțelan poros.

2. Uscarea în exicator este mult folosită în practica de laborator. Exicatorul (fig. 16) este prevăzut cu o placă de porțelan găurită, deasupra căreia se pune sticla de ceas cu substanța, iar în partea de jos a exicatorului se pot pune substanțe ce absorb solventul care trebuie îndepărtat, clorură de calciu anhidră, sulfat de sodiu anhidru, hidroxid de potasiu solid, pentaoxid de fosfor etc.

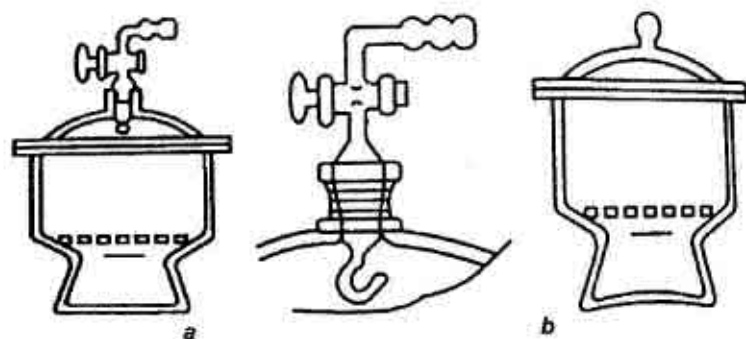


Fig. 16. Exicatoare: a – excicator de vid; b – excicator obișnuit.

Capacul și fața superioară a excicatorului sunt șlefuite și prin ungerea șlifurilor cu vazelină de robinete se realizează etanșarea.

Uscarea în vid se realizează în excicatoare de vid (fig. 16 a) prevăzute cu un orificiu lateral cu ajutorul căruia se poate face legătura cu sursa de vid. Desigur, și în aceste excicatoare în partea inferioară a lor se pot introduce substanțe cu proprietăți absorbante.

3. Uscarea la cald se poate realiza:

a. în etuve încălzite electric, prevăzute cu un termometru astfel plasat încât să indice temperatura reală din interior. Etuvele moderne sunt prevăzute cu dispozitive pentru reglarea automată a temperaturii: mult folosite sunt și etuvele de vid.

b. cu raze infraroșii, procedeu ce a luat mare extindere în ultimul timp, atât în laborator, cât și în industrie. Acest procedeu de uscare constă în iradierea substanței cu raza din intervalul de lungimi de undă 10.000 – 30.000 Å, care au o mare putere penetrantă realizându-se uscarea la temperaturi mult mai joase decât în condiții obișnuite.

c. Aparatul Abderhalden este cel mai eficace aparat de uscare a substanțelor, în cantități mici (fig. 17).

În acest caz uscarea se face prin ridicare de temperatură, în vid și cu ajutorul substanțelor absorbante.

Substanța de uscat se introduce în tubul interior (5), la care este fixat un vas ce conține agentul de deshidratare (4,  $P_2O_5$ , KOH, etc.) și în care se poate face vid. Pentru crearea unei temperaturi adecvate, tubul (5) este încălzit cu ajutorul vaporilor unui lichid conținut în balonul (3), a cărui punct de fierbere este puțin mai mare decât punctul de fierbere al dizolvantului pe care intenționăm să-l îndepărtăm din substanța de uscat.

Prin fierberea lichidului din balon (3), vaporii înconjoară tubul (5) prin tubul (1) și apoi trec în refrigerentul (2), unde se condensează revenind în balon. Vaporii de dizolvant sunt absorbiți de substanța din vasul (4), sau sunt trași prin robinet.

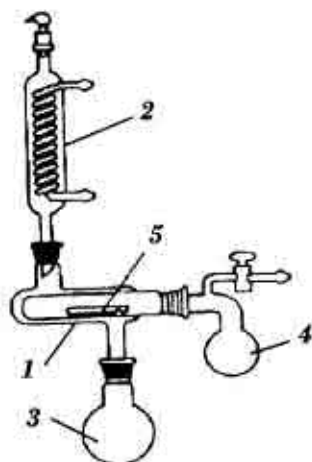
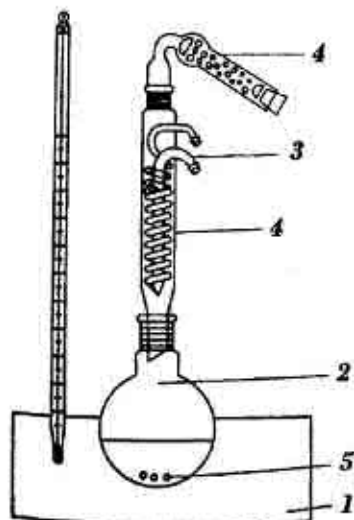


Fig. 17. Aparatul Abderhalden.

## 2.3. INSTALAȚII UTILIZATE ÎN SINTEZA ORGANICĂ

### Balon unit cu un refrigerent ascendent

O instalație din cele mai simple și mai des folosite în sinteza organică. Vaporii solventului și substanțelor din balonul ce se încălzește condensându-se în refrigerent nimeresc înapoi în balonul de reacție.

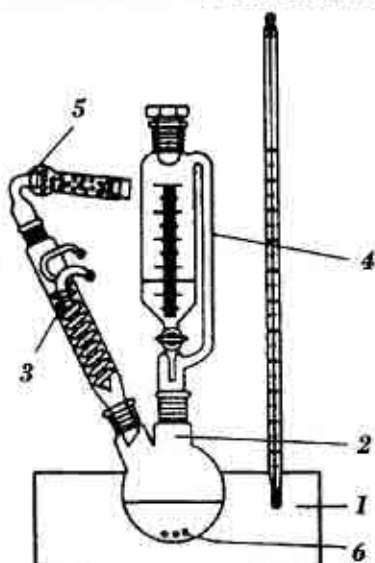


**Fig. 18. Balon unit cu un refrigerent ascendent:**

1 – încălzitor cu termometru; 2 – balon cu fundul rotund; 3 – refrigerent ascendent; 4 – tub de absorbție; 5 – fierbătoare.

### Balon cu două gâturi asamblat cu pâlnie de picurare

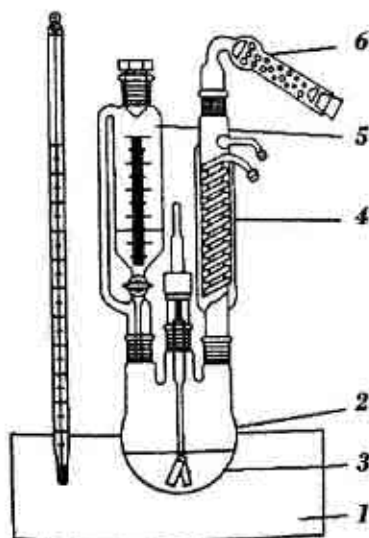
Instalația este utilizată în sinteza organică prin fierbere cu reflux, fără accesul umezelii dotată cu refrigerent și picurătoare.



**Fig. 19. Balon cu două gâturi asamblat cu pâlnie de picurare:**

1 – încălzitor cu termometru; 2 – balon cu două gâturi; 3 – refrigerent ascendent; 4 – picurătoare; 5 – fierbătoare.

## Balon cu trei gâturi asamblat cu pâlnie de picurare, agitator și refrigerent

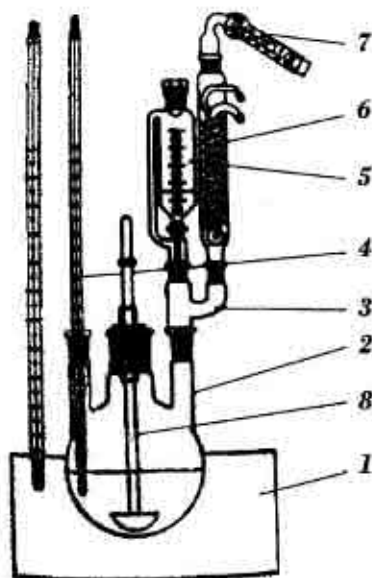


**Fig. 20. Balon cu trei gâturi asamblat cu pâlnie de picurare, agitator și refrigerent:** 1 – încălzitor cu termometru; 2 – balon cu trei gâturi; 3 – agitator; 4 – refrigerent ascendent; 5 – pâlnie de picurare; 6 – tub de absorbție.

Această instalație este utilizată în sintezele organice cu încălzire la reflux, care necesită agitarea amestecului și adăugarea reagentului în același timp.

## Balon cu trei gâturi asamblat cu refrigerent, pâlnie, agitator și termometru

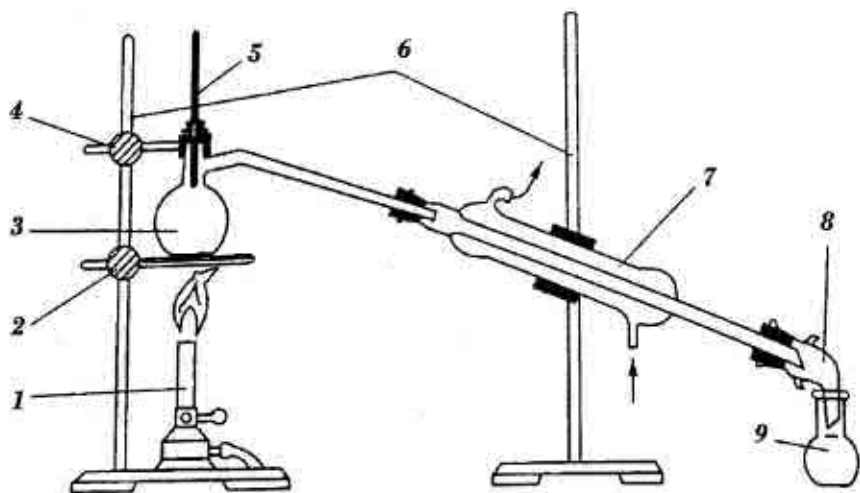
Instalația este utilizată pentru realizarea sintezelor organice, în care reagentul lichid se adaugă la amestecul reactant, menținând constant o anumită temperatură. Este posibilă încălzirea cu refrigerent ascendent fără accesul umezelii din aer.



**Fig. 21. Balon cu trei gâturi asamblat cu refrigerent, pâlnie, agitator și termometru:** 1 – încălzitor cu termometru; 2 – balon cu trei gâturi; 3 – ajutor cu două gâturi; 4 – termometru; 5 – pâlnie de picurare; 6 – refrigerent ascendent; 7 – tub de absorbție.

### Instalație pentru distilare simplă

Instalația pentru distilare simplă la presiune atmosferică este alcătuită din balon de distilare, termometru, refrigerent, alonjă și recipient de colectare. Este recomandată instalația alcătuită prin conexiuni șlifate.



**Fig. 22. Instalație de distilare simplă:**

1 – încălzitor de gaz; 2,4 – conexiuni; 3 – balon de distilare Wurtz; 5 – termometru; 6 – stative; 7 – refrigerent Liebich; 8 – alonjă; 9 – recipient de colectare.

### Modul de lucru

1. Balonul de distilat se umple cel mai mult  $\frac{2}{3}$  din volumul său cu lichidul ce trebuie distilat.

2. Pentru a se asigura o fierbere liniștită și a se evita supraîncălzirea, se introduc câteva bucățele de porțelan poros în balon.

3. În gura balonului Wurtz se montează un termometru al cărui rezervor de mercur trebuie să fie situat cu 0,5 cm mai jos decât nivelul tubului lateral al balonului.

4. Pentru lichidele cu temperatura de fierbere peste 140–150°C se va folosi un refrigerent de aer.

5. În cazul lichidelor volatile se va folosi un refrigerent cu suprafață mare de răcire cu viteză mare de circulație a apei de răcire.

6. În cazul distilării lichidelor inflamabile cu temperaturi de fierbere joase (alcool, eteri, benzen, acetonă etc.) încălzirea se face pe o baie de apă.



### III. SEPARAREA, PURIFICAREA, IDENTIFICAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE

#### 3.1. DETERMINAREA PUNCTULUI DE TOPIRE

Punctul de topire este o caracterizare importantă pentru substanțele solide și indică temperatura la care substanța trece din stare solidă în stare lichidă. Substanța pură se topește într-un interval mic de temperatură nu mai mare de 1 grad. Punctul de topire este considerat temperatura la care substanța în stare solidă se află în echilibru cu starea lichidă. Din alt punct de vedere, punctul de topire este valoarea temperaturii, la care presiunea vaporilor deasupra substanței solide este egală cu presiunea vaporilor deasupra lichidului.

Pentru determinarea punctului de topire se procedează în felul următor: se ia o cantitate mică de substanță care după uscare și fărâmițare fină se introduce într-un tub capilar de sticlă, având diametru de 0,8–1,0 mm și o lungime de 7–8 mm, fiind sudat la un capăt. Pentru a nu influența exactitatea datelor tubul trebuie să fie perfect curat și uscat. Substanța se introduce în tub prin scufundarea tubului cu capătul deschis în substanță de câteva ori și se lovește ușor cu mâna la capătul deschis pentru ca substanța să cadă la fund și să se taseze până la o înălțime de 4–5 mm. Tubul capilar care conține substanța se fixează de rezervorul unui termometru cu ajutorul unui inel de cauciuc, astfel încât partea capilară cu substanță să fie în dreptul jumătății rezervorului termometrului. Tubul capilar împreună cu termometru se introduce într-o eprubetă prin interiorul unui dop perforat, având grijă să nu se atingă de pereții sau fundul eprubetei. Se introduce eprubeta într-un balon cu gâtul lung, umplut  $\frac{2}{3}$  din volum cu acid sulfuric concentrat, glicerină sau ulei de parafină. Balonul cu acid sulfuric se încălzește la flacăra unui bec de gaz, fie așezându-l pe o sită de azbest, fie direct, rotind becul de gaz în jurul balonului. La început, încălzirea se efectuează astfel încât temperatura să crească mai repede (4–6 grade pe minut). Cu 20–30° înainte de punctul de topire presupus se încălzește astfel, încât temperatura să crească cu

1–2° pe minut, iar la 5–6° înainte de punctul de topire încălzirea se face cu numai 0,5°C pe minut. Se notează temperatura în momentul când apare prima porțiune de lichid și, în continuare până când ultimele granule solide s-au topit, urmărindu-se cu ajutorul unei lupe comportarea substanței. Punctul de topire al substanțelor pure este temperatura la care acestea au început să se topească.

Punctul de topire al substanței se consideră temperatura la care întreaga masă de substanță se lichefiază brusc. În cazul substanțelor impure, topirea are loc pe un interval de câteva grade.

Punctul de topire mixt servește la identificarea unei substanțe obținute prin sinteză. Pentru a ne convinge că substanța obținută este identică cu cea cunoscută se determină punctul de topire mixt, făcându-se un amestec dintre substanța obținută prin sinteză și substanța cunoscută. În cazul în care amestecul se topește la aceeași temperatură ca fiecare component din amestec, cele două substanțe supuse analizei sunt identice. În cazul când se observă o diferență între punctele de topire, substanțele sunt diferite.

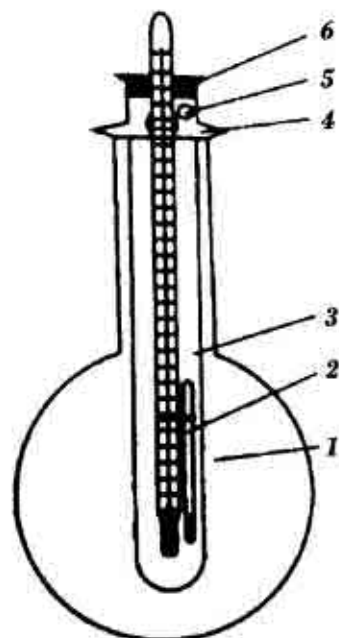


Fig. 23. Instalație pentru determinarea punctului de topire: 1 – balon cu fundul rotund; 2 – capilar cu substanță; 3 – eprubetă; 4 – orificiu; 5, 6 – dop cu termometru.

### 3.2. RECRISTALIZAREA

Prin cristalizare se înțelege procesul de separare a fazei solide la solidificarea substanțelor topite sau de separare a unei substanțe solide din soluție.

Recristalizarea unei substanțe este operația care urmărește purificarea substanțelor organice solide și constă în dizolvarea la cald într-un solvent potrivit, purificarea soluției prin filtrare și separarea din nou a substanței din soluție sub formă cristalină prin răcire. Dacă se repetă recristalizarea, substanța obținută are o puritate mare.

Metoda recristalizării prezintă un avantaj față de alte metode de purificare, deoarece se obțin substanțe pure, procesul se realizează ușor din punct de vedere tehnic, dar are dezavantajul că au loc pierderi mari de substanță care rămâne în soluția mamă.

În executarea recristalizării trebuie să ținem seama de relația dintre structura chimică a substanței și a solventului, de diferența de solubilitate a substanței la cald și la rece, cât și de punctul de topire al substanței în comparație cu punctul de fierbere al solventului.

Solventul utilizat nu trebuie să reacționeze cu substanța de purificat. Cei mai des solvenți folosiți pentru recristalizare sunt indicați în *tabelul 1*.

În calitate de solvent pentru recristalizarea sărurilor, acizilor, bazelor organice se poate folosi apa, cu condiția că acestea să fie greu solubile și să nu hidrolizeze.

Recristalizarea multor substanțe organice, inclusiv a bazelor organice și a sărurilor acizilor organici, se face din alcoolii. Acizii alifatici inferiori, cum sunt acidul acetic și formic, se folosesc la recristalizarea acizilor carboxilici greu solubili.

În recristalizarea substanțelor se deosebesc următoarele etape: apariția cristalelor, separarea germenilor de cristalizare din soluția suprasaturată și creșterea cristalelor. Apariția cristalelor este determinată de gradul de suprasaturare a soluției, care determină o creștere a vitezei de cristalizare. Forma și dimensiunile cristalelor obținute în urma procesului de cristalizare depind de viteza de răcire, cât și de diferența de temperatură dintre mediul de răcire și sistemul care se răcește. Randamentul cristalizării crește prin micșorarea temperaturii, prin mărirea suprafeței de cristalizare, prin agitarea soluției, prin frecarea pereților vasului cu bagheta.

## Solvenți pentru recristalizare

Numirea	Formula	t° fierb.C	t top. °C
Acetonă	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	56,1	- 95
Benzen	$\text{C}_6\text{H}_6$	80,2	5,5
Apă	$\text{H}_2\text{O}$	100	0
Dimetilformamidă	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	153	- 61
Eter dietilic	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O- C}_2\text{H}_5$	34,6	-116
Nitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	210,9	5,7
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110,8	- 95
Cloroform	$\text{CHCl}_3$	61,3	- 63
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,3	-114
Etilacetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	77,2	- 84

## Modul de lucru

Solvenții utilizați trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să dizolve cât mai puțină substanță la rece și cât mai multă la cald, deci solubilitatea substanței să varieze mult cu temperatura, să dizolve cât mai bine impuritățile la rece, să conducă la cristale bine dezvoltate și lipsite de impurități; să nu reacționeze cu substanța de purificat, să fie ușor de manipulat, recuperabili etc.

Într-un balon se introduce substanța de recristalizat și se adaugă cantitatea necesară de solvent, astfel încât soluția să fie concentrată, dar nu saturată, la temperatura de fierbere a solventului.

Dacă soluția este saturată la fierbere, în momentul în care aceasta se răcește puțin în timpul filtrării, substanța cristalizează pe filtru și operația de filtrare devine mai dificilă.

Soluția saturată, fierbinte, folosită pentru recristalizare se obține prin două metode:

– se încălzește o cantitate de solvent până la fierbere și se adaugă substanța solidă în porții mici până când, prin agitare, o cantitate mică de substanță nu se mai dizolvă.

— cantitatea de substanță se introduce, în întregime, într-un recipient și se adaugă treptat solvent fierbinte până la dizolvare completă.

Înainte de a începe încălzirea soluției se adaugă și puțin porțelan poros care împiedică supraîncălzirea. După ce s-au dizolvat complet, se lasă să se răcească, iar în cazul când substanțele conțin impurități se adaugă în balon puțin cărbune activat, care are rolul de a îndepărta aceste impurități.

Soluția cât mai fierbinte se trece prin filtru, după ce hârtia de filtru a fost umectată și se filtrează.

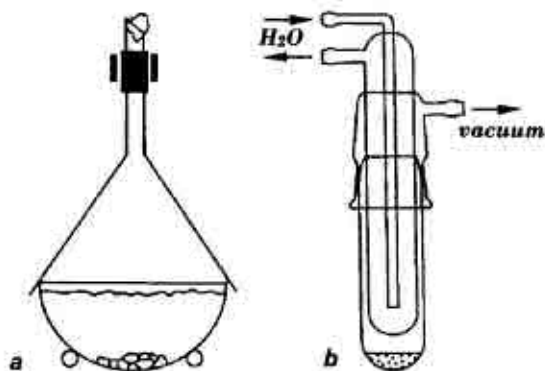
În cazul filtrării la presiunea normală dispozitivul de filtrare poate fi o pâlnie de sticlă prevăzută cu un filtru cutat (*fig. 4*), iar în cazul filtrării la vid, o pâlnie Buchner pusă în legătură cu un flacon conic de vid (flaconul Bunzen) (*fig. 6*).

În cazul în care în soluție au trecut urme de cărbune, soluția se reîncălzește și se repetă filtrarea. Pentru a se evita cristalizarea pe filtru prin răcire, în cazul soluțiilor prea concentrate, pâlnia se poate încălzi prin introducerea ei într-o etuvă sau prin trecerea unui solvent curat fierbinte prin pâlnie. Soluția filtrată limpede se răcește cu apă la robinet, cu gheață sau cu amestecuri răcitoare. Substanța depusă se filtrează la vid, se spală cu solvent curat și răcit, se tasează bine pe filtru și apoi se pune la uscat. Dacă după răcirea soluției cristalele întârzie să apară, se pot adăuga câteva cristale din substanța respectivă, care are rolul de a crea în lichid, în mod artificial, centre de cristalizare.

După uscarea substanței obținute, care se poate face în aer, în exicator, în vid sau la temperaturi ridicate, se determină punctul de topire. Recristalizarea unei substanțe se poate repeta până când în urma a două recristalizări succesive punctul de topire se menține constant.

### 3.3. SUBLIMAREA

Sublimarea este un fenomen prin care o substanță cristalină se transformă direct în vapori urmat de condensarea vaporilor și trecerea lor din nou în stare solidă venind în contact cu o suprafață răcită.



**Fig. 24. Instalații pentru sublimare: a – la presiune atmosferică; b – în vid.**

Temperatura la care presiunea vaporilor deasupra substanței solide este egală cu presiunea exterioară se numește temperatura de sublimare.

Pentru purificarea prin sublimare a substanțelor greu volatile sau a celor care se descompun odată cu ridicarea temperaturii, se aplică metoda sublimării în vid, care este mult mai rapidă datorită scăderii presiunii de vapori care ușurează difuziunea vaporilor de substanțe din spațiul de sublimare în spațiul de condensare.

Printre substanțele care se purifică prin sublimare menționăm acidul benzoic, naftalina, anhidrida ftalică, ftalimida.

### Modul de lucru

Aparatura folosită în laborator pentru sublimare la presiune normală este foarte simplă, fiind alcătuită dintr-o sticlă de ceas, pe care se pune substanța de sublimat și o altă sticlă de ceas sau pâlnie de sticlă așezată deasupra substanței pe o hârtie de filtru perforată care are rolul de a lăsa să treacă vaporii de substanță și de a reține substanța cristalină sublimată care cade de pe pereții reci ai pâlniei.

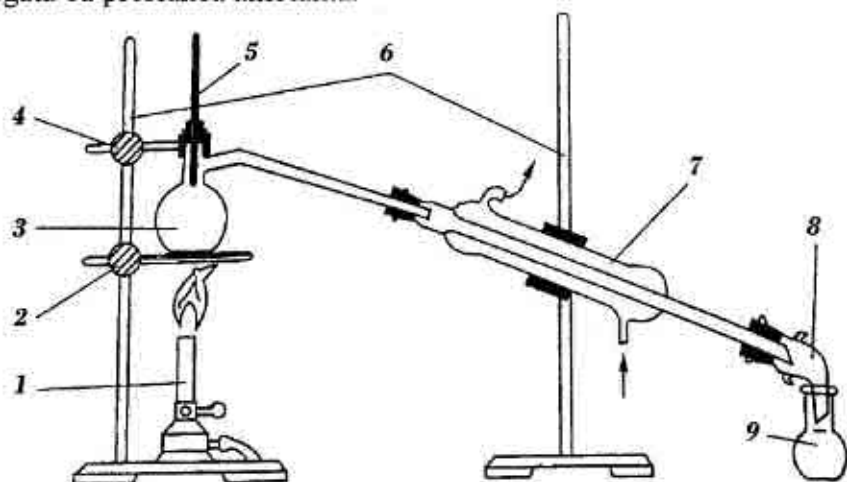
O altă instalație de sublimat este formată dintr-un pahar sau un balon cu fundul plat, condensarea făcându-se cu ajutorul unui balon Wurtz răcit cu apă.

Sublimarea se execută în felul următor: se încălzește partea inferioară a instalației unde se găsește substanța de sublimat și, prin răcirea la partea superioară pe pereții vasului, se condensează vaporii cu formarea de cristale, care se culeg periodic.

### 3.4. DISTILAREA SIMPLĂ

Distilarea simplă este operația de separare a componentelor unui amestec de mai multe lichide ce se realizează printr-o singură evaporare urmată de condensare.

Distilarea simplă este utilizată în practica chimiei organice pentru separarea amestecurilor, cu scopul de a le purifica sau pentru a separa un solvent dintr-o soluție cu o substanță nevolatilă. În urma evaporării se stabilește un echilibru între lichid și vapori, prin urmare și o anumită presiune de vapori. Mărimea presiunii de vapori depinde de temperatură și natura lichidului. Temperatura de fierbere a unui lichid este acea temperatură, la care presiunea sa de vapori este egală cu presiunea ambiantă.



**Fig. 25. Instalație pentru distilare simplă:**

1 – bec de gaz Bunzen; 2 – inel cu placă de azbest; 3 – balon de distilare Wurts; 4 – bornă de fixare; 5 – termometru; 6 – stative; 7 – refrigerent Liebig; 8 – alonjă; 9 – recipient de colectare.

Temperatura de fierbere depinde considerabil de presiune, iar impuritățile influențează asupra ei în mod diferit, de aceea această caracterizare mai puțin este utilizată pentru identificarea lichidelor decât temperatura de topire pentru substanțele solide. Pentru ca distilarea simplă să poată fi aplicată cu succes, în cazul amestecurilor de lichide este necesar ca diferența dintre punctele de fierbere să fie de cel puțin 80°C. La diferențe mici, fiecare din componentele de distilare este impurificat cu urme din celălalt component.

Aparatura utilizată în cazul distilării simple se compune din următoarele părți: balonul Wurtz; refrigerentul Liebich; alonje; recipientul de colectare; termometru.

Balonul Wurtz este un balon cu fundul rotund prevăzut cu un tub lateral în scopul evacuării vaporilor rezultanți prin fierberea lichidului. Pentru stabilirea temperaturii la care are loc distilarea, în gura balonului se montează cu ajutorul unui dop de plută sau cauciuc un termometru al cărui rezervor cu mercur trebuie să fie situat cu 0,5 cm mai jos decât nivelul tubului lateral al balonului.

Sistemul de răcire folosit pentru condensarea vaporilor poate fi, în funcție de temperatura vaporilor, refrigerent de aer pentru lichide cu temperatura de fierbere peste 130–140°C sau un refrigerent Liebich pentru lichide cu punct de fierbere până la 130°C.

Recipientul de colectare a distilatului poate fi un balon cu fundul plat, în cazul lichidelor nevolatile și neinflamabile, sau un flacon legat etanș de refrigerent prin intermediul unei alonje simple, în cazul lichidelor volatile și inflamabile.

În cazul lichidelor puternic volatile sau inflamabile, recipientul de colectare trebuie situat într-o baie cu gheață.

Cu ajutorul clemelor și muftelor se realizează instalația prezentată în desen, apoi se scoate dopul cu un termometru și balonul de distilat se umple cel mult  $\frac{2}{3}$  din volumul său cu lichidul ce trebuie distilat. Pentru a se asigura o fierbere liniștită și a se evita supraîncălzirea, se introduc câteva bucățele de porțelan poros în balon. Se fixează la loc un termometru prin dopul respectiv și se începe încălzirea balonului pe sita de azbest, baie de apă sau de nisip, în funcție de natura



lichidului. Când temperatura citită la termometru rămâne constantă, se colectează distilatul pur. În cazul în care în timpul distilării se observă o creștere continuă a temperaturii de fierbere, înseamnă că produsul de distilare este un amestec de substanțe. În cazul lichidelor cu punct de fierbere ridicat, peste 200°C, este recomandabil să se izoleze cu azbest balonul și gâtul balonului până în dreptul tubului lateral, pentru ca lichidul să nu se condenseze pe pereții balonului răcit de aerul atmosferic și să curgă înapoi în balon, îngreunând astfel distilarea. În cazul lichidelor volatile se va asigura o bună răcire, a refrigerentului, folosind un refrigerent cu suprafața mare de răcire cu viteză mare de circulație a apei de răcire. În cazul distilării lichidelor inflamabile, cu temperaturi de fierbere joase (alcooli, eteri, esteri, benzen, acetonă,...) încălzirea se face pe o baie de apă.

Este important de menționat că balonul de distilat nu se încălzește până la uscat. Distilarea se oprește în momentul când temperatura de fierbere s-a majorat cu 2–3 grade comparativ cu cea a fracției de bază. După terminarea distilării se determină volumul și masa distilatului pur.

### 3.5. DISTILAREA ÎN VID

Distilarea simplă nu poate fi utilizată pentru substanțele organice care se descompun până a atinge temperatura de fierbere la presiune atmosferică. Unele substanțe au temperaturi de fierbere foarte ridicate, fapt ce provoacă dificultăți la distilare. În asemenea cazuri se aplică distilarea simplă în vid. Se știe că la presiuni scăzute temperatura de fierbere a lichidului se micșorează. De regulă, dacă presiunea scade în jumătate, atunci temperatura de fierbere se micșorează cu 15°C. De exemplu, dacă lichidul are temperatura de fierbere 200°C la 760 mm col. mer., atunci la 100 mm col. mer. temperatura de fierbere este de 135°C, iar la 150 mm – 100°C.

Pentru stabilirea temperaturii de fierbere la o anumită presiune sunt utilizate nomogramele, care permit determinarea temperaturii de fierbere la presiunea dată.

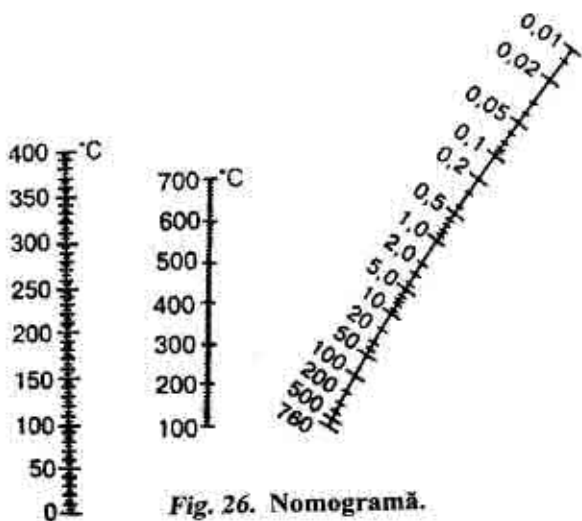


Fig. 26. Nomogramă.

Aparatura utilizată pentru distilarea în vid se compune din aceleași părți principale ca și la distilarea simplă, însă este necesară ajustarea unui utilaj adăugător.

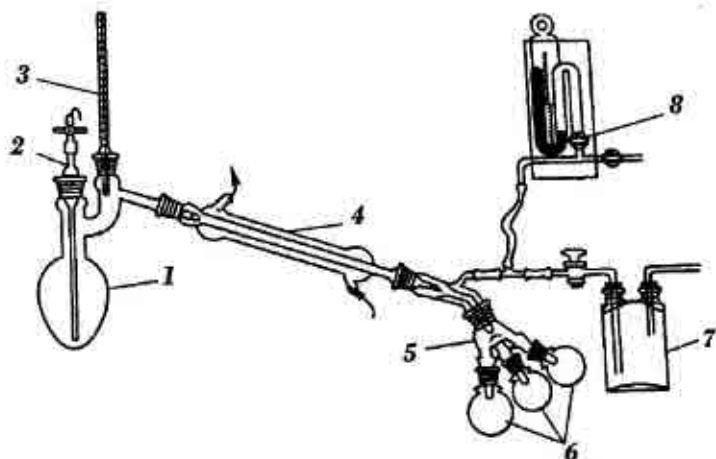


Fig. 27. Instalație pentru distilare în vid:

1 – balon pentru distilare Klaisen; 2 – capilar; 3 – termometru; 4 – refrigerent; 5 – alonjă furcată; 6 – recipiente de colectare; 7 – vas de siguranță; 8 – manometru.

Fierberea normală este asigurată de capilarul 2, care comunică cu mediul exterior. Când presiunea în sistem scade prin acest capilar, în lichid pătrund bule mici de aer, care, barbotând lichidul, asigură o fierbere liniștită.

Balonul de distilat este un balon Claizen ajustat cu un termometru și capilar, care se unește cu refrigerentul Liebich. Aparatul și manometrul se conectează la trompa de apă prin intermediul unui vas de siguranță, pentru a evita aspirarea apei în instalație.

Succesul distilării în vid este determinat de construcția instalației utilizate pentru acest scop. Este important ca gradul de rarefiere indicat de manometru să fie același în toate părțile instalației, mai ales în balonul de distilat. Închizând robinetul manometrului, în instalație se creează vid. Dacă instalația este montată corect, prin capilar pătrunde aer, care sub formă de bule mici barbotează lichidul, iar în sistem se creează vid. Numai după ce în sistem s-a stabilit presiunea necesară se poate începe încălzirea balonului pe o baie corespunzătoare. Pe tot parcursul distilării se ține sub supraveghere temperatura și presiunea în sistem. La sfârșitul distilării mai întâi se înlătură sursa de încălzire, apoi încet se deschide robinetul și se echilibrează presiunea din sistem cu cea ambientantă. Terminând distilarea, se determină volumul și masa distilatului pur.

Un aparat des folosit pentru distilare în vid este rotovaporizatorul.

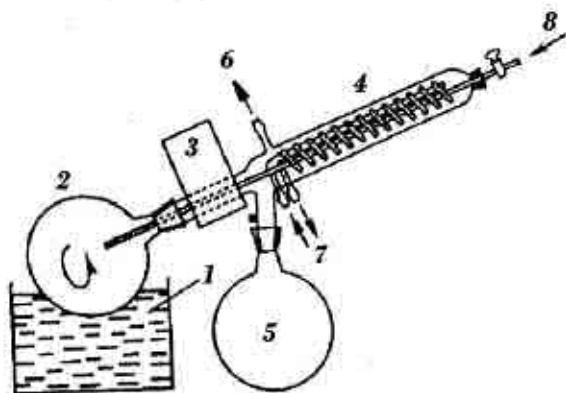


Fig. 28. Rotovaporizator.

Amestecul de lichide ce urmează a fi separat se introduce în balonul (2), încălzit cu o baie de apă. Cu ajutorul unui motor electric (3) balonul se rotește cu diferite viteze la alegere, asigurând o amestecare permanentă și o împrăștiere a amestecului pe pereții fierbinți ai balonului, deci o evaporare rapidă. Vaporii solventului sunt conduși printr-un sistem etanș în refrigerentul (4), de unde prin condensare sunt colectați în balonul de colectare (5). Prin intermediul tubului lateral (6) întreaga instalație este conectată la o sursă de vid. Cu ajutorul robinetului (8) se poate alimenta în permanență balonul (2) cu noi cantități de amestec, nefiind necesară întreruperea distilării.

În linii generale, cu ajutorul rotovaporizatorului se poate face fie o îndepărtare a solventului din balonul (2) depunând substanța solidă care apoi poate fi purificată, fie o recuperare în balonul (5) a unui solvent inflamabil sau toxic dintr-un amestec.

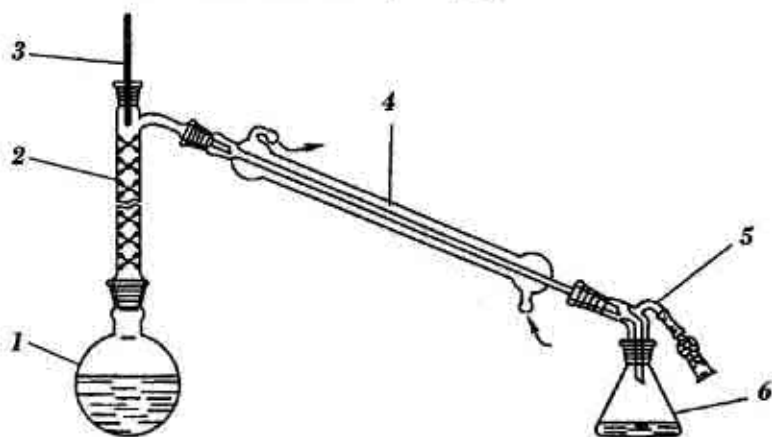
### 3.6. DISTILAREA FRAȚIONATĂ

O varietate a distilării simple este distilarea fracționată care se efectuează dintr-un balon ajustat cu un deflegmator sau o coloană de rectificare. În deflegmator are loc condensarea parțială a vaporilor și o parte din condensat curge împotriva curentului de vapori îmbogățind condensatul cu componentul mai volatil.

Distilarea fracționată este utilizată pentru a separa lichidele cu temperaturi de fierbere ce diferă mai puțin de 80°C. În asemenea cazuri distilarea simplă nu este eficientă.

Un amestec binar de lichide miscibile, analogic lichidului pur, începe a fierbe la temperatura când presiunea totală a vaporilor ambelor componente se egalează cu presiunea ambientă. De exemplu, amestecul echimolar de etanol și butanol fierbe aproximativ la 93°C sub presiunea atmosferică (etanolul pur fierbe la 78°C, butanolul – la 117°C). Însă primele porțiuni de distilat vor conține mai mult etanol decât a fost în amestecul inițial. Esența metodei de separare a lichidelor prin fracționare constă în faptul că vaporii deasupra amestecului sunt îmbogății cu componentul mai volatil. În deflegmator

vaporii parțial se condensează, condensatul conține o cantitate mai mare de componentul mai puțin volatil, iar vaporii sunt îmbogățiți cu componentul mai volatil. Condensatul vine în contact cu noi porțiuni de vaporii și în rezultat se condensează componentul cu temperatură de fierbere mai mare, iar în vaporii rămâne componentul mai volatil. Același proces decurge în coloanele de rectificare de diferite tipuri și este mai efectiv cu cât este mai mare suprafața de contact dintre condensat și vaporii. Eficacitatea coloanelor de rectificare depinde de lungimea lor și de specificul construcției, care asigură o suprafață de contact mai mare între condensat și vaporii.



**Fig. 29. Instalația pentru distilare fracționată:**

1 – balon de distilat; 2 – deflegmator; 3 – termometru; 4 – refrigerent; 5 – alonjă; 6 – recipient de colectare.

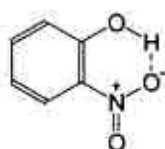
### Modul de lucru

Separarea a două sau mai multe componente dintr-un amestec se realizează prin distilare fracționată utilizând aparatul reprezentat în desen. Când toate detaliile aparatului au fost conectate corespunzător, se scoate termometru din deflegmator și printr-o pâlnie se introduce amestecul în balonul de distilat. Astfel se procedează de fiecare dată când este nevoie de introdus lichidul în balonul de distilat.

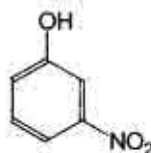
Pentru separarea a două componente în procesul distilării distilatul se împarte în câteva fracțiuni în funcție de temperaturile de fierbere. Apoi fiecare fracțiune se supune încă odată distilării fracționate. De obicei se culeg trei fracțiuni. Încălzirea balonului se reglează în așa fel ca distilatul să curgă în vasul de colectare cu o viteză de 30 – 40 picături pe minut.

### Antrenarea cu vapori de apă

Antrenarea cu vapori de apă este o operație folosită în practica chimiei organice pentru purificarea sau separarea substanțelor foarte puțin solubile în apă, a căror presiune de vapori, la temperatura de fierbere a amestecului cu apa, este suficient de mare. Posibilitatea antrenării unei substanțe cu vapori de apă depinde în multe cazuri de structura acestei substanțe. De exemplu, o-nitrofenolul, în care se pot forma legături de hidrogen intramoleculare, se antrenează ușor cu vapori de apă, m- și p-izomerii nitrofenolului nu se antrenează cu vapori de apă, în moleculele acestor substanțe nu se formează legături de hidrogen:



o - Nitrofenol



m - Nitrofenol

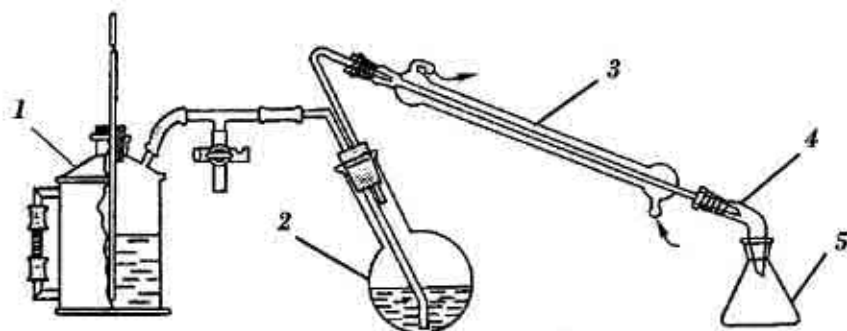
Această metodă are avantajul la separarea izomerilor când alte metode, cum sunt extracția sau distilarea, nu pot fi utilizate.

### Modul de lucru

Aparatura utilizată pentru efectuarea antrenării cu vapori de apă se compune din următoarele părți: generatorul de vapori de apă 1, care poate fi un balon cu fundul plat, prevăzut cu un tub lateral pentru evacuarea vaporilor, balon cu fundul rotund 2, în care se introduce substanța de antrenat, prevăzut cu un tub de sticlă lung prin care vin

vaporii de la generator și un alt tub de sticlă îndoit prin care vaporii de apă cu substanța antrenată trec prin refrigerent. Balonul se așează oblic, pentru a se micșora pericolul de împrăscare a amestecului, refrigerentul Liebich 3, (descendent) răcit cu apă, care condensează amestecul de vapori de apă și substanța ce se antrenează, alonjă 4 și vasul de colectare a distilatului 5.

La început se încălzește atât generatorul de vapori de apă, cât și balonul cu substanța de antrenat. După ce distilatul începe să treacă prin refrigerent, încălzirea balonului se stopează. Distilarea continuă până când distilatul nu mai curge sub formă de emulsie, semn că vaporii de apă vin curați și nu mai antrenează nimic. În cazul când substanța se separă sub formă de cristale în refrigerent prin oprirea apei de răcire, substanța se topește și curge în vasul de colectare, unde se solidifică în contact cu apa rece și se separă prin filtrare.



**Fig. 30. Instalația pentru antrenarea cu vapori de apă:**

1 – generatorul de vapori de apă; 2 – balon cu fundul rotund și gâtul lung;  
3 – refrigerentul Liebich; 4 – alonjă; 5 – vasul de colectare a distilatului.

### 3.7. EXTRAȚIA

Pentru purificarea substanțelor, precum și pentru separarea amestecurilor de substanțe adeseori este utilizată metoda de extracție. Această metodă are la bază proprietatea de solubilitate diferită a substanțelor în dizolvanți nemiscibili.

Extracție se numește procesul de transfer al substanței dintr-o fază, în care ea este puțin solubilă, în altă fază lichidă. Procesul periodic de extracție se efectuează în pâlnii de decantare prin agitarea conținutului, iar procesul neîntrerupt – în aparate speciale numite percolatoare.

În calitate de dizolvanți pentru extracție mai frecvent este folosit eterul, cloroformul, benzenul, alcoolul amilic ș.a.

Substanța se repartizează în ambele faze în raport cu solubilitatea ei în fiecare fază. Acest raport este constant pentru sistemul dat și este determinat de legea repartiției a lui Nernst:

$$\frac{C_A}{C_B} = K$$

$C_A$  și  $C_B$  reprezintă concentrațiile substanței în fazele A și B.  $K$  – este constanta de echilibru, numită coeficientul de repartiție și depinde de temperatură. Dacă substanța este cu mult mai solubilă în dizolvanțul de extracție decât în altă fază, atunci extracția merge ușor și în acest caz  $K$  diferă mult de unitate.

Pentru a efectua o extracție soluția inițială (de obicei apoasă) se introduce într-o pâlnie de decantare și se adaugă  $\frac{1}{3}$  din volumul de dizolvanț extractor. Pâlnia de decantare va fi umplută nu mai mult de  $\frac{2}{3}$  din volumul ei. Se astupă cu un dop și se agită prin semirotații în jurul axei orizontale, menținând cu atenție dopul și robinetul. În primele momente are loc ridicarea presiunii în interiorul pâlniei, de aceea este nevoie periodic de deschis robinetul în momentul când pâlnia va fi situată cu robinetul în sus. După ce a fost agitată 1–2 min pâlnia se prinde într-un stativ și se lasă până când fazele lichide se separă complet. Apoi se scoate dopul și, deschizând robinetul, faza de jos se scurge într-un vas.

Extracția cu eter se va efectua numai în încăperi speciale.

Scopul extracției este de a extrage cât mai complet substanța din soluția inițială. Extracția poate fi efectuată o singură dată folosind întreaga cantitate de dizolvanț sau poate fi repetată împărțind aceeași cantitate de dizolvanț în mai multe părți. În primul caz substanța va fi extrasă într-o cantitate determinată de coeficientul de repartiție și volumul dizolvanțului. Extracția repetată de mai multe ori este mai



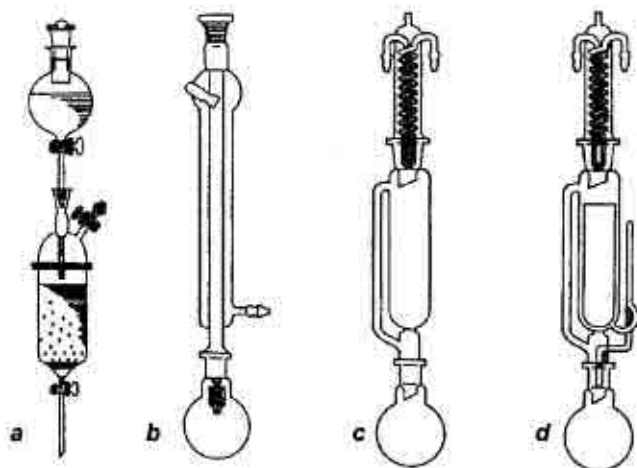
avantajoasă. De exemplu, dacă substanța B are solubilitatea în dizolvantul extractor de 500 ori mai mare decât în apă, atunci coeficientul de repartiție va fi egal cu 500:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{500}{1} = K$$

Deci, după extracție concentrația substanței în apă va fi  $1/500$ . În cazul când extracția se va efectua în mod repetat, de exemplu de trei ori cu același volum de dizolvant, concentrația substanței rămasă în apă va fi  $(1/500)^3$ . Iar dacă se va efectua extracția o singură dată cu un volum triplu de dizolvant, concentrația substanței rămasă în apă va fi numai:

$$\frac{1}{500} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{1500}$$

Deci, pentru a extrage mai complet substanța dintr-un amestec mai avantajoasă este extracția repetată de mai multe ori. În acest scop sunt utilizate instalații speciale pentru extracții (fig. 31).



**Fig. 31. Instalații pentru extracție:**

*a* – percolator; *b* – instalație pentru extracție în cantități mici; *c* – extractor cu flux curgător; *d* – extractor Soxhlet.

Mai eficace s-a dovedit a fi extracția cu ajutorul aparatului Soxhlet.

## IV. METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ A COMPUȘILOR ORGANICI

În ultimul timp, de rând cu metodele chimice, aplicarea metodelor fizice de studiere a compușilor organici a căpătat o importanță extrem de mare. Scopul acestor studii constă în determinarea structurii compușilor organici.

Metodele fizice permit studierea particularităților și detaliilor subtile de structură, ce nu pot fi clarificate prin metode chimice. Astfel de detalii sunt: distanța dintre centrele atomilor în molecule, unghiurile de valență, structura spațială etc. În sfârșit, metodele fizice au posibilitatea de a stabili natura legăturilor chimice.

Chimia organică contemporană folosește pe larg metode de analiză spectrală, care precaută interacțiunea substanței cu iradierea electromagnetică. Cele mai importante metode spectrale sunt: spectroscopia în infraroșu, spectroscopia ultravioletă, rezonanța magnetică nucleară (RMN). În aceste cazuri are loc absorbția moleculei unei cantități de energie – molecula trece dintr-o stare energetică în alta.

O importanță deosebită are spectroscopia de masă, folosită la demonstrarea structurii substanței prin scindarea moleculei în ioni și determinarea greutății moleculare.

### 4.1. SPECTROSCOPIA OPTICĂ

#### Noțiuni generale

Obiectul spectroscopiei îl constituie studiul interacțiunii substanței cu iradierea electromagnetică.

Energia de absorbție se exprimă prin formula:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

în care  $h$  este constanta lui Plank,  $c$  – viteza luminii în vid,  $\lambda$  – lungimile de undă.

Frecvența  $\nu$ , sau numărul de oscilații pe secundă, se definește prin ecuația:  $\nu = \frac{c}{\lambda}$

O altă mărime utilizată, numărul de undă,  $\nu'$ , se definește și se exprimă în  $\text{cm}^{-1}$ .

Atunci  $E = h \cdot c \cdot \nu'$ .

În spectroscopia ultravioletă se folosește drept unitate de măsură nonometrul (nm):  $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ , sau  $10^{-9} \text{ m}$ . Spectroscopia ultravioletă studiază regiunea de la 200 până la 400 nm, intervalul 400–1000 nm corespunde regiunii vizibile.

Pentru exprimarea intensității de absorbție în diferite porțiuni ale spectrului se folosesc curbele de absorbție. Pe axa absciselor se notează de obicei lungimile de undă (sau numerele de undă), iar pe axa ordonatelor – mărimile ce caracterizează absorbția. O astfel de mărime, de exemplu, în spectroscopia ultravioletă, este raportul procentual  $I/I_0$ , unde  $I_0$  și  $I$  reprezintă intensitatea luminii cu lungimile de undă dată înainte și după trecerea ei prin soluție. Deseori pe axa ordonatelor se notează valorile extincției  $E$  (sau  $\epsilon$ ), unde  $E = \lg I/I_0$ .

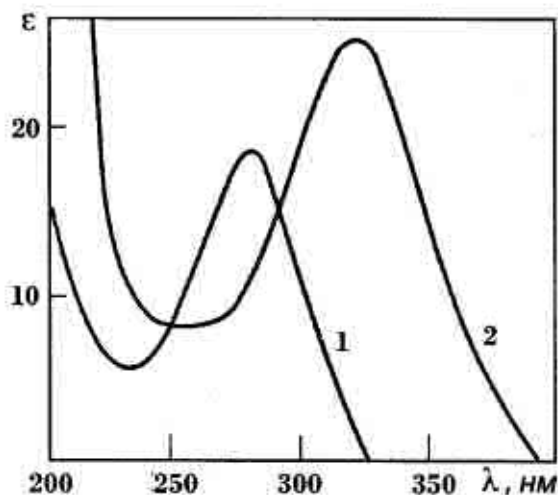


Fig. 32. Spectrul UV al metiletiletonei și vinilmethylcetonei.

Se mai folosește și densitatea optică  $D$ :

$$D = \lg I_0 / I.$$

Spectrele în infraroșu se exprimă în felul următor. Pe axa ordonatelor se notează absorbția în % ( $100 - I/I \times 100$ ), iar pe axa absciselor  $1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

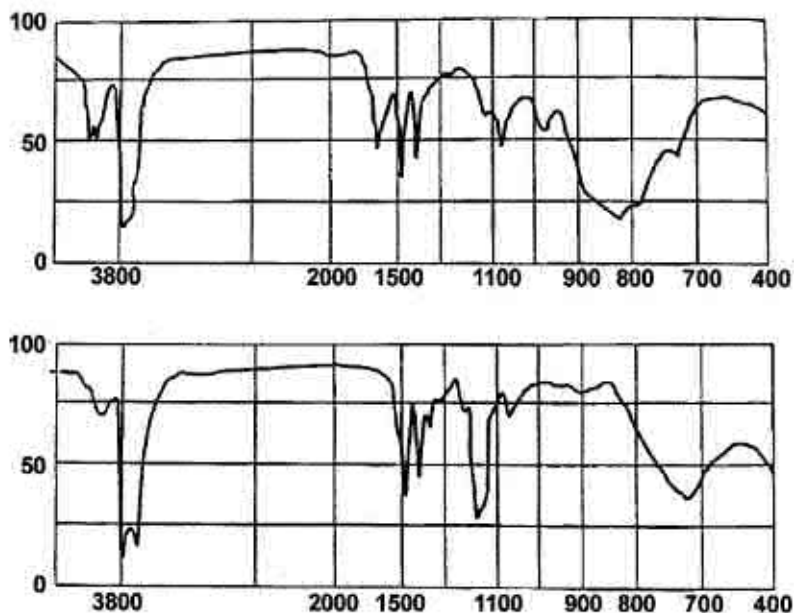


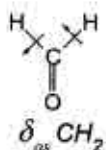
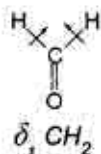
Fig. 33. Spectrul IR al sec-butilaminei și etilaminei.

#### 4.1.1. Spectroscopia în infraroșu

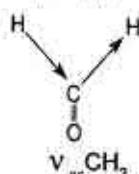
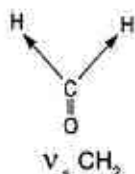
Spectroscopia în infraroșu caracterizează stările de vibrație și rotație a nucleelor atomilor și moleculelor. Așa spectre se mai numesc spectre vibratorii-rotatorii sau spectre moleculare.

În spectrele vibratorii-rotatorii se evidențiază vibrații de deformare, în urma cărora se schimbă  $\angle$  de valență. Ele pot fi simetrice ( $\delta_s$ ) și asimetrice ( $\delta_{as}$ ).

De exemplu:



În rezultatul vibrațiilor de valență (de alungire) se schimbă lungimile legăturilor. Așa vibrații se notează  $\nu$  și pot fi  $\nu_s$  și  $\nu_{as}$ :



Una din aplicațiile curente ale spectroscopiei în infraroșu este pentru stabilirea structurii identificarea substanțelor organice. Fiecare substanță posedă un spectru în infraroșu, caracteristic, deosebit de al oricărei alte substanțe, un fel de „amprentă digitală” a sa. Prin efectuarea spectrelor unui mare număr de substanțe s-a stabilit că fiecare tip de legături se manifestă prin una sau mai multe „frecvențe” (redate cu numere de undă în  $\text{cm}^{-1}$ ), ce nu sunt puțin influențate de celelalte legături din moleculă. Așa frecvențe se numesc caracteristice. La ele se referă, de exemplu, vibrațiile de valență,  $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\nu_{\text{O-H}}$ , vibrațiile de deformație  $\delta_{\text{C-H}}$ ,  $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\delta_{\text{NO}_2}$ ,  $\delta_{\text{COO}}$ ,  $\delta_{\text{CONH}_2}$ .

De menționat că aceste frecvențe se schimbă puțin la trecerea de la un compus la altul. Astfel de frecvențe sau fâșii în spectrul infraroșu se numesc caracteristice de absorbție. Fâșii caracteristice de absorbție dau toate legăturile la care participă atomul ușor de hidrogen (O-H, N-H, C-H ș.a.), precum și grupele care conțin legături duble (C=O, C=C ș.a.) (tabelul 2). Pe baza frecvențelor caracteristice din tabel, folosind spectrul infraroșu obținut al compusului organic, se identifică diferite grupări de atomi în moleculă și în felul acesta se stabilește structura lui. În acest scop spectrul infraroșu este rațional să se împartă convențional în patru domenii și să se analizeze fiecare dintre ele, începând cu domeniul cu frecvența înaltă:

1) domeniul de  $3700 - 2900 \text{ cm}^{-1}$  – pot apărea sub formă de fâșii oscilațiile de valență ale legăturilor dintre atomul de hidrogen și atomii de oxigen, azot, sulf și carbon; conține mai puține fâșii decât altele și este mai ușor de efectuat raportarea corectă;

2) domeniul de  $2500 - 1900 \text{ cm}^{-1}$  – de obicei se numește domeniul legăturilor triple din cauză că în el se manifestă fâșiile de absorbție ale unor astfel de grupe caracteristice, cum sunt  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ;





3) domeniul de  $1900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  – sunt caracteristice oscilațiile de valență ale legăturilor  $\text{C}=\text{C}$  din inelul aromatic,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$  și altor grupe, deci este domeniul legăturilor duble;

4) domeniul cu mai puțin de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  – este îndeosebi bogat în fâșii, majoritatea dintre care nu pot fi descifrate, deoarece sunt condiționate de oscilațiile scheletului carbonic al moleculei întregi. Spectrul de absorbție în acest domeniu constituie o caracteristică individuală a compusului, de aceea se numește domeniul „amprentelor digitale” și la identificarea compusului i se acordă o atenție deosebită.

În linii generale, spectroscopia în infraroșu se folosește în chimia organică pentru identificarea compuşilor și determinarea structurii lor, pentru studierea interacțiunii intra- și intermoleculare (legăturile de hidrogen), controlul cinetic al reacțiilor etc.

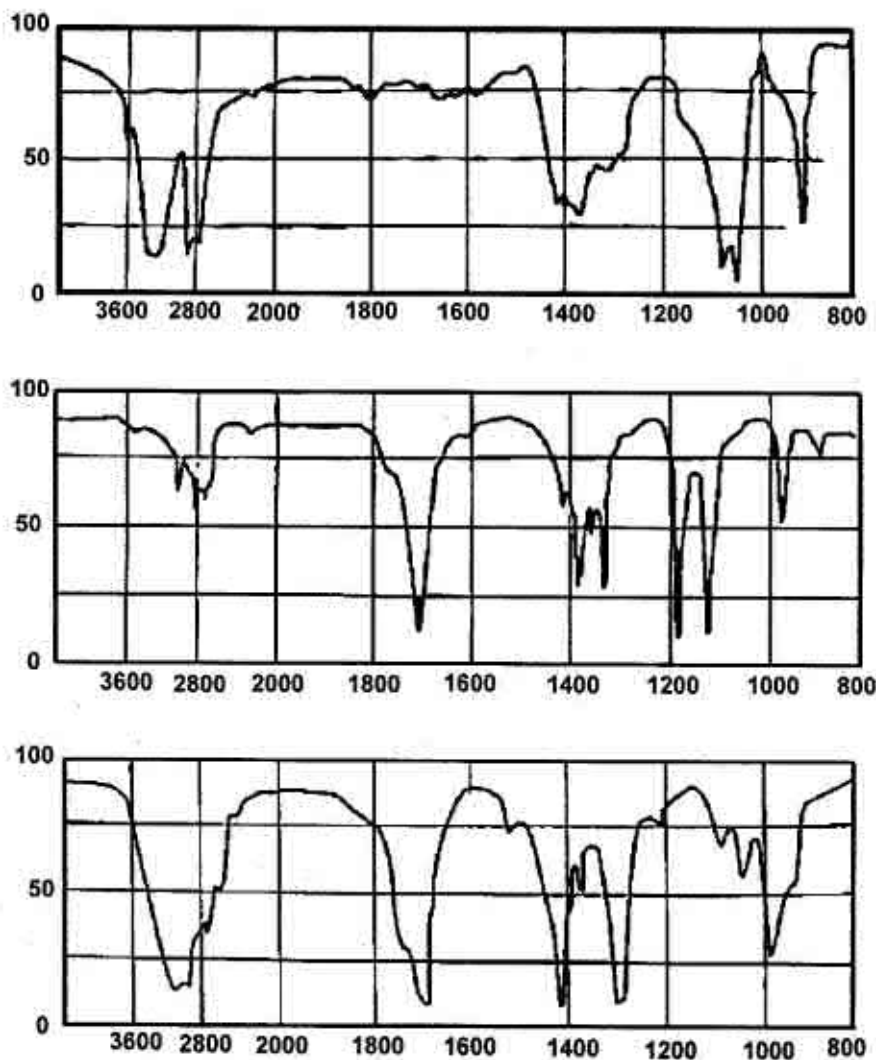
**Tabelul 2**

**Frecvențele caracteristice de absorbție ale unor legături  
în domeniul infraroșu**

Legătura	Compusul	Diapazonul frecvențelor v. $\text{cm}^{-1}$	Intensitatea fâșiei
	Alcani	2960 – 2850	Puternică, medie
	Alchene	3100 – 3010	Medie
	Alchine	3300	Puternică
	Arene	3100 – 3000	Variabilă

$\text{—O—H}$ (neasociat)	Alcooli, fenoli	3700 – 3600	Medie
$\text{—S—H}$	Tialcooli, tiofenoli	2600 – 2550	Slabă
$\text{>N—H}$ (neasociat)	Amine primare și secundare	3550 – 3350	Medie
$\left. \begin{array}{l} \text{—C—OH} \\   \\ \text{C—OH} \end{array} \right\}$	Alcooli, fenoli	1200 – 1000	Puternică
$\text{>C=O}$	Aldehyde alifatic Cetone alifatic Acizi alifatici	1740 – 1720 1725 – 1705	— ” — — ” —
$\left[ \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{—C—} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array} \right]^-$	Săruri ale acizilor carboxilici	1725 – 1700 1600 – 1590 1400	— ” — Puternică Slabă
$\text{>C=C<}$	Alchene, compuși aromatici	1600 – 1500	Medie
$\text{—C=C—}$	Alchine	2250 – 2150	Slabă
$\text{—C}\equiv\text{N}$	Nitrili	2250 – 2200	— ” —

*Exemplu:* Determinați, care spectru corespunde etanolului, acetaldehidei și acidului acetic.



**Fig. 34.** Spectrele IR ale etanolului acetaldehidei și acidului acetic.



#### 4.1.2. Spectroscopia în ultraviolet

Spectroscopia în ultraviolet se mai numește spectroscopie electronică.

În practica chimiei organice spectroscopia ultravioletă este utilizată pentru:

1. identificarea compușilor organici;
2. stabilirea structurii substanțelor organice și gradul de purificare;
3. analiza calitativă și cantitativă a amestecurilor;
4. cercetări cinetice și determinarea unor constante (constante de disociere a acizilor și bazelor, masa molară ș.a.).

Spectrele ultraviolete iau naștere datorită deplasărilor electronice în molecule.

Se excită ușor sub acțiunea luminii ultraviolete electronii  $\pi$  și ai perechilor neparticipante. Se cunosc următoarele excitări:

1)  $n \rightarrow \pi^*$ : trecerea unui electron al perechii neparticipante pe orbital nestabil;



2)  $\pi \rightarrow \pi^*$ : trecerea electronului  $\pi$  pe orbitala nestabilă;

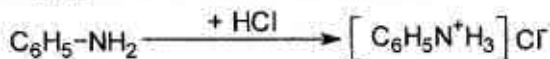


Maximele de absorbție în spectrele ultraviolete prezintă niște benzi late. Grupele de atomi, care condiționează absorbția selectivă a luminii, se numesc cromofori.

Exemple de cromofori:  $> \text{C}=\text{C} <$ ,  $> \text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}- \dots$

Maxima fiecărui cromofor depinde de structura moleculei. Așa, grupele alchil învecinate schimbă poziția benzilor de absorbție în direcția măririi lungimilor de undă. Această deplasare se numește batocromă. Ea este caracteristică pentru sistemele conjugate, aromatice și heterociclice.

Este posibilă și deplasarea benzilor în direcția frecvențelor mici. Această deplasare se numește hipsocromă. Ea are loc la micșorarea gradului de conjugare în sistemele aromatice:



Au fost stabilite câteva reguli empirice a dependenței spectrelor electronice de structura moleculei:

1) fiecare grupă alchil, legată cu legătura dublă, condiționează o deplasare batocromă de 5 nm;

2) introducerea în moleculă a unei legături duble condiționează deplasarea batocromă de cca 30 nm.

De exemplu, butadiena absoarbe la 217 nm, heptatriena la 265 nm, iar carotina ( $11 > C=C <$ ) – la 11 nm.

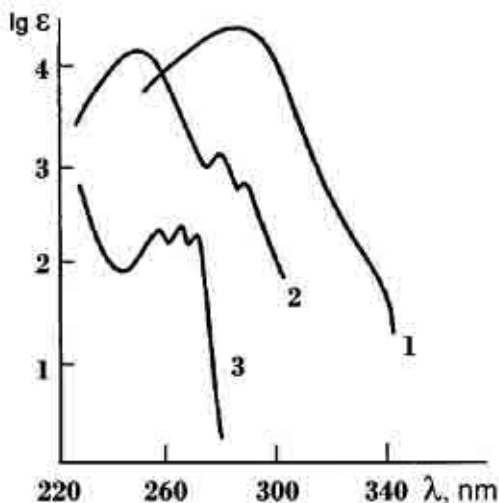


Fig. 35. Spectrele în UV ale alilbenzenului, anilinei și sării anilinei.

#### 4.2. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ (RMN)

Nu numai electronii, dar și nucleele multor atomi se comportă ca mici magneți permanenți. Momentele lor magnetice sunt însă de cca.  $10^3$  mai mici decât momentele electronilor. Nucleele atomice care sunt compuse dintr-un număr par de protoni și neutroni au spinul magnetic nuclear  $I=0$  și, deci, nu au moment magnetic ( $^{12}_C$ ,  $^{16}_O$ , și  $^{32}_S$ ). Numai acele nuclee au moment magnetic, care conțin un număr impar de protoni, de neutroni sau de ambele aceste particule ( $^1_1H$ ,  $^{19}_9F$  –  $^{31}_{15}P$ ).

Dacă protonul nimereste într-un câmp magnetic, vectorul momentului magnetic se poate orienta în diferite moduri – paralel cu direcția câmpului magnetic aplicat și perpendicular. Prima orientare este energetic mai convenabilă. Pentru a se orienta perpendicular câmpului magnetic aplicat, nucleul hidrogenului trebuie să fie excitat

de la orientarea de energie joasă la orientarea de energie înaltă. Prin acesta se induce în bobina de recepție un semnal, care este detectat, amplificat și înregistrat.

Spectrele de RMN ne informează despre câmpurile magnetice locale, ce înconjoară un anumit nucleu magnetic.

Metoda spectrelor RMN a devenit de o importanță primordială pentru cercetarea chimică. Fiecare substanță are un spectru RMN caracteristic, care poate servi pentru identificarea substanței, determinarea structurii, efectuarea unor analize calitative și cantitative.

Spectrometrul de RMN constă dintr-un magnet puternic, fiolă cu substanță, sursa de undă radio și dispozitivul de înregistrare.

Spectrometrele se confecționează cu frecvențele de 60, 100 și 200 megaherți ( $\lambda = 5, 3$  și  $1,5$  m). Câmpul magnetic aplicat are o intensitate de 10 000 erstezi.

Spectrele RMN se determină folosind un standard intern de tetrametilsilan ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ). La măsurări se utilizează cu partea de masă a substanței de 5–15% în solvenți aprotonici ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ).

Analiza spectrelor RMN se efectuează în două direcții:

- 1) deplasări chimice;
- 2) interacțiuni de cuplare a spinilor nucleari.

### Deplasări chimice

S-a stabilit că câmpul magnetic din jurul protonilor moleculei diferă de câmpul magnetic  $H_0$  aplicat. În legătură cu aceasta s-a introdus noțiunea de deplasare chimică, care se definește drept o diferență a câmpurilor magnetice a protonilor cu înconjurare diferită ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ). Deplasarea chimică a  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  se consideră egală cu 0. În practică deplasarea chimică se notează prin  $\delta$  (fără dimensiuni).

Deoarece diferite spectrometre au diferite frecvențe de lucru, mărimile  $\delta$  tot sunt diferite. Pentru a evita aceasta deplasările chimice se măsoară în părți de milion (P.M.). De exemplu, dacă deplasarea chimică a protonului din grupa  $\text{CH}_3$  este de 150 herți, iar frecvența de lucru a aparatului 100 megaherți, atunci în mărime relativă deplasarea chimică va fi egală cu:

$$\frac{150 \text{ Herți}}{100 \text{ megaherți}} = \frac{150}{100000000} = 1,5 \text{ p. m.}$$

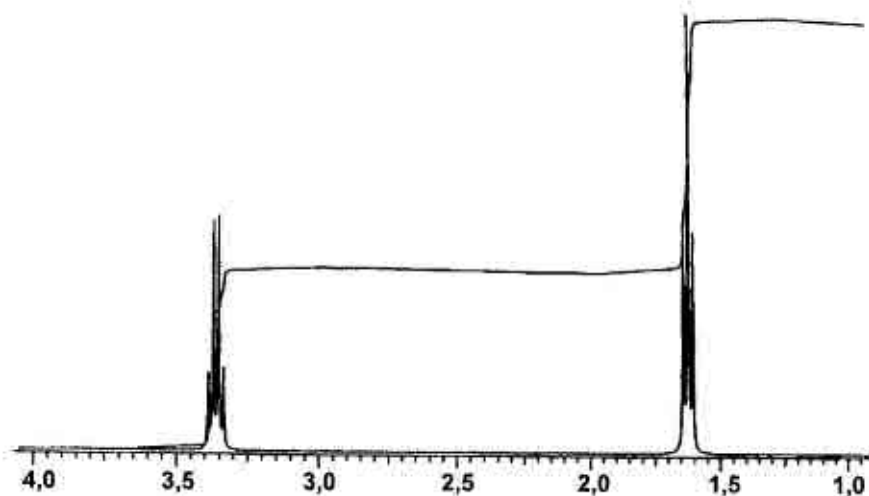
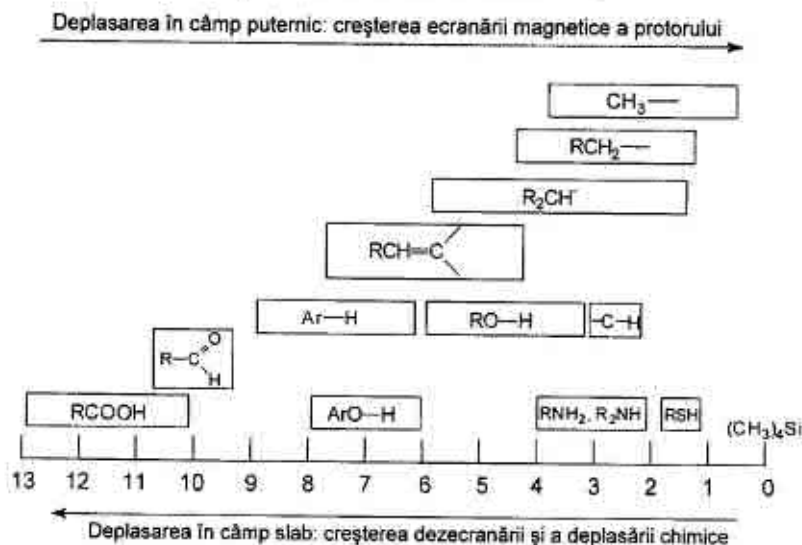


Fig. 36. Spectrul RMN al bromurii de etil.

În spectrul protonic al bromurii de etil protonii grupelor metilică și metilenică ca urmare a mediului înconjurător diferit au semnale de rezonanță deferite, observate la diferite tensiuni ale câmpului. Compararea intensităților semnalelor, determinate după înălțimea curbei integrale, permite de a determina raportul numărului de protoni echivalenți în anumite grupări. În felul acesta după mărimea deplasărilor chimice și intensității sumare a semnalelor de rezonanță se pot face concluziile primare despre structura compusului cercetat.

Valorile abaterilor chimice ale protonilor în diferiți compuși sunt reprezentate schematic în *fig. 37*. Valoarea abaterilor chimice ale protonilor depinde, de regulă, de electronegativitatea atomilor și grupelor vecine. Substituenții acceptori de electroni micșorează densitatea electronică în jurul protonului dat (îl deecranează) și abat semnalul într-un câmp mai slab în comparație cu protonii TMS. Substituenții donori de electroni acționează în mod opus. S-ar părea că cu cât mai acid este protonul, cu atât mai mare este abaterea chimică. Însă protonii în unii compuși, de exemplu în benzen, dau semnal într-un câmp mai slab decât s-ar putea aștepta, pornind de la electronegativitatea ato-

mului de carbon cu hibridizarea  $sp^2$ . O deecranare atât de puternică se exprimă prin apariția „curentului inelar” pe contul circulației electronilor din inelul benzenic sub influența câmpului magnetic extern. Curentul inelar induce câmpul magnetic, care coincide cu direcția câmpului magnetic extern în zona aflării protonilor și îi deecranează. Valorile abaterilor chimice ale protonilor aromatici se folosesc în calitate de criterii experimentale ale aromaticității.



**Fig. 37. Deplasările chimice medii ale protonilor de diferite tipuri.**

Structura fină este datorită faptului că spinul unui magnet nuclear, dintr-o anumită poziție a moleculei, poate cupla cu spinii magnetelor nucleare din alte poziții. Numărul de benzi înguste, sau gradul de scindare, depinde de numărul protonilor în grupa de atomi învecinată.

În linii generale, dacă observăm structura fină a semnalului protonilor din  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , și  $\text{CH}$ , iar la atomii de carboni învecinați se află  $n$  protoni echivalenți, atunci scindarea semnalelor acestor protoni are loc în  $n + 1$  benzi înguste.

În exemplu de mai sus: a) pentru grupa  $\text{CH}_2$   $n + 1 = 3 + 1 = 4$   
 b) pentru grupa  $\text{CH}_3$   $n + 1 = 2 + 1 = 3$

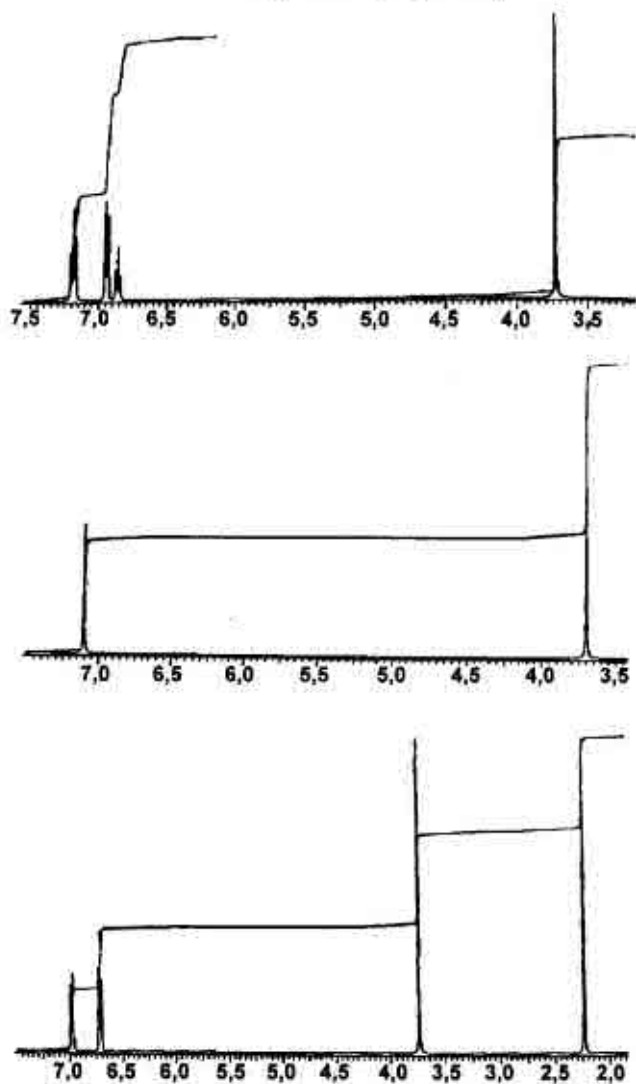


Fig. 37 a. Spectrele RMN ale aldehidei butirice, izobutirice și 2-pentanonei.

În așa fel semnalele pot scinda în singlete, dublete, triplete, cva-drupele, pentete, sextete etc.

Distanțele dintre maximele semnalelor structurii fine sunt o măsură pentru constanta de cuplare spin – spin – I, care este independentă de câmpul aplicat. Cunoașterea acestei constante este de mare utilitate în lucrări pentru determinarea structurii.

*Exemplu:* Determinați, care din spectrele prezentate mai jos corespund aldehidei butirice, aldehidei izobutirice și 2-pentanonei (fig. 37 a).

### 4.3. CROMATOGRAFIA

Cromatografia este o metodă fizică de separare a componentelor, ce se distribuie între două faze, dintre care una este imobilă având o suprafață mare de contact, iar alta mobilă, care se filtrează prin stratul imobil.

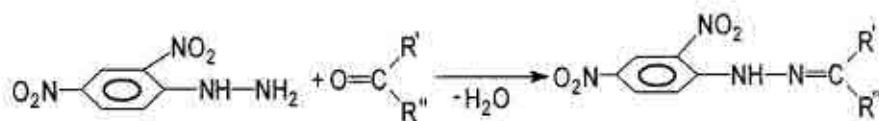
Efectul de separare se obține datorită diferenței dintre viteza componentului respectiv și viteza liniară a fazei mobile prin faza imobilă. Faza mobilă se mai numește eluant, iar eluantul împreună cu componentul respectiv după trecerea prin faza imobilă – eluat.

Bazele fizico-chimice ale cromatografiei se studiază în cursul de chimie analitică și fizicală. În cursul chimiei organice se studiază numai metodele de aplicare a cromatografiei specifice pentru substanțele organice.

Cele mai răspândite tipuri de cromatografie sunt:

- cromatografia în coloană;
- cromatografia în straturi fine.

În practica chimiei organice deseori se folosește metoda derivatizării substanțelor organice – obținerea unor derivați, care se separă mai ușor sau cu o capacitate de detectare mai bună. De exemplu, pentru identificarea aldehidelor și cetonelor mai întâi se obțin derivații lor cu 2,4-dinitrofenilhidrazină:



Produsele obținute – 2,4-fenilhidrazonele – sunt substanțe cristaline, se separă ușor prin oxid de aluminiu, sunt colorate și nu necesită procedeele de detectare.

### Cromatografia în coloană

Cromatografia în coloană este utilizată pentru separarea preparativă a componentelor din amestecuri, precum și pentru purificarea substanțelor de impurități.

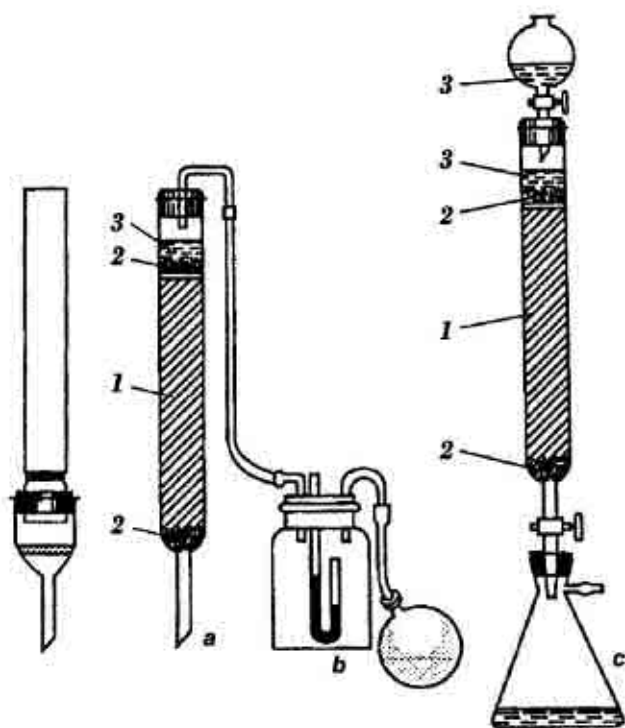
În calitate de coloane pentru cromatografie pot fi folosite tuburi de sticlă cu diametrul de 8–12 mm și lungimea de 25–30 cm. În calitate de absorbantă sunt utilizați: oxid de aluminiu, diferite mărci de silicagel.

În partea de jos a coloanei se pune un tampon de vată, apoi se introduce absorbantul, sub formă uscată sau în suspensia dizolvanțului utilizat. Deasupra absorbantului se pune un tampon de vată. Apoi atent se toarnă amestecul destinat pentru separare. Când tot volumul amestecului a fost absorbit pentru a despărți componentele, în coloană se introduce dizolvanțul respectiv.

În calitate de eluant se folosesc dizolvanți ușor volatili: hidrocarburi, eter, alcooli.

Pe parcursul eluării, regiunile cu substanțele respective se deplasează în jos și sunt strânse în recipient. Dacă componentele separate sunt incolore, atunci mersul eluării se controlează periodic aplicând metoda cromatografiei în straturi fine. Apoi din fiecare porțiune de eluat se distilează dizolvanțul, iar substanța rămâne în stare pură.





**Fig. 38. Coloane cromatografice:**

*a* – coloană obișnuită; *b* – coloană sub presiune; *c* – coloană cu picurătoare pentru solvent; *1* – sorbent; *2* – tampon de vată; *3* – solvent.

### *Cromatografia în straturi fine*

Straturi fine de absorbantă (0,1–0,5 mm) pot fi obținute din materiale sub formă de praf: oxid de aluminiu, silicagel, celuloză. În ultimul timp sunt practicate plăcile cu silufol, fabricate pe cale industrială. Ele reprezintă o foiță subțire de aluminiu acoperită cu un strat fin de silicagel. Faza imobilă este stratul de absorbant împreună cu pelicula dizolvantului. Rolul fazei mobile este îndeplinit de eluant. În procesul cromatografiei eluantul sub acțiunea forțelor capilare se

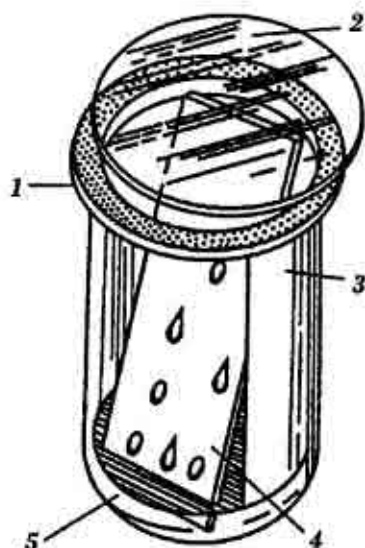
mișcă prin stratul de absorbant, antrenând amestecul de substanțe. În funcție de forța de absorbție fiecare component al amestecului se deplasează la o anumită distanță de la locul inițial.

Modul de lucru constă din câteva etape.

### *Depunerea probei și eluția cromatogramei*

Cu ajutorul unui capilar o probă din amestecul destinat separării se depune la linia de start pe suprafața absorbantului. De obicei linia de start se fixează la distanța de 1,5–2 cm de la marginea de jos a plăcii, iar probele pot fi câteva la o distanță de 1,5–2 cm una de alta. Placa pregătită astfel se așează sub un unghi în camera de cromatografiere în așa fel ca capătul ei de jos să fie situat în dizolvant.

Placa se scoate din cameră în momentul când deplasarea frontului fazei mobile va fi maximă, deci până aproape de capătul de sus al plăcii. Se fixează locul până unde a ajuns frontul dizolvantului și dacă substanțele separate sunt incolore, atunci se efectuează detectarea fracțiunilor.



*Fig. 39. Cameră de cromatografiere: 1 – pahar de sticlă; 2 – capac de sticlă șlefuit; 3 – fâșie de hârtie de filtru; 4 – placă cu strat de absorbant; 5 – dizolvant.*

### *Detectarea*

La baza detectării stă procesul de dezvoltare prin reacții chimice, de obicei de culoare. De exemplu, în cazul fenolilor sau aminelor aromatice este utilizată reacția de diazotare. Metodele chimice de dezvoltare au la bază reacțiile de formare a compuşilor complecși cu acizii Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  s.a.).

Mai frecvent sunt folosite așa metode:

- a. tratarea cu vapori de iod;
- b. pulverizarea cu  $H_2SO_4$  concentrat;
- c. pulverizarea cu soluții de  $KMnO_4$  în  $H_2SO_4$  ș.a.

Pulverizarea se efectuează sub nișă folosind aparate speciale de pulverizare.

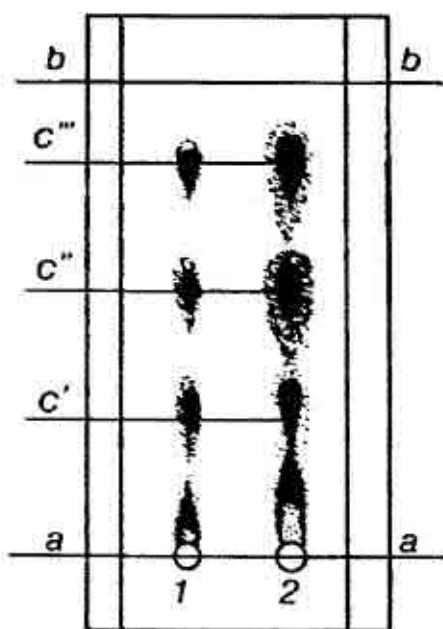
După pulverizare placa cu solventul se usucă de obicei la  $80 - 110^\circ C$ .

Pentru detectarea cu vapori de iod placa cromatografică se situează într-o cameră specială ce conține acest reactant.

### Determinarea factorului $R_f$

O caracteristică generală a metodei cromatografice de analiză este constanta de repartiție cromatografică sau inversul acesteia, factorul de întârziere –  $R_f$ , care se exprimă prin raportul dintre deplasarea punctului mai concentrat al (petei) unui component  $1_A$  și deplasarea frontului fazei mobile măsurate de la linia lor de start  $l$ .

Factorul  $R_f$  este o mărime caracteristică pentru substanța dată pe adsorbantul folosit în dizolvantul corespunzător, dar depinde de unele condiții: modul de lucru, calitatea adsorbantului, grosimea stratului, calitatea dizolvanților, temperatura etc.



**Fig. 40. Cromatogramă detectată:** 1 – Separarea substanțelor prin aplicarea corectă a probei. 2 – Separarea substanțelor prin supradozare:

*aa* – linia stratului;  
*bb* – linia deplasării solventului;  
*c'*, *c''*, *c'''* / centrul spoturilor.

Pentru o identificare mai sigură a substanțelor sunt folosite etaloane din substanțe pure (A și B) numite „martori”.

Cromatografia în straturi fine este aplicată pentru:

- a) identificarea substanțelor;
- b) verificarea gradului de puritate al substanțelor;
- c) controlul reacțiilor chimice;
- d) studiul compoziției amestecurilor.

## V. LUCRĂRI PRACTICE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

### 5.1. INTRODUCERE ÎN PRACTICA SINTEZEI ORGANICE

Studentul poate fi admis la lucrările practice de sinteză organică după ce a însușit procedeele fundamentale de lucru și metodele fizico-chimice de cercetare a substanțelor organice. Tema de lucru a studentului în sinteza organică prevede efectuarea sintezei unei substanțe organice care constă din mai multe etape consecutive sau efectuarea unui șir de sinteze diverse conform planului general.

Directiva de bază pentru student este fișa sintezelor care reprezintă planul-grafic de lucru elaborat pentru fiecare săptămână aparte. Lucrul asupra sintezei începe cu definitivarea și prezentarea etapei întâi a sintezei conform indicațiilor date în capitolul 5.2. După o conversație cu lectorul studentul obține permisiunea de a începe lucrul. Pentru început studentul scrie cerere pentru veselă chimică și reactive conform modelelor indicate mai jos:

#### Cerere pentru veselă

Lectorul ..... Facultatea .....  
Grupa N .....  
Numele de familie .....

Rog să-mi eliberați vesela necesară:

1. ....
2. ....

Semnătura lectorului

Data

Semnătura studentului

## Cerere pentru reactive

Lectorul .....

Facultatea .....

Grupa N .....

Numele de familie....

Rog să-mi eliberați reactivele următoare necesare pentru efectuarea sintezei „.....”.

1. ....

2. ....

3. ....

Semnătura lectorului

Data

Semnătura studentului

Asigurându-se cu toate materialele necesare, studentul montează instalația conform desenului, o prezintă lectorului sau laborantului și numai după aceea începe lucrul.

Etapă dată a sintezei se socotește terminată dacă studentul a eliminat substanța în stare pură, aplicând metodele de purificare corespunzătoare, și a identificat substanța aplicând metodele fizico-chimice recomandate. Substanța obținută, în cazul în care nu se folosește pentru continuarea sintezei, este prezentată lectorului într-un flacon de sticlă, astupat cu un dop și având o etichetă de felul următor:

Facultatea farm. a. 200...

Grupa N .....

Anilină

0,45 g. Randamentul 60%.

În așa mod se îndeplinește fiecare etapă a sintezei organice. Paralel cu efectuarea sintezei studentul scrie referatul sintezei. Referatul trebuie susținut public în fața colectivului grupei academice. Studentul este admis la susținerea referatului dacă a prezentat substanța sintetizată și referatul în scris. În referat trebuie reflectate următoarele întrebări:

1. Argumentarea metodei aplicate la sinteză.
2. Partea experimentală.
3. Reacțiile calitative și metodele fizico-chimice folosite pentru identificarea produsului obținut.
4. Caracterizarea clasei de substanțe la care aparține substanța obținută.
5. Caracterizarea chimică a substanței obținute.
6. Domeniul posibil de întrebuințare a substanței obținute (în practica farmaceutică și medicină).

Pe baza referatului studentul face un raport de până la 15 min.

În afară de efectuarea sintezei și prezentarea referatului studentul trebuie să scrie o recenzie la referatul unui coleg și s-o prezinte la susținerea referatului de către colegul său.

Aprecieri finală a lucrului efectuat de student în procesul sintezei, susținerii referatului este în competența lectorului, care expune nota corespunzătoare.

### **Jurnalul de laborator**

Toate lucrările de laborator trebuie reflectate în jurnalul de laborator. Înscrierile vor fi situate pe partea dreaptă a foii, iar în stânga – desenele respective, calculele necesare etc. tot aici lectorul introduce observațiile respective.

Fiecare etapă a sintezei va fi descrisă conform schemei următoare:

Sinteza \_\_\_\_\_  
(denumirea substanței)

Literatura \_\_\_\_\_  
(autorul, denumirea cărții, editura, anul ediției, pagina)

Începutul lucrului \_\_\_\_\_  
(data, anul)

Reacția principală \_\_\_\_\_

Reacțiile intermediare și secundare \_\_\_\_\_

Sinteza a fost terminată \_\_\_\_\_

(data)

Substanța a fost prezentată \_\_\_\_\_

(semnătura lectorului)

Lucrarea a fost apreciată \_\_\_\_\_

(semnătura lectorului)

Aspectul calitativ și cantitativ al sintezei va fi reflectat sub formă de tabel:

*Tabelul 1*

Substanțele inițiale				Cantitatea necesară	
Denumirea și formulele reactivilor	Masa molară	Constantele tabelare	Concentrația	Conform instrucț. mol. gr.	Conform ecuației mol

### Planul sintezei

1. Pregătirea reactivilor inițiali și montarea aparatului.
2. Efectuarea reacției.
3. Eliminarea și purificarea substanței.
4. Identificarea substanței.

Fiecare etapă trebuie deschisă detaliat indicând cantitățile substanțelor folosite. Atenție deosebită se va acorda măsurilor referitoare la tehnica securității muncii.

Schema aparatului nu se arată în plan, dar se reprezintă pe partea stângă a foii, indicând volumul baloanelor, tipul de baie, refrigerentul ș.a.

La sfârșitul planului se indică randamentul în grame și procente al substanței și constantele ei.

Planul, aspectul cantitativ al sintezei va fi confirmat de către lector.

### Raport de activitate

Raportul de activitate se alcătuiește concomitent cu îndeplinirea lucrării de sinteză. De menționat că în raportul de activitate nu se va repeta planul sintezei, dar vor fi reflectate toate observațiile pe

parcursul lucrării (ridicarea temperaturii, schimbarea culorii, apariția precipitatului, eliminarea unui gaz etc.). La fel se vor indica condițiile recristalizării substanțelor, cantitatea substanțelor până și după recristalizare. Dacă substanța se purifică prin distilare, se vor indica numărul fracțiilor și volumele lor, intervalele de temperaturi de fierbere.

În caz că au intervenit unele schimbări metodice efectuării sintezei, ele vor fi expuse amănunțit indicându-se concluziile core-spunzătoare.

Raportul de activitate se încheie cu un tabel în care se indică constantele fizice și randamentul substanței obținute (*tab. 2*).

*Tabelul 2*

Denumirea și formula substanței obținute	Constante fizice		Randamentul	
	Determinate pract.	Bibliografice	Teoretic g, %	Practic g, %

## 5.2. SULFONAREA

Sulfonarea reprezintă procesul chimic, prin care gruparea sulfonică ( $-SO_3H$ ) este introdusă într-un compus organic. Produsul de reacție se numește acid sulfonic  $RSO_3H$ .

### AGENȚII DE SULFONARE

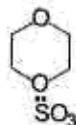
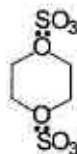
Tehnica sulfonării utilizează o gamă variată de agenți de sulfonare care pot fi clasificați astfel:

#### A. grupa trioxidului de sulf:

- trioxid de sulf;
- acid sulfuric concentrat (ulei de vitriol și monohidrat);
- oleum-soluție de trioxid de sulf în acid sulfuric cu partea de masă de 100 %;



- aducți, complecși ai trioxidului de sulf cu compuși organici:



- acid clorosulfonic ( $\text{SO}_3 + \text{HCl}$ ).

### B. grupa bioxidului de sulf:

- acid sulfuros;
- sulfiți metalici;
- $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ .

### C. grupa agenților de sulfoalchilare:

- agenți de sulfometilare;
- agenți de sulfoetilare.

Cei mai folosiți în practica chimiei organice sunt trioxidul de sulf și compușii săi: acid sulfuric, oleum, acid clorosulfonic.

## SULFONAREA ALCANILOR

### A. Sulfonarea cu acid sulfuric și oleum

Alcanii la temperatura camerei cu acid sulfuric concentrat nu reacționează.

Engler a stabilit că oleumul (partea de masă a  $\text{SO}_3$  de 15%) nu produce schimbări la prelucrarea metanului, iar omologii lui apropiați trec în soluție. Alcanii cu 6–8 atomi de carbon la încălzire până la temperatura de fierbere se sulfonează cu oleum formând acizi alcan-sulfonici:



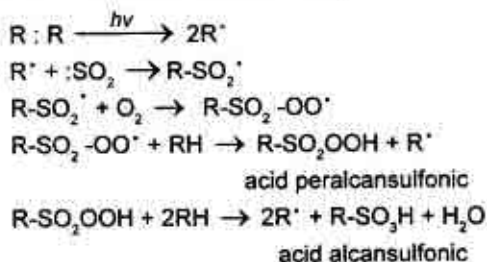
Alcanii cu 8–18 atomi de carbon se sulfonează cu oleum în mediu de etilacetat.

În așa mod sulfonarea alcanilor conform reacției de substituție electrofilă decurge greu, iar conform reacției de substituție radicalică are loc mai ușor.

## B. Sulfooxidarea

Sulfooxidarea este un procedeu prin care se obțin acizi alcan-sulfonici ( $R-SO_3H$ ) direct din alcani, oxid de sulf (IV) și oxigen.

Reacția de sulfooxidare se efectuează la temperatura de  $20-30^\circ C$  sub acțiunea razelor ultraviolete. Raportul componentilor anorganici în această reacție este de 1:1. Mecanismul reacției este următorul:



Sulfooxidarea este inițiată de oxigen ozonat, cantități mici de peroxid sau la încălzire de scurtă durată până la temperaturi de  $80^\circ C$ .

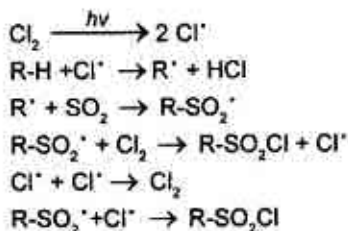
## C. Sulfochlorurarea

Sulfochlorurarea reprezintă reacția prin care se introduce gruparea  $-SO_2Cl$  în molecula unui alcan, utilizând un amestec de oxid de sulf (IV) și clor sau clorura de sulfură.

Această reacție a fost cercetată de către Reed în a. 1936 și poate fi reprezentată prin următoarea ecuație:

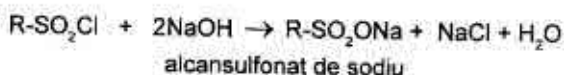


Reacția de sulfochlorurare a deschis noi perspective în chimizarea alcanilor și are o mare importanță industrială. Ea se efectuează în aceleași condiții ca și reacția de sulfooxidare. Mecanismul acestei reacții de substituție cu formarea de radicali poate fi prezentată astfel:



Reacției de sulfoclorurare se supun atât alcanii inferiori (propan, butan), cât și alcanii superiori cu 12–18 atomi de carbon (extrași din petrol sau obținuți sintetic).

Prin saponificarea sulfoclorurilor rezultate cu NaOH se obțin alcansulfonații de sodiu – substanțe tensioactive de largă întrebuințare la fabricarea agenților de spălare, udare, spumare, emulsionare, flotare, tăbăcire:



### SULFONAREA ÎN SERIA AROMATICĂ

Sulfonarea ciclului aromatic poate fi prezentată în formă generală cu ajutorul următoarei ecuații:



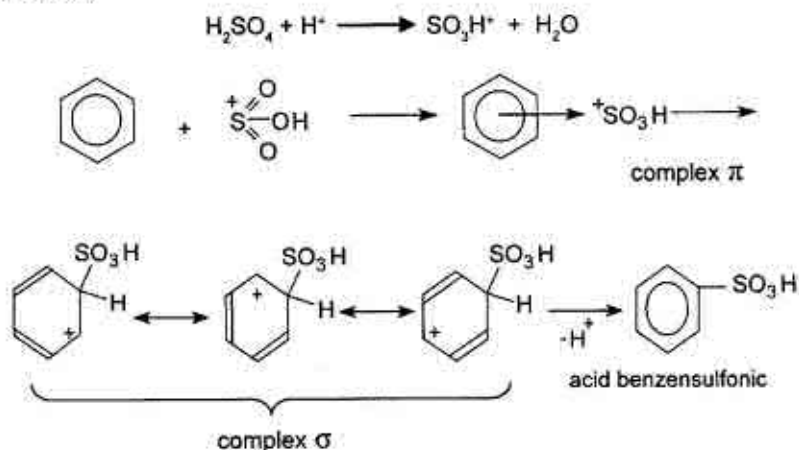
Practic acest proces este reversibil, din care cauză pentru sulfonare se folosește surplus de acid sulfuric (raportul  $\text{C}_6\text{H}_6$  :  $\text{HO-SO}_3\text{H}$  este de 1:2,5).

#### A. Mecanismul sulfonării compușilor aromatici

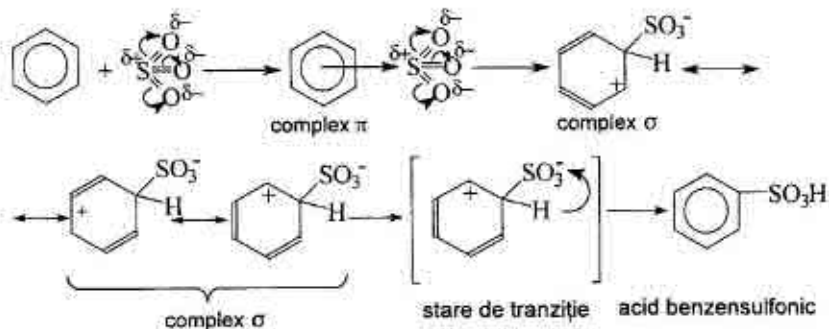
Reacția de sulfonare este o reacție de substituție electrofilă. După toată probabilitatea sulfonarea este efectuată de molecule neutrale de acid sulfuric, trioxid de sulf ( $\text{SO}_3$ ), oleum ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ), acid clorsulfonic ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ), clorura de sulfuril ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) sau cationul de sulfoniu  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+$ ).

În concordanță cu lucrările lui E. A. Șilov sulfonarea hidrocarburi aromatici cu acid sulfuric decurge astfel: se formează particula electrofilă  $\text{SO}_3\text{H}^+$ , apoi se formează complexul  $\pi$  în urma apropierii particulei electrofilei  $\text{SO}_3\text{H}^+$  de sextetul aromatic. În continuare are loc formarea complexului  $\sigma$ , în care legătura dublă a hidrocarburi aromatici prin perechea sa electronică participă la formarea legăturii  $\text{C-SO}_3\text{H}$ . Complexul  $\sigma$  poate fi prezentat prin diferite structuri-limită, ceea ce-i demonstrează stabilitatea complexului  $\sigma$  comparativ cu complexul  $\pi$ . În continuare, la pierderea protonului complexul  $\sigma$  se

transformă în acid benzensulfonic. Mecanismul, explicat anterior, se redă astfel:



După o schemă identică poate fi prezentat mecanismul sulfonării benzenului cu trioxid de sulf:



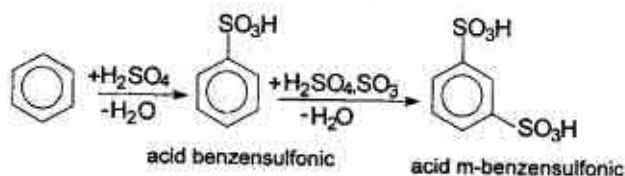
## B. Influența substituenților la sulfonarea compușilor aromatici. Obținerea acizilor polisulfonici

La sulfonarea derivaților monosubstituiți ai benzenului se ține cont de regulile de orientare a următorilor substituenți în nucleul aromatic. La sulfonarea unor derivați ai benzenului intrarea grupei sulfonice este urmată de prezența substituenților de ordinul I (gru-

pele donore de electroni:  $C_nH_{2n+1}-$ ,  $HO-$ ,  $AlkO-$ ,  $(Alk)_2N-$ ,  $AcNH-$ , etc.), care ușurează reacția de sulfonare și orientează grupa  $-SO_3H$  în pozițiile orto și para, în timp ce derivații halogenați ai benzenului încetinesc reacția de sulfonare, deși halogenii sunt orientați de ordinul I.

Substituenții de ordinul II (grupele atrăgătoare de electroni:  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $(Alk)_3N^+$ , etc.) încetinesc substituția în nucleul aromatic și orientează grupa  $-SO_3H$  în poziția meta.

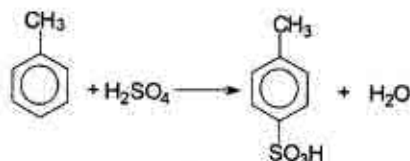
În unele cazuri, când este necesar de a introduce în ciclul aromatic câteva grupe sulfonice, activitatea acidului sulfuric poate fi mărită prin adăugarea anhidridei fosforice. Același efect poate fi obținut prin ridicarea temperaturii reacției. De exemplu, acidul m-benzenedisulfonic se obține la sulfonarea benzenului cu ulei de vitriol (soluție cu partea de masă a acidului sulfuric de 92–93 %) sau monohidrat (acid sulfuric cu partea de masă de 100%) până la acid benzensulfonic și în continuare prin prelucrare cu oleum la  $80^\circ C$ :



Pentru sulfonarea nitrobenzenului cu formare de acid m-nitrobenzensulfonic se folosește oleum (cu acid sulfuric nitrobenzenul nu se sulfonează):

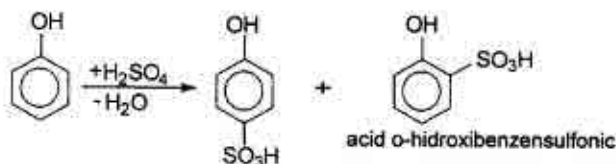


Acidul p-toluensulfonic se obține la sulfonarea toluenului cu ulei de vitriol sau monohidrat, obținând concomitent acizi o- și m-metilbenzensulfonici (15% și 5% corespunzător):



acid p-metilbenzensulfonic

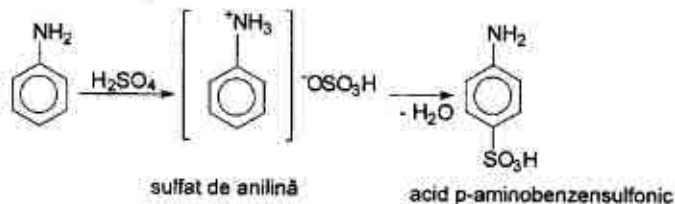
Acizii sulfonici ai fenolului (amestec de acizi o- și p-sulfonici) se pot obține la sulfonarea fenolului cu soluție apoasă de acid sulfuric:



acid p-hidroxibenzensulfonic

acid o-hidroxibenzensulfonic

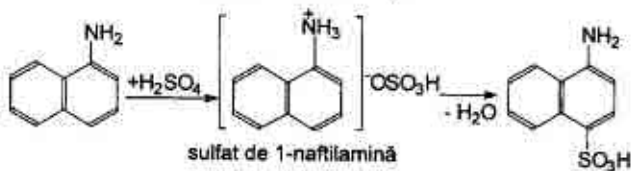
Pentru obținerea acizilor monosulfonici ai aminelor aromatice se folosește „Metoda de prăjire”. Prin așa metodă se obține acidul sulfanilic (acid p-aminobenzensulfonic). Sulfatul de anilină, obținut intermediar, se încălzește atât timp până ce proba de reacție, neutralizată cu hidroxid de sodiu, nu încetinește să elimine anilină:



sulfat de anilină

acid p-aminobenzensulfonic

La încălzirea sulfatului acid al  $\alpha$ -naftilaminei se obține acid nafionic (acid 1-amino-4-naftalinsulfonic):



sulfat de 1-naftilamină

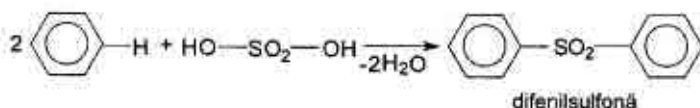
acid p-aminonaftalinsulfonic

## INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE REACȚIE ASUPRA REACȚIEI DE SULFONARE

### A. Temperatura

Temperatura este un factor, care influențează atât viteza de reacție, cât și gradul de sulfonare. Temperatura poate determina poziția substituției pentru unii compuși, formarea produșilor secundari.

Asemenea celorlalte reacții, viteza reacției de sulfonare este dublată la o creștere a temperaturii cu 10°C (în conformitate cu regula vant' Hoff). Această creștere este însă limitată din cauza apariției concomitente a unor reacții secundare nedorite (formarea de sulfone). De exemplu, la sulfonarea benzenului intervine și reacția secundară cu formarea de difenilsulfonă:

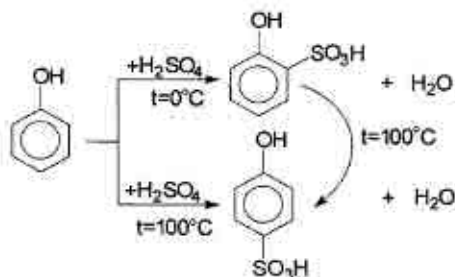


La 140–150°C se formează sulfone în proporție de 1,6%, iar la 170–180°C – în proporție de 5,2%.

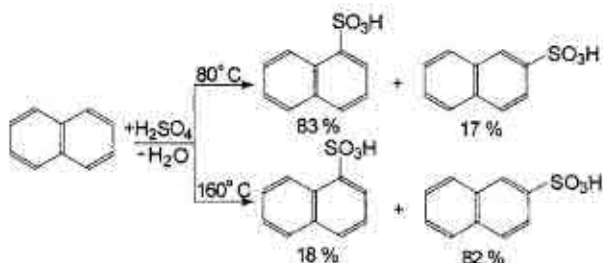
La temperaturi mai înalte și la prelungirea timpului de reacție au loc reacții de oxidare, care pot conduce la carbonizare. La temperaturi înalte și la concentrații mici de acid sulfuric are loc reacția inversă de hidroliză a acizilor sulfonici:



Temperatura influențează și asupra poziției de introducere a grupei sulfonice. Acest proces este mai accentuat în cazul fenolului, năftalinei, toluenului. De exemplu, sulfonarea fenolului cu acid sulfuric la răcire conduce la formarea acidului o-fenolsulfonic, iar la încălzire pe baia de apă se formează acid p-fenolsulfonic. Dacă încălzim acidul o-fenolsulfonic fără eliminare din masa de reacție, atunci are loc izomerizarea lui în acid p-fenolsulfonic:



La sulfonarea naftalinei decurg două reacții reversibile paralele de sulfonare în pozițiile  $\alpha$  și  $\beta$ :



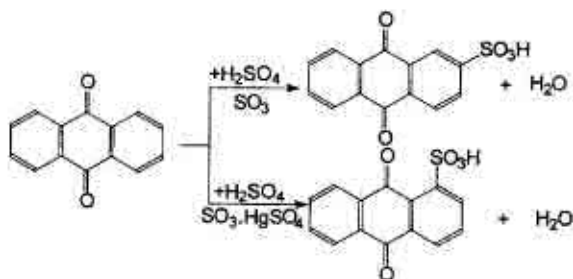
## B. Catalizatorii

Adăugarea de catalizatori (metale, acizi sau săruri metalice) la reacția de sulfonare permite uneori folosirea unor temperaturi inferioare, mărirea vitezei reacției, scurtarea duratei procesului chiar și creșterea randamentului reacției. Catalizatorii exercită, de asemenea, un efect de orientare a grupărilor sulfonice.

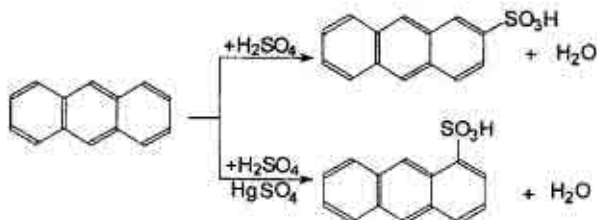
Astfel, mercurul determină poziția de intrare a grupării sulfonice, vanadiul mărește viteza de reacție, iar sulfatul de sodiu o micșorează.

Prin sulfonarea antrachinonei cu oleum (25 %  $\text{SO}_3$ ) la  $140^{\circ}\text{C}$  se obține aproape exclusiv acid  $\beta$ -antrachinonsulfonic, în timp ce în prezența mercurului sau a sărurilor sale în aceleași condiții se formează acid  $\alpha$ -antrachinonsulfonic:



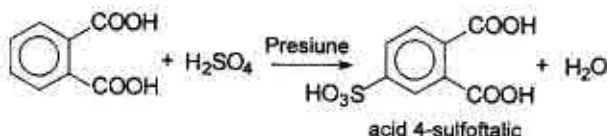


Prin sulfonarea antracenuului cu acid sulfuric la temperaturi mai înalte de  $100^\circ\text{C}$  se obține acid 2-antracensulfonic, iar la adăugarea sulfatului de mercur reacția decurge cu formarea acidului  $\alpha$ -antracensulfonic:



### C. Presiunea

În linii generale reacția de sulfonare decurge la presiune normală. Însă sunt unii compuși aromatici care conțin substituenți acceptori de electroni (de ordinul II) care îngreuează reacția de sulfonare. În acest caz se folosesc condiții mai rigide: presiune ridicată. De exemplu, obținerea acidului 4-sulfotalic:



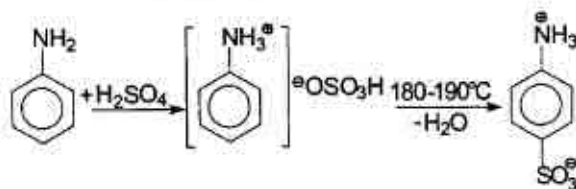
### D. Dizolvanții

În cazul sulfonării unor compuși sensibili la agenții de sulfonare concentrați și cu tendința de polisulfonare și rezinificare se diluează acizii cu un dizolvant. În acest scop se utilizează alcoolul metilic sau etilic, acidul acetic glacial, anhidrida acetică, solvenți, în care sunt

parțial sau total solubili atât agenții de sulfonare, cât și substanța supusă sulfonării. De asemenea se mai pot folosi și următorii solvenți în care sunt solubili numai acizii sulfonici: eter de petrol, tetraclorură de carbon, butan lichid, nitrobenzen, etc.

## 5.2.1. Practica sulfonării

### 1. ACIDUL SULFANILIC



#### Reactive:

1. Anilină – 9,3 g;
2.  $H_2SO_4$  conc. ( $d = 1,84$ ) – 30 g;
3. cărbune activat;
4. soluție de NaOH;

#### Utilaj:

1. Balon cu fund rotund (50 ml);
2. Baie de ulei (sau de nisip);
3. Termometru ( $250^\circ C$ );
4. Baloane conice (50 ml, 100 ml);
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen;
6. Hârtie de filtru.

Sulfonarea anilinei se efectuează în prezența surplusului de acid sulfuric.

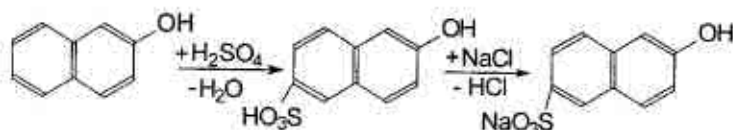
În balonul cu fund rotund se introduc 9,3 g anilină, apoi, în porțiuni mici, la agitare permanentă se adaugă 16,3 ml de acid sulfuric concentrat (se observă încălzirea amestecului de reacție). Masa obținută se încălzește la baie de ulei (sau de nisip) la temperatura de  $180-190^\circ C$  (temperatura băii) timp de 4–5 ore (balonul de reacție se unește la refrigerentul ascendent prin curent de aer). Pentru a fixa sfârșitul sulfonării câteva picături din masa reactantă se dizolvă în câteva picături de apă, iar amestecul obținut se neutralizează cu solu-

ție de NaOH. Reacția se consideră deplină, dacă în urma neutralizării nu se elimină anilină.

În continuare masa reactantă se toarnă la agitare într-un balon conic cu apă rece. Astfel se sedimentează acidul sulfanilic. Produsul de reacție se filtrează, se spală cu o cantitate mică de apă rece și se recrystalizează din apă cu cărbune activat.

Randamentul = 10 – 12 g.  $T_{top.} = 100^{\circ}\text{C}$

## 2. SAREA DE SODIU A ACIDULUI 2-NAFTOL-6-SULFONIC



*Reactive:*

1.  $\beta$ -naftol – 14,4 g.
2.  $H_2SO_4$  conc. ( $d = 1,84$ ) – 30 g.
3. NaCl – 30 – 35 g.

*Utilaj:*

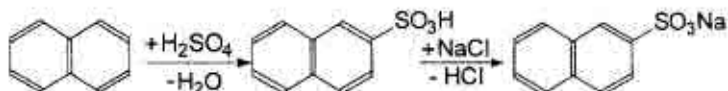
1. Vas de reacție (100 ml).
2. Baie de apă.
3. Termometru ( $100^{\circ}\text{C}$ ).
4. Balon conic (250 ml).
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
6. Hârtie de filtru.

În vasul de reacție se introduce 30 g acid sulfuric și se încălzește până la  $30-40^{\circ}\text{C}$ . Apoi prin agitare continuă se adaugă 14,4 g de  $\beta$ -naftol. Amestecul obținut se lasă la regim timp de 4 ore la  $90-100^{\circ}\text{C}$  pe baia de apă.

După aceasta amestecul reactant se trece într-un balon conic ce conține 150 ml apă rece, conținutul balonului se filtrează și la filtrat se adaugă 30–35 g clorură de sodiu. Peste 2–3 ore sedimentul se filtrează și se usucă la temperatura de  $100-110^{\circ}\text{C}$ .

Randamentul = 15 g

### 3. SAREA DE SODIU A ACIDULUI $\beta$ -NAFTALINSULFONIC



#### Reactive:

1. Naftalină – 12,5 g.
2.  $H_2SO_4$  conc. ( $d = 1,84$ ) – 18,4 g;
3. NaCl – 38 g.
4. Alcool etilic.

#### Utilaj:

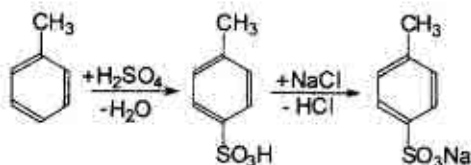
1. Balon cu fund rotund (100 ml);
2. Termometru ( $250^\circ C$ ).
3. Baie de ulei (sau de nisip).
4. Pâlnie de picurare.
5. Pahar chimic (200 ml).
6. Pâlnia Buchner și balonul Bunzen.
7. Hârtie de filtru.

#### ▲ Sinteza necesită gheață!

Într-un balon cu fund rotund se introduc 18,4 g de acid sulfuric concentrat și treptat la agitare se adaugă praf de naftalină cu masa de 12,5 g. Balonul se închide cu un dop cu termometru, bula de mercur al căruia este cufundată în masa reactantă. Amestecul reactant se lasă la regim timp de 4 ore la  $170-180^\circ C$  pe baie de ulei (sau de nisip). Apoi masa obținută se răcește până la temperatura camerei și se trece într-o pâlnie de picurare. Pentru obținerea sării de sodiu a acidului  $\beta$ -naftalinsulfonic, sulfomasa se picură la rece într-un pahar chimic ce conține o soluție saturată de clorură de sodiu alcătuită din 38 g NaCl și 125 ml apă fierbinte (soluția poate fi filtrată). Peste 30 min. după adăugarea sulfomasei se filtrează sedimentul obținut, se spală cu apă de gheață și se usucă la  $100^\circ C$ . Se face recristalizarea sării din etanol.

Randamentul = 17 g.

#### 4. SAREA DE SODIU A ACIDULUI p-TOLUENSULFONIC



##### Reactive:

1. Toluen – 16 ml.
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. ( $d = 1,84$ ) – 17,5 g.
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 8 g.
4.  $\text{NaCl}$  – 20 g.

##### Utilaj:

1. Balon cu fund rotund (50 ml).
2. Refrigerent ascendent
3. Baie de apă.
4. Pahar chimic (200 ml).
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
6. Hârtie de filtru.

##### ▲ Sinteza necesită gheață!

Într-un balon cu fund rotund se introduc 16 ml toluen și se toarnă atent 9,5 ml acid sulfuric concentrat. Balonul se unește cu refrigerent ascendent și masa reactantă se refluxează timp de o oră la baia de apă (vasul de reacție se agită periodic). Apoi amestecul cald se trece într-un pahar cu 70 ml apă. Soluția acidă se neutralizează cu carbonat de sodiu (se adaugă în porțiuni mici pînă nu se mai degajă  $\text{CO}_2$ ). În continuare la soluție se adaugă 20 g  $\text{NaCl}$  și amestecul se încălzește pînă la fierbere. Soluția se răcește la gheață. Sedimentul se filtrează și se usucă între foile de filtru.

Randamentul = 8 g

#### 5.3. NITRAREA

Nitrarea este procesul de substituție a atomului de hidrogen sau a altei grupe funcționale ( $-\text{X}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{RCO}-$ , etc.) din molecula unui compus organic prin grupa nitro ( $-\text{NO}_2$ ).

După natura atomului de care se leagă grupa nitro deosebim următorii compuși:

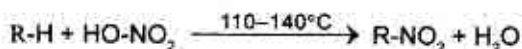
- **nitroderivați**, în care grupa nitro se fixează de un atom de carbon ( $R-NO_2$ , unde  $R$ =alchil, aril);
- **esteri nitrici**, în care grupa nitro se fixează de un atom de oxigen ( $R-O-NO_2$ , unde  $R$ =alchil, aril);
- **nitroamine**, în care grupa nitro se fixează de un atom de azot ( $RNH-NO_2$ , unde  $R$ =alchil, aril).

Nitrarea este unul din cele mai importante procese chimice, deoarece produșii obținuți au o largă utilizare în industria explozivilor, coloranților. Mulți nitrocompuși se folosesc în calitate de solvenți și de intermediari în industria medicamentelor.

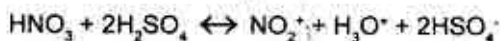
În acest capitol vor fi analizate numai tipurile de reacții în care se obțin nitroderivați, aceștia fiind cel mai des întâlniți în industrie.

### 1. AGENȚI DE NITRARE

Principalul agent de nitrare în chimia organică este acidul azotic. Reacția generală de nitrare este următoarea:



Agentul cel mai des folosit în practica industrială este amestecul sulfonitric numit și amestec nitrant. Acesta se prepară prin amestecarea soluției cu partea de masă a acidului azotic de 95–98% ( $d=1,5 \text{ g/cm}^3$ ) cu acid sulfuric concentrat (92–93%), monohidrat sau oleum și apă în raport molar de 1:2. La amestecarea acizilor indicați se formează cationul nitroniu  $NO_2^+$ :

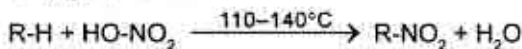


Se folosesc pe scară largă și amestecul de acid azotic cu anhidridele acetică și fosforică, cu acidul acetic, anhidridele mixte (acetilnitrat, benzilnitrat), esterii acidului azotic, nitrații metalelor, oxizii azotului. Alegerea agentului de nitrare este determinată de caracterul compusului care este supus nitrării și de numărul grupelor nitro care trebuie introduse în acest compus.

## 2. NITRAREA HIDROCARBURILOR DIN SERIA ALIFATICĂ

La temperatura camerei hidrocarburile saturate nu reacționează cu acidul azotic concentrat, iar la temperaturi ridicate acidul azotic concentrat oxidează alcanii cu ruperea legăturii C-C.

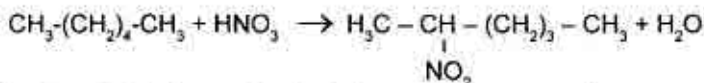
Operația de nitrare poate fi efectuată cu acid azotic diluat la temperaturi ridicate și presiune:



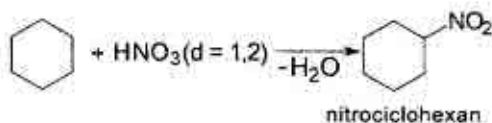
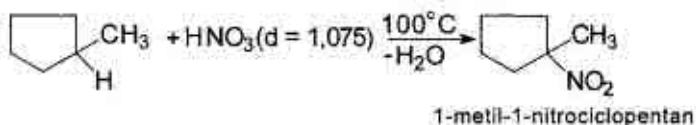
Această reacție a fost descoperită și studiată minuțios de către M. I. Konovalov în a.a. 1888–1894 și poartă numele lui.

Rezultate optime se obțin la nitrarea alcanilor cu acid azotic diluat (cu partea de masă a lui de 12,5%), la temperaturi de 110–140°C în tuburi sudate. În aceste condiții se substituie în primul rând atomul de hidrogen situat la atomul de carbon terțiar.

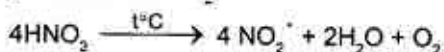
În conformitate cu legitatea expusă alcanii cu catena ramificată se nitrează mai ușor decât alcanii cu structură normală. De exemplu, 2,3-dimetilbutanul se nitrează cu acid azotic cu partea de masă de 12,5%, în tuburi sudate la temperatura de 125°C. La nitrarea hexanului temperatura trebuie să fie ridicată până la 140°C:



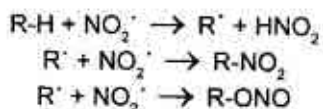
Cicloalcanii (cicloparafinele), de asemenea, se nitrează cu acid azotic diluat prin metoda lui M. I. Konovalov. La aceasta se păstrează legitățile expuse mai sus având în vedere nitrarea alcanilor. De exemplu, nitrarea metilciclopentanului cu formarea de 1-nitro-1-metilciclopentan decurge în condiții mai blânde în comparație cu nitrarea ciclohexanului, care conduce la formarea de nitrociclohexan:



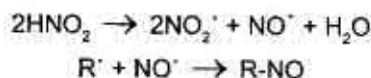
Mecanismul nitrării hidrocarburilor saturate a fost propus de A. I. Titov. S-a constatat că acidul azotic pur nu posedă acțiune nitrantă, ci servește drept sursă de  $\text{NO}_2^\cdot$ :



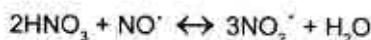
Deci agentul de nitrare propriu-zis este radicalul liber  $\text{NO}_2^\cdot$  pus în libertate de către acidul azotic diluat. Acțiunea lui asupra hidrocarburi este demonstrată în următorul mecanism:



Paralel cu aceste reacții poate avea loc și formarea nitrozoderivatului:



Caracterul chimic al produselor reacției sunt determinate de starea echilibrului:



### 3. NITRAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

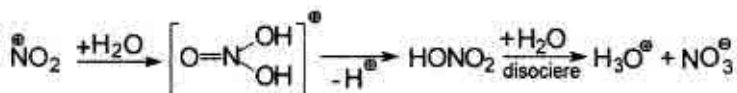
În seria aromatică nitrarea decurge mai ușor și cu un randament mai ridicat în comparație cu alcanii. Reacția de nitrare a compuşilor aromatici poate fi prezentată astfel:



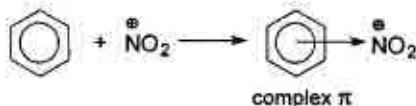
Mecanismul reacției în realitate este cu mult mai complicat.

Nitrarea arenelor se efectuează în majoritatea cazurilor cu amestec nitrant. Rolul acidului sulfuric constă în faptul că el este bun solvent pentru multe combinații organice și contribuie la formarea cationului de nitroniu  $\text{NO}_2^+$ . Viteza reacției de nitrare a arenelor cu amestec nitrant are o valoare maximă când se folosește soluție cu partea de masă a acidului sulfuric de 90%. La micșorarea concentrației acidului sulfuric se reduce și concentrația cationilor de nitroniu:

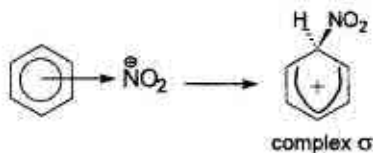




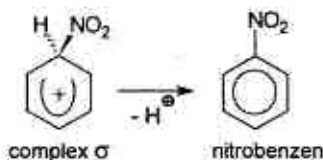
Reacția de nitrare a benzenului este o reacție tipică de substituție electrofilă. În prima etapă se formează complexul  $\pi$ :



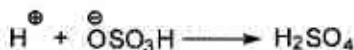
În etapa a doua se formează complexul  $\sigma$  (grupa electrofilă atrage o pereche de electroni din sextetul aromatic):



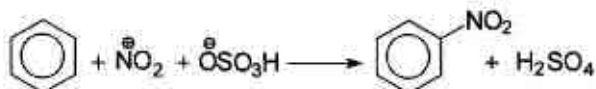
Etapa a treia constă în stabilizarea complexului  $\sigma$  prin eliminarea atomului de hidrogen în formă de proton:



În continuare protonul se leagă cu particula nucleofilă:  $\text{O}^{\ominus}\text{SO}_3\text{H}$



Reacția sumară de nitrare a benzenului se scrie în felul următor:

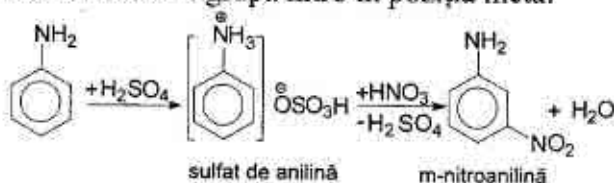




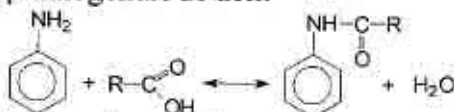
Omologii fenolului se supun nitrării în solvenți organici. De exemplu, p-crezolul se nitrează cu acid azotic diluat în benzen (grupa hidroxil are o capacitate mai mare de orientare în comparație cu grupa metil):

### 5. NITRAREA AMINELOR AROMATICE

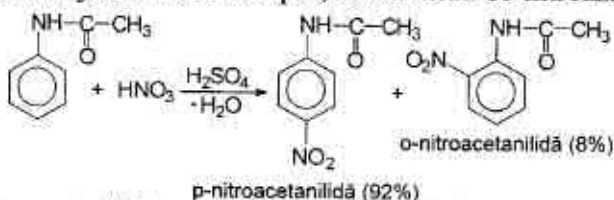
La nitrarea aminelor aromatice cu amestec nitrant, care nu conține oxizi de azot (pentru a evita oxidarea și diazotarea), în prezența unui surplus de acid sulfuric se obțin m-nitroamine. Aceasta are loc din cauza, că aminele cu acizii tari formează săruri, grupele de amoniu ale cărora orientează grupa nitro în poziția meta:



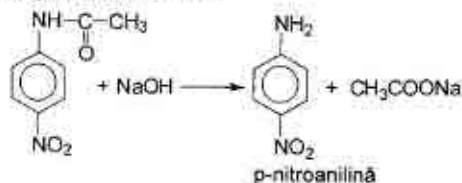
Pentru obținerea o- și p-nitroaminelor preliminar se „blochează” grupa amino. ”Blocarea” aminogrupei se efectuează prin acilare cu acizi, anhidride și halogenuri de acil:



Aminele acilate reacționează în continuare ușor cu amestec nitrant la temperatura joasă. De exemplu, acetanilida se nitrează la 3–5°C:



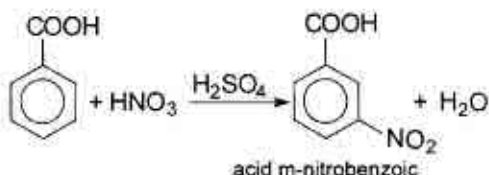
p-Nitroacetanilida este supusă procesului de hidroliză bazică cu scopul de a obține p-nitroanilină:



## 6. NITRAREA ACIZILOR AROMATICI

Acizii aromatici se nitrează cu amestec nitrant sau cu nitrat de sodiu (potasiu) în prezența acidului sulfuric concentrat.

În condițiile indicate acidul benzoic se supune nitrării conform următoarei reacții:

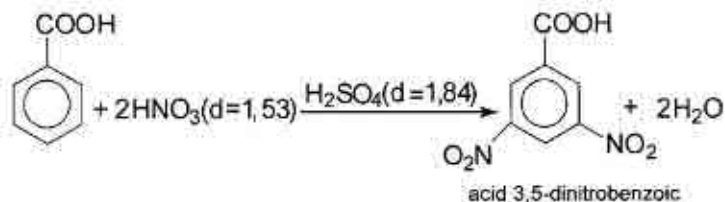


Acizii o- și p-nitrobenzoici se obțin prin oxidarea o-nitrotoluenului și p-nitrotoluenului (cu bicromat de sodiu în mediu acid, permanganat de potasiu în mediu bazic și alți oxidanți):



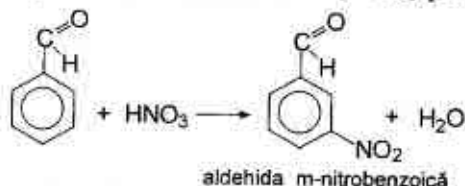
Pentru introducerea a două nitrogrupe în acidul benzoic sunt necesare condiții mai aspre: amestecul nitrant este alcătuit din acid azotic fumans și acid sulfuric concentrat.

În așa condiții acidul benzoic se nitrează până la acid 3,5-dinitrobenzoic cu randamentul de 60%:

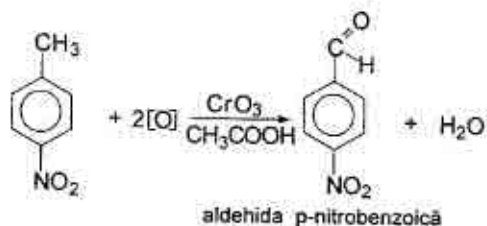
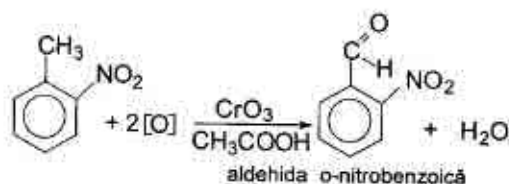
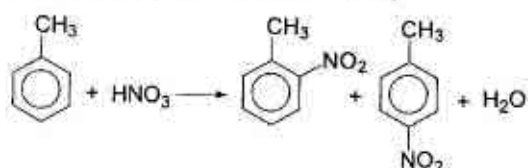


## 7. NITRAREA COMPUSILOR CARBONILICI AROMATICI

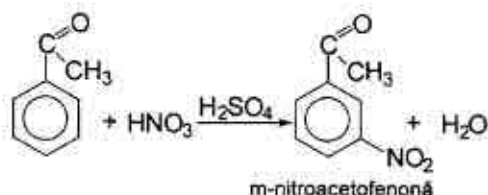
Grupele alchidică și cetonică sunt orientanți de ordinul II, care orientează substituția ulterioară în poziția meta. Însă influența de orientare a grupei carbonil în comparație cu alți orientanți de ordinul II, de exemplu, cu grupa nitro, nu este atât de evidentă. Aldehida benzoică se nitrează cu nitrat de potasiu în acid sulfuric concentrat la 0-+5°C sau cu acid azotic anhidru la -10-0°C. Aldehida m-nitrobenzoică obținută este separată de izomerul orto (20 %) prin cristalizare:



Aldehidele o- și p-nitrobenzoice se prepară prin nitrearea toluenilor corespunzători și apoi prin oxidarea o- și p-nitrotoluenilor obținuți (în calitate de oxidanți se utilizează, de exemplu, anhidrida cromică în acid acetic sau anhidrida acetică):



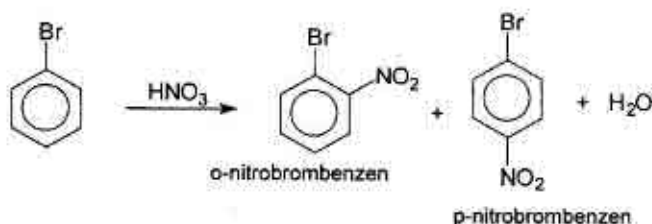
Nitrarea directă a acetofenonei (metilfenilcetonei) cu amestec nitrant (acidul azotic cu  $d=1,43$  și acidul sulfuric cu  $d=1,84$  la  $0^{\circ}\text{C}$ ) conduce la formarea m-nitroacetofenonei:



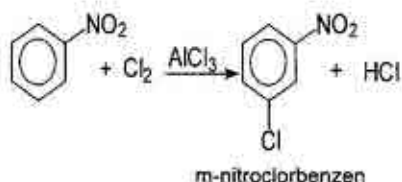
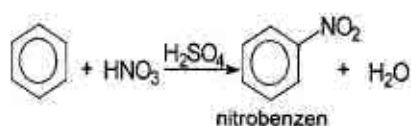
### 8. NITRAREA DERIVAȚILOR HALOGENAȚI AROMATICI

Nitrarea derivaților halogenați aromatici în majoritatea cazurilor conduce la formarea amestecului de izomeri o- și p-nitrohalogenobenzenici (izomerul para se obține în cantitatea predominantă).

Deși halogenii sunt orientați de ordinul I (deoarece orientează substituția în pozițiile orto și para), ei dezactivează nucleul benzenic și astfel nu ușurează nitrarea. Condițiile reacției de nitrare a derivaților halogenați aromatici sunt aproximativ aceleași, ca și la nitrarea benzenului. De exemplu, amestecul de o- și p-nitrobrombenzen se obține la nitrarea brombenzenului cu amestec nitrant alcătuit din acid azotic ( $d=1,42$ ) și acid sulfuric ( $d=1,84$ ) la încălzire slabă. Randamentul este aproape cantitativ, iar izomerii obținuți se separă prin cristalizare:



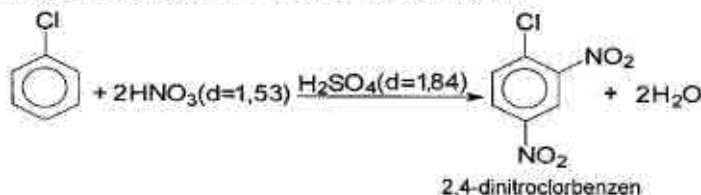
Derivații m-nitrohalogenbenzenici se obțin prin două metode:  
a) nitrarea benzenului și apoi halogenarea nitrobenzenului obținut:



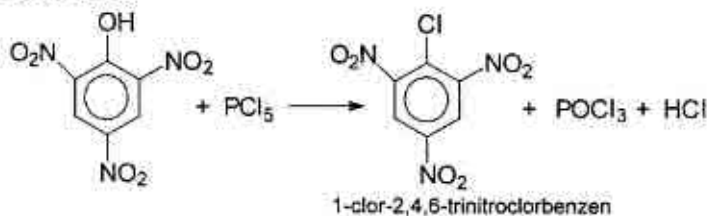
b) diazotarea m-nitroanilinei cu obținerea sării de m-nitrofenil-diazoniu și apoi reacția acestei sării cu eliminare de azot (reacția Zandmeyer):



Nitrarea derivaților halogenați aromatici în condiții mai aspre duce la formarea produșilor dinitrosubstituiți. De exemplu, la nitrarea clorbenzenului cu amestec nitrant la 100–120°C se obține 2,4-dinitroclorbenzen cu randamentul de 78%:

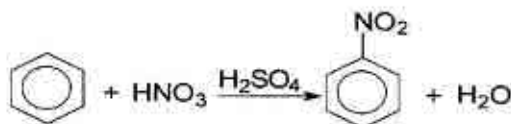


Introducerea a trei grupe nitro în ciclul benenic prezintă o sarcină grea. Din această cauză 1-clor-2,4,6-trinitrobenzenul (clorura de picril) se prepară prin metoda indirectă din acid picric și pentaclorura de fosfor:



### 5.3.1. Practica nitrării

#### 1. NITROBENZEN



#### Reactive:

1. Benzen – 15,6 g;
2.  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,4$ ) – 28 g;
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) – 46 g;
4. Soluție de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu  $\omega=3-5\%$ ;
5.  $\text{CaCl}_2$  calcinat.

#### Utilaj:

1. Balon de reacție (100 ml);
2. Termometru ( $250^\circ\text{C}$ );
3. Baie de apă;
4. Refrigerent aerian;
5. Pâlnie de separare;
6. Baloane conice (50 ml),
7. Pâlnie simplă;
8. Hârtie de filtru;
9. Instalație pentru distilarea simplă.

În balonul de reacție se introduc 28 g de acid azotic și treptat la agitare se adaugă 46 g de acid sulfuric. Amestecul nitrant obținut se răcește până la  $25-30^\circ\text{C}$  și apoi la amestecul nitrant se toarnă în porțiuni mici 19,5 ml de benzen. Balonul pe parcursul reacției se răcește la baia de apă în așa fel ca temperatura masei reactante să nu întrecă  $50^\circ\text{C}$ . Apoi balonul de reacție se unește cu refrigerent aerian. Se agită energic 5–10 minute și apoi se încălzește pe baia de apă 40–50 min. la temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

▲ *Regimul de temperatură trebuie menținut strict pentru a evita formarea m-dinitrobenzenului.*

După aceasta amestecul reactant se trece în pâlnia de separare și se separă nitrobenzenul de stratul acid. Apoi nitrobenzenul se spală cu apă distilată, cu soluție de carbonat de sodiu cu partea de masă de 3–5%, apoi se repetă spălarea cu apă. Nitrobenzenul se trece într-un balon conic în care se adaugă câteva granule de clorură de calciu calcinată. Uscarea mai rapidă și mai eficientă a soluției de nitrobenzen

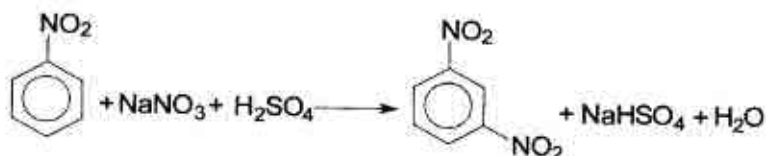


are loc prin agitarea permanentă a amestecului dat. Nitrobenzenul este total uscat atunci când soluția devine străvezie. Apoi soluția se filtrează de clorura de calciu prin filtru cutat și se distilează din balonul Wurtz cu refrigerent aerian. Se culege fracția ce se distilează în regimul de temperaturi 207–211°C.

▲ *Distilarea până la uscat este interzisă (poate avea loc descompunerea prin explozie a m-dinitrobenzenului)!*

Randamentul = 22 g.  $n_D^{15^\circ} = 1,5545$ .

## 2. m-DINITROBENZEN



*Reactive:*

1. Nitrobenzen – 10 g.
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. ( $d=1,84$ ) – 25 ml.
3.  $\text{NaNO}_3$  – 12,5 g.
4.  $\text{CaCl}_2$  calcinat.
5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Utilaje:*

1. Balon de reacție (100 ml).
2. Termometru ( $150^\circ\text{C}$ ).
3. Pahar chimic (200 ml).
4. Pâlnie de separare.
5. Pâlnie simplă.
6. Hârtie de filtru.
7. Baloane conice (150 ml).

În balonul de reacție se dizolvă 10 g de nitrobenzen în 25 ml de acid sulfuric concentrat, se introduce termometrul în lichid și se încălzește până la  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ .

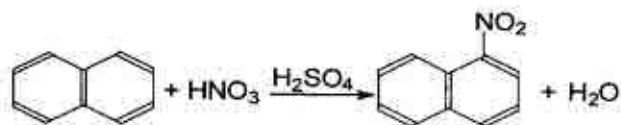
Ulterior în porțiuni mici se adaugă 12,5 g nitrat de sodiu pisat în așa fel, ca temperatura să nu depășească  $130^\circ\text{C}$ . Nitratul de sodiu se dizolvă, soluția de acid se tulbură și se observă eliminarea slabă a oxizilor de azot. Produsul format iese la suprafață în formă de strat uleios. Încălzirea se prelungește 30 minute. Conținutul balonului se răcește până la  $70^\circ\text{C}$  și se toarnă treptat la agitare în pahar cu 120–150 g gheață mărunțită. La aceasta dinitrobenzenul se sedimentează în formă de precipitat amorf. În continuare lichidul se decan-

tează, se adaugă 50 ml apă, carbonat de sodiu până la mediu bazic și se încălzește până la fierbere. Această operațiune se repetă încă de două ori adăugând câte 50 ml de apă. De fiecare dată soluția răcită se filtrează. Cristalele de m-dinitrobenzen se spală pe filtru de 2-3 ori cu apă rece, se presează între foile de filtru și se usucă în exicator deasupra clorurii de calciu sau la aer.

Randamentul = 12,5 g

Temperatura de topire = 89°C

### 3. 1-NITRONAFTALINĂ



*Reactive:*

1. Naftalină – 12,8 g.
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat ( $d=1,84$ ) – 10 g.
3.  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,4$ ) – 18,2 g.
4. Hârtie de indicator universal.

*Utilaj:*

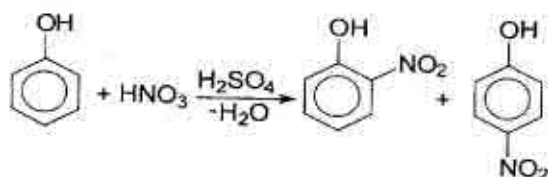
1. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
2. Cilindru (25 ml).
3. Termometru (100°C).
4. Pâlnie de separare.
5. Pahar chimic (200 ml).

În balonul conic de 50 ml se amestecă 10 g de acid sulfuric concentrat cu 7 ml apă și se adaugă 18,2 g de acid azotic. La amestecul nitrant, încălzit până la 50°C (termometrul se introduce în amestec), se adaugă 12,8 g naftalină pisată și se agită 60 minute la 50°C. Apoi temperatura se ridică până la 60°C, se agită încă o oră și soluția se trece în pâlnia de separare ce conține 100 ml apă rece. Amestecul se agită, se înlătură stratul apos acid, iar  $\alpha$ -nitronaftalina se trece într-un balon conic ce conține 50 ml apă și se fierbe de câteva ori timp de 15 minute până la dispariția mediului acid. Produsul topit se toarnă într-un pahar cu 100 ml apă rece.  $\alpha$ -Nitronaftalina se solidifică în formă de granule de culoare galben-roșietică.

Randamentul = 15 g

Temperatura de topire = 61°C

#### 4. O- ȘI P-NITROFENOL



##### Reactive:

1.  $\text{NaNO}_3$  – 40 g
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. ( $d=1,84$ ) – 50 g.
3. Fenol – 23,5 g.
4.  $\text{HCl}$  (2N) – 250 ml.
5. Cărbune activat.

##### Utilaj:

1. Balon de reacție cu 2 gâturi.
2. Termometru ( $100^\circ\text{C}$ ).
3. Pâlnie de picurare.
4. Pâlnie de separare.
5. Aparat pentru antrenarea cu vapori de apă.
6. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
7. Hârtie de filtru

În balonul de reacție adoptat cu termometru, care aproape atinge fundul lui și o pâlnie de picurare se dizolvă 40 g nitrat de sodiu în 100 ml apă. La soluția caldă se adaugă la agitare 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat. Amestecul se răcește până la  $20^\circ\text{C}$  și se picură la el din pâlnia de picurare amestecul alcătuit din 23,5 g fenol preliminar topit și 3 ml apă. Amestecul se menține la  $20^\circ\text{C}$  timp de 2 ore, agitându-l energic din când în când. Apoi soluția dată se trece într-o pâlnie de separare ce conține apă (raportul volumelor este de 1:2). Amestecul obținut se agită până când produsul uleios al reacției se separă de stratul apos. Stratul apos se elimină, iar produsul reacției se spală de 2–3 ori cu apă și se antrenează cu vapori de apă. o-Nitrofenolul se distilează în formă de lichid gălbui, p-nitrofenolul rămâne în vasul de antrenare. Distilarea se consideră terminată atunci, când din 2–3 ml de distilat la răcire nu se elimină sediment cristalin. o-Nitrofenolul se filtrează și se usucă între foile de filtru.

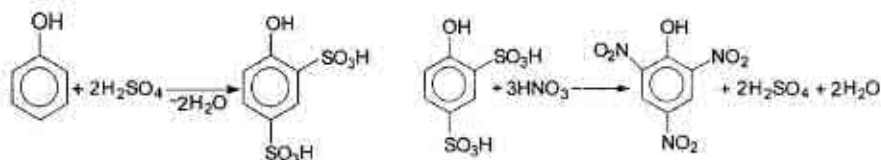
După antrenarea cu vapori de apă în vas rămâne p-nitrofenolul, care se filtrează prin pâlnia Buchner. Produsul brut se prelucrează cu

250 ml soluție de HCl de 2 N, se adaugă la el 0,2 g cărbune activat și se fierbe timp de 10–15 minute. Amestecul obținut se filtrează prin pâlnia Buchner preliminar încălzită. Filtratul se lasă la rece timp de 24 ore. p-Nitrofenolul sedimentat se filtrează și se usucă între foile de filtru.

Randamentul (o-nitrofenol) = 12 g  $T_{top}$ . (o-nitrofenol) = 45°C

Randamentul (p-nitrofenol) = 8 g  $T_{top}$ . (p-nitrofenol) = 113,6°C

### 5. 2,4,6-TRINITROFENOL



#### Reactive:

1. Fenol – 12,5 g.
2.  $H_2SO_4$  conc. ( $d=1,84$ ) – 62,6 g.
3.  $HNO_3$  ( $d=1,4$ ) – 49 g.
4.  $C_2H_5OH$ .

#### Utilaj:

1. Baloane (250 ml, 500 ml).
2. Pâlnie de picurare.
3. Baie de apă.
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Hârtie de filtru.

În balonul de 250 ml se amestecă 12,5 g fenol și 34 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul obținut se încălzește 30–40 minute la baia de apă până ce soluția de acid fenolsulfonic devine incoloră.

Soluția de acid fenolsulfonic se toarnă treptat la agitare într-un balon cu capacitatea de 500 ml, ce conține 50 ml apă rece. Balonul se răcește sub un get de apă, apoi la agitare energetică se adaugă treptat din pâlnia de picurare 30 ml acid azotic concentrat.

#### ▲ *Lucrați sub nișa de ventilare!*

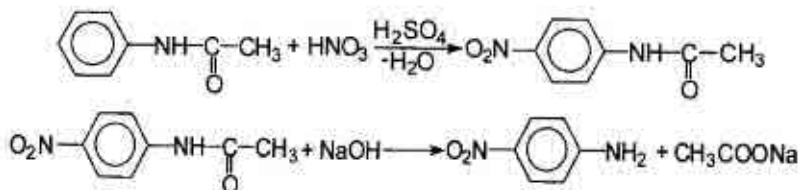
Balonul cu amestecul de reacție se încălzește 1,5–2 ore la baia de apă. După răcire se elimină cristale galbene de acid picric (2,4,6-trinitrofenol), la care se adaugă apă. Amestecul dat se agită, cristalele obținute se filtrează prin pâlnia Buchner și se spală de câteva ori cu

apă. Recristalizarea produsului de reacție se efectuează din soluție cu partea de masă a  $C_2H_5OH$  de 50 %.

Randamentul = 14 g

$T_{top.} = 122^\circ C$

### 6. 4-NITROANILINĂ



*Reactive:*

1. Acetanilidă – 13,5 g.
2.  $H_2SO_4$  conc. ( $d=1,84$ ) – 64,4 g.
3.  $HNO_3$  conc. ( $d=1,4$ ) – 11,2 g.
4. Soluție cu  $\omega$  ( $NaOH$ ) = 35%.
5.  $NaCl$ .
6.  $HCl$  diluat
7. Hârtie de indicator universal.

*Utilaj:*

1. Pahare chimice (100 ml).
2. Termometru ( $100^\circ C$ ).
3. Balon conic (200 ml).
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Hârtie de filtru
6. Vas de reacție (100 ml).
7. Refrigerent ascendent.

▲ *Sinteza necesită gheață!*

#### a) Fabricarea p-nitroacetanilidei

Într-un pahar chimic se introduc 13,5 g de acetanilidă și 30 ml acid sulfuric. Amestecul obținut se agită până când soluția devine incoloră. Pentru a evita hidroliza acetanilidei se menține temperatura reacției de  $25^\circ C$ . În continuare soluția obținută se răcește cu amestec de gheață și sare și treptat la agitare se adaugă amestecul nitrant alcătuit din 8 ml acid azotic concentrat și 5 ml acid sulfuric concentrat. La răcire temperatura nu trebuie să întrecă  $2-3^\circ C$  pentru a evita formarea o-nitroacetanilidei. Soluția obținută se agită încă 30 minute, se lasă peste noapte și apoi se trece într-un balon conic ce

conține 35 ml apă și 35 g gheață mărunțită. Imediat se sedimentează p-nitroacetanilida. Peste 30 minute sedimentul se filtrează, se spală cu apă, se transferă în paharul ce conține 50 ml apă. La aceasta se adaugă carbonat de sodiu până la mediu bazic și se încălzește până la fierbere. În continuare soluția se răcește până la 50°C, sedimentul obținut se filtrează, se spală cu apă rece și se usucă la aer.

Randamentul = 16 g

$T_{top.} = 215^{\circ}\text{C}$

#### b) Fabricarea p-nitroanilinei

În vasul de reacție se introduc 16 g p-nitroacetanilidă, 20 ml apă și 12 ml soluție cu partea de masă a NaOH de 35%. Vasul cu amestecul de reacție se unește cu refrigerent ascendent și conținutul vasului se fierbe timp de 2–3 ore până la hidroliza completă a p-nitroacetanilidei. La încălzire mediul reacției trebuie să fie permanent bazic. Sfârșitul reacției se apreciază adăugând o picătură de soluție reactantă la acid clorhidric diluat (se observă dizolvarea completă). În continuare amestecul reactant se răcește până la 40°C și se filtrează prin pâlnia Buchner.

p-Nitroanilina obținută se spală pe filtru cu apă și se usucă la aer.

Randamentul = 10–12 g.  $T_{top.} = 148^{\circ}\text{C}$

### 5.4. HALOGENAREA

**Halogenarea** este procesul chimic prin care se introduc unul sau mai mulți atomi de halogen (**F, Cl, Br, I**) în molecula unui compus organic. Combinațiile halogenate pot fi privite drept derivați ai hidrocarburilor.

Operația de halogenare prezintă o mare importanță atât pentru industria de sinteză organică, cât și pentru industria de medicamente, fiind aplicată pe scară largă datorită unor avantaje speciale:

- agenții de halogenare sunt reactivi și ieftini;
- procesul decurge ușor;

– compușii rezultați sunt reactivi și cu un preț de cost scăzut, fiind utilizați fie în calitate de intermediari, fie în calitate de medicamente cu proprietăți terapeutice destul de variate.

Derivații halogenați constituie materia primă, de la care se pot obține cele mai multe clase de compuși organici: alcoolii, aldehide, cetone, acizi, esterii, amine, amide, nitrili, aminoacizi.

### **HALOGENAREA HIDROCARBURILOR ALIFATICE ȘI A DERIVAȚILOR LOR**

Cea mai mare importanță au următoarele metode de introducere a atomului de halogen în molecula compusului alifatic:

- a) substituția directă a hidrogenului prin halogen;
- b) adiția moleculei de halogen sau a halogenurii de hidrogen la legătura multiplă;
- c) substituția prin halogen a grupei hidroxile în alcoolii.

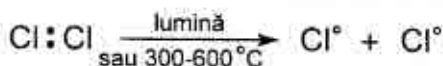
#### **Substituția directă a hidrogenului cu halogen**

Această metodă se efectuează la interacțiunea halogenului cu hidrocarbura saturată sub influența luminii. În absența luminii alcanii se pot halogena la temperaturi de 300–600°C. Așa o halogenare este catalizată de pereții vasului.

Mai frecvent se aplică clorurarea sau bromurarea (iodurarea este o reacție reversibilă, iar fluorurarea decurge foarte energic cu scindarea legăturilor C-C).

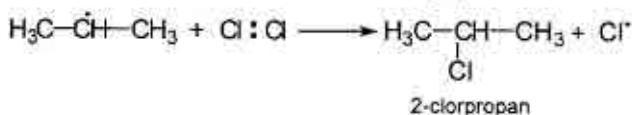
Procesul de halogenare a alcanilor este inițiat de raze ultraviolete și prezintă o reacție radicalică, care este alcătuită din 3 etape: inițiere, propagare, întrerupere. De exemplu, clorurarea propanului:

a) *inițiere*: sub acțiunea luminii ultraviolete moleculele de clor scindează homolitic cu formarea de radicali de clor:

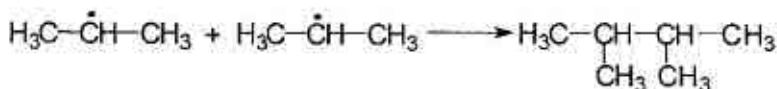
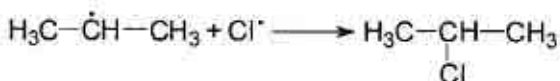


a) *propagare*: molecula de substrat (propan) este atacată de un radical de clor. În rezultat se formează doi radicali cu stabilitate dife-

rită: radicalul izopropil este mai stabil decât radicalul propil, de aceea radicalul izopropil se formează într-o cantitate mult mai mare. În continuare radicalul izopropil atacă o altă moleculă de clor formând produsul final: 2-clorpropan. Paralel cu 2-clorpropan se formează și produsul secundar: 1-clorpropan.



c. *întrerupere*: are loc recombinarea tuturor radicalilor liberi:



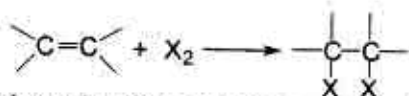
Analogic se halogenează cicloalcanii cu cicluri mijlocii și mari. Reacțiile de halogenare directă a combinațiilor alifatică sunt mai eficiente în cazurile, când în moleculă sunt prezenți atomi de hidrogen mobili. De exemplu, prezența grupei carbonil ușurează considerabil



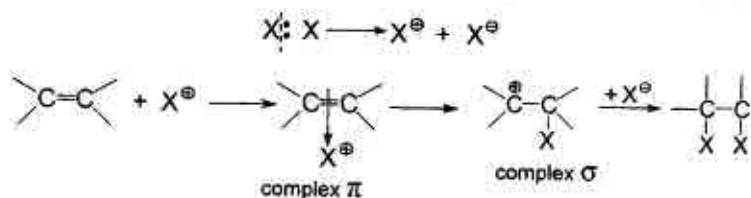


## Adiția halogenilor la legătura multiplă

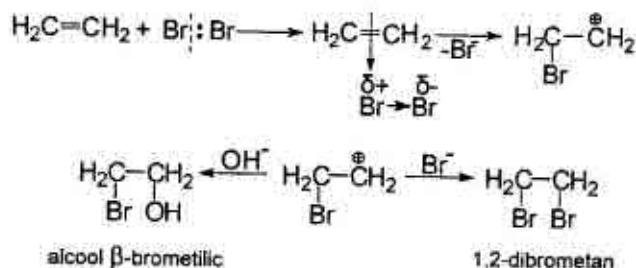
Hidrocarburile etilenice și derivații lor (alcooli nesaturați, esteri, aldehide, cetone, acizi, etc.) adăunează ușor clor, brom sau iod la legătura dublă:



Halogenarea hidrocarburilor nesaturate și a derivaților lor prezintă o reacție de adiție electrofilă. Inițial molecula de halogen se rupe heterolitic cu formarea de particulă electrofilă  $\text{X}^+$  și particulă nucleofilă  $\text{X}^-$ . În continuare particula electrofilă atacă molecula de substrat (compusul cu legătură dublă) formând complexul  $\pi$  (complex cu transfer de sarcină) și apoi complexul  $\sigma$ . Ulterior complexul  $\sigma$  este atacat de particula nucleofilă și se formează produsul final de adiție:

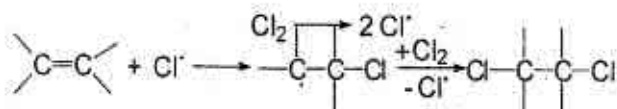


Acest mecanism se confirmă prin reacțiile de adiție „mixtă” la legătura dublă. De exemplu, adiția bromului în mediu apos la etilenă decurge cu formarea de 1,2-dibrometan și alcool  $\beta$ -brometilic:



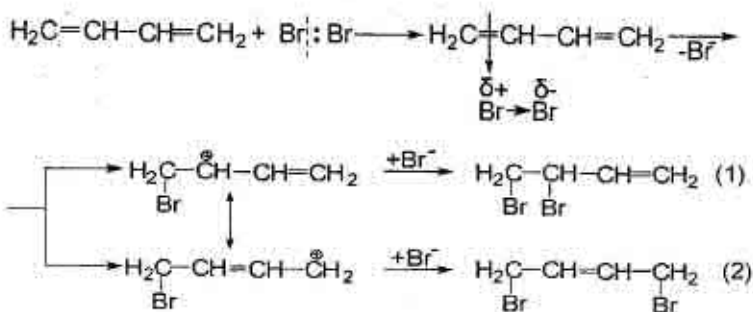
Dacă presupunem că molecula bromului adăunează cu ambii ioni ( $\text{Br}^-$  și  $\text{Br}^+$ ) concomitent, atunci bromhidrină nu s-ar forma.

Adiția halogenilor la alchene poate decurge după un mecanism radicalic, în prezența luminii sau a unor inițiatori radicalici:

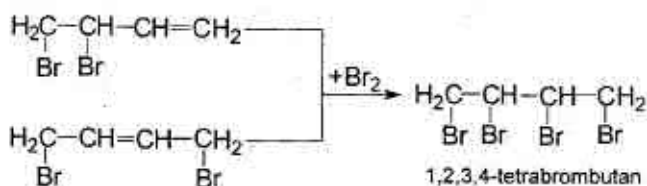


Hydrocarburile diene conjugate aditioneazã halogenii în pozițiile 1,4 și 1,2. De exemplu, la bromurarea butadienei randamentul produsului 1,4-dibromurat constituie 90 %, iar la clorurare se formeazã produși de aditie 1,4 și 1,2 în cantități egale.

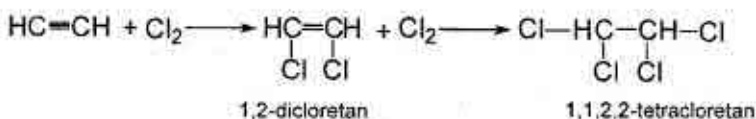
Mecanismul reacției de aditie electrofilã a bromului la butadienã se lãmurește prin formarea complexelor  $\pi$  și  $\sigma$ :



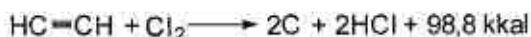
Aditia bromului la produșii formați (1) și (2) conduce la formarea 1,2,3,4-tetrabrombutanului:



Hydrocarburile acetilenice aditioneazã bromul sau clorul dupã urmãtoarea schemã:



Reacția de obținere a tetraclorețanului din acetilenă se efectuează catalitic ( $\text{SbCl}_3$ ), în fază lichidă. În fază gazoasă adiția clorului decurge foarte energetic, deseori cu explozie:

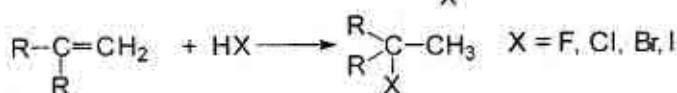
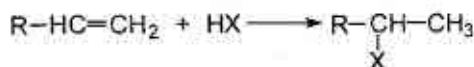


### Adiția halogenurilor de hidrogen la legătura multiplă

Hydrocarburile etilenice și derivații lor aditionează halogenuri de hidrogen cu formarea de derivați monohalogenati:

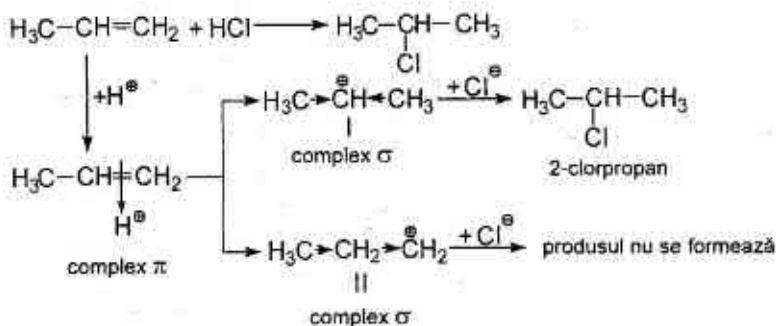


Omologii etilenei formează derivați monohalogenati secundari și terțieri în conformitate cu regula lui Markovnikov (hidrogenul se aditionează la atomul de carbon mai hidrogenat, astfel ca să formeze ca intermediari carbocationi mai stabili).



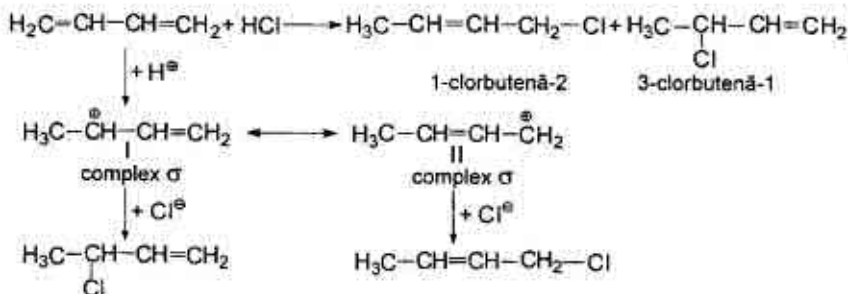
Deosebit de ușor decurge adiția (și în cazul clorurii de hidrogen) cu formarea derivatului halogenat terțiar.

Reacția de hidrohalogenare a olefinelor este o reacție de adiție electrofilă, mecanismul căreia se urmărește ținând cont de efectul static (efectul inductiv +I) și efectul dinamic (compararea stabilității complexelor  $\sigma$  I și II):

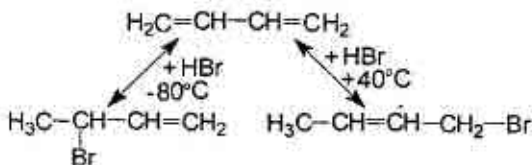


Complexul I este mai stabil în comparație cu complexul II (sarcina pozitivă este delocalizată datorită efectului inductiv +I al radicalilor metil).

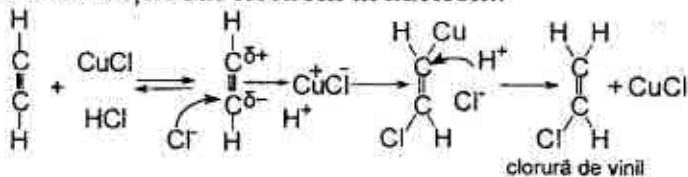
Hidrocarburile dienice conjugate adăuionează halogenurile în pozițiile 1,4 și 1,2. Particularitatea acestei adăuionii constă în formarea carbocationilor I și II cu o structură mezomeră:



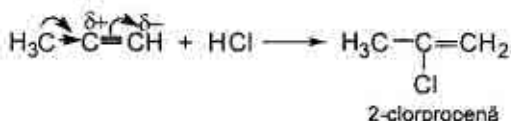
Conținutul produșilor de adăuionie – 1,2 și – 1,4 în amestec depinde nu numai de natura reactanților, ci și de condițiile de efectuare a reacției. Adăuionia-1,2 sau – 1,4 la butadienă depinde mult de temperatură. La – 80°C bromura de hidrogen dă 80% de produs de reacție – 1,2, iar la + 40°C dă 80% de produs de adăuionie – 1,4:



Adăuionia hidrohalogenurilor la legătura triplă decurge mai greu decât la cea dublă. Astfel, HCl se adăuionează la acetilenă în prezența catalizatorului de CuCl sau HgCl, care, de altfel, schimbă parțial mecanismul reacției din electofil în nucleofil:



Propina și ceilalți omologi ai acetilenei adăuionează HCl mai ușor (în lipsă de catalizator) în conformitate cu regula lui Markovnikov. Mecanismul reacției este de adăuție electrofilă:



## Substituția prin halogen a grupei hidroxil în alcoolii

### a) Interacțiunea hidracizilor halogenați cu alcoolii

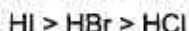
Interacțiunea cu hidracizii HX transformă alcoolii în halogenurile respective:



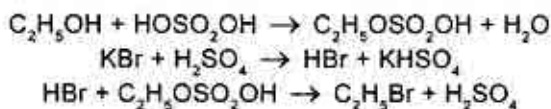
Reactivitatea alcoolilor depinde de structura radicalului R și se micșorează în următoarea ordine (la metanol crește):

alil, benzil > terțiar > secundar > primar < metil

Reactivitatea reactantului HX se micșorează astfel:



Reacțiile sunt catalizate de acizi minerali. De exemplu, bromura de etil poate fi obținută la interacțiunea etanolului cu bromură de potasiu și acid sulfuric concentrat la încălzire:



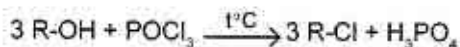
### b) Interacțiunea halogenanhidridelor acizilor minerali cu alcoolii

Interacțiunea alcoolilor cu halogenurile de fosfor decurge cu mult mai energetic în comparație cu hidracizii halogenați, în particular la folosirea compușilor fosforului cu halogenii, obținuți preliminar.

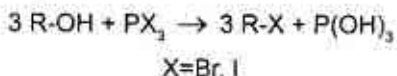
La un mol de alcool se consumă un mol de pentaclorură de fosfor:



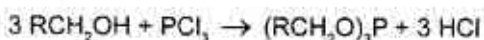
Cloroxidul de fosfor  $\text{POCl}_3$  în reacția de halogenare a alcoolilor este mai puțin activ. Capacitatea lui reactivă crește considerabil la încălzire?



Alcoolii primari, secundari și terțiari cu tribromura sau triiodura de fosfor formează halogenuri:



Alcoolii primari cu  $\text{PCl}_3$  formează esteri ai acidului fosforos, iar cei secundari în afară de esteri formează și alchene:

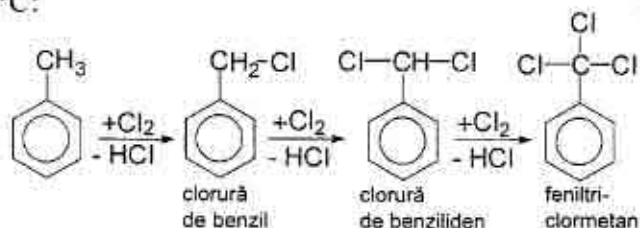


Numai alcoolii terțiari formează cu un randament mai mare cloruri de alchil. Ca produși secundari se obțin alchene:

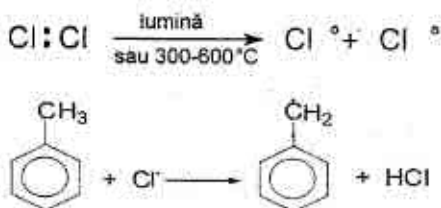


### Halogenarea arenelor benzenice în catena laterală

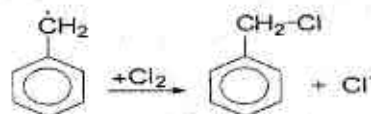
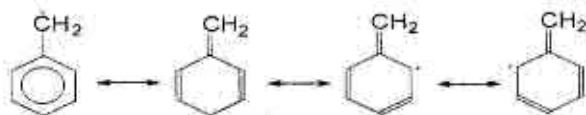
Reacția de halogenare a catenei laterale la arene decurge în absența catalizatorilor, în prezența luminii sau la temperaturii de 110–150°C:



Mecanismul reacției ( $\text{S}_\text{R}$ ) este similar halogenării fotochimice a alcanilor:



Radicalul benzil este stabilizat prin conjugare:

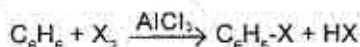


clorură  
de benzil

ș.a.m.d.

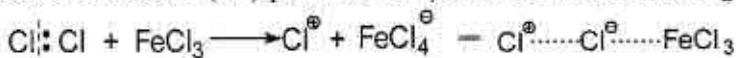
## Halogenarea arenelor benzenice și a derivaților lor în ciclu

Derivații halogenați aromatici se obțin în reacția arenelor cu halogen molecular ( $\text{Br}_2$  sau  $\text{Cl}_2$ ) numai în prezența catalizatorilor omogeni, în fază lichidă, conform reacției:

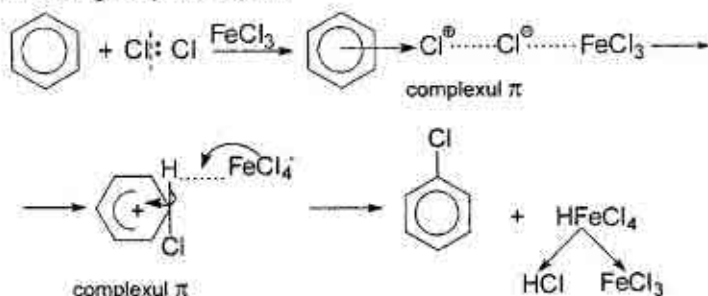


Catalizatorii folosiți sunt:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ .

Rolul catalizatorului într-o asemenea reacție, care decurge după un mecanism de substituție electrofilă ( $\text{S}_\text{E}$ ), constă în producerea particulei electrophile ( $\text{X}^+$ ) printr-o reacție de echilibru cu halogenii:



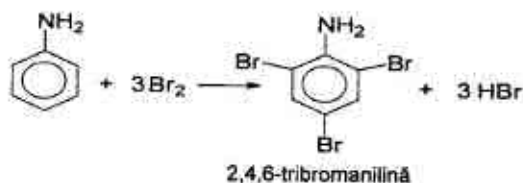
Mecanismul reacției de halogenare a benzenului se explică prin formarea complexelor  $\pi$  și  $\sigma$ :



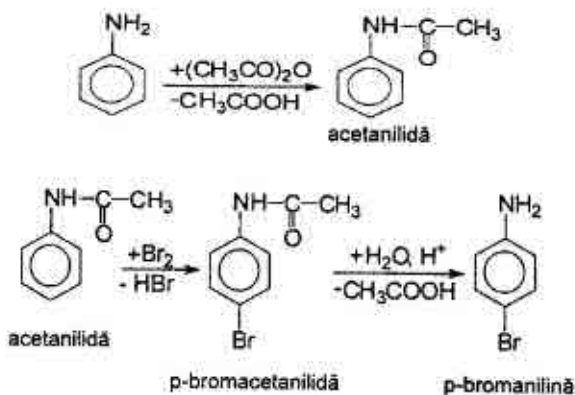


Halogenii sunt substituenți de ordinul I, care dirijează substituția ulterioară în pozițiile orto și para. Este de menționat faptul, că halogenobenzenul se halogenează în continuare cu mari dificultăți din cauza efectului  $-I$  mult mai pronunțat decât efectul  $+M$ .

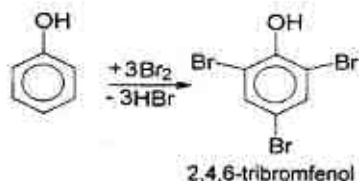
Omologii benzenului, la fel, participă în reacții de halogenare a ciclului benzenic. Prezența în ciclu a orientanților de ordinul I (grupele  $OH$ ,  $NH_2$  etc.) ușurează substituția hidrogenului din ciclul benzenic cu halogen. De aceea, atomii de hidrogen, fiind mai mobili, se substituie ușor în absența catalizatorilor. Reacția anilinei cu apa de brom conduce la formarea 2,4,6-tribromanilinei:



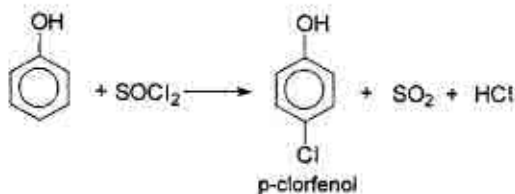
*p*-Bromanilina se obține prin metoda indirectă: inițial se acilează grupa amino a anilinei, apoi se bromurează acetanilida formată în poziția para datorită dificultăților sterice. În continuare *p*-bromacetanilida este supusă procesului de hidroliză în mediu acid:



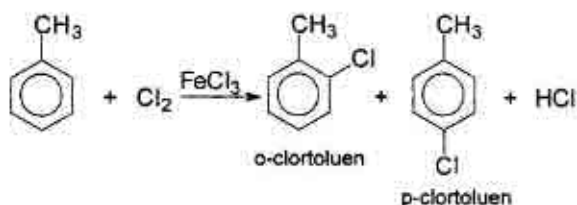
Analogic se bromurează fenolul cu apa de brom:



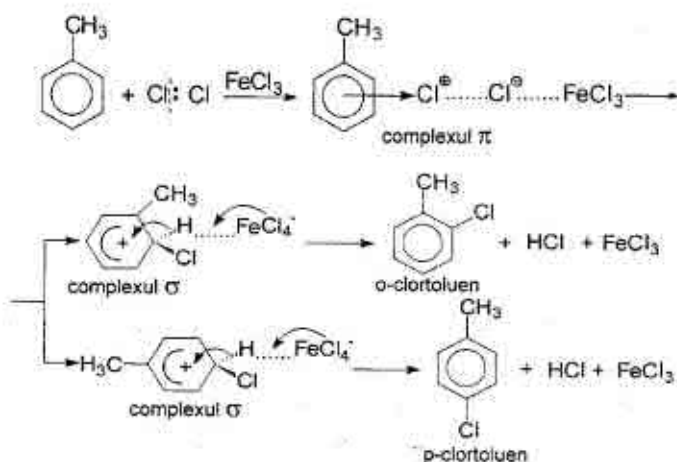
Introducerea numai a unui atom de halogen în molecula fenolului este posibilă folosind drept agent de halogenare halogenanhidridele acizilor minerali. De exemplu, la interacțiunea fenolului cu clorura de sulfuril se obține p-clorfenol (și o-clorfenol cu randament mic):



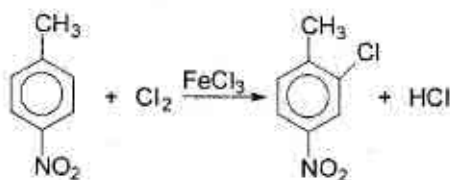
Toluenul reacționează cu clorul la întuneric și în prezența catalizatorului ( $\text{FeCl}_3$ ) formând o-clortoluen și p-clortoluen:



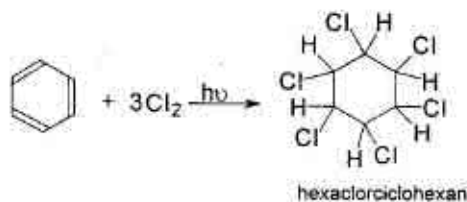
Reacția de halogenare a derivaților benzenului în ciclu decurge după același mecanism de substituție electrofilă ( $\text{S}_\text{E}$ ). De exemplu, clorurarea toluenului:



Prezența în nucleul benzenic a doi, trei substituenți permite substituția prin halogen a celui mai mobil atom de hidrogen. De exemplu, în reacția de bromurare a 4-nitrotoluenului se obține 2-clor-4-nitrotoluen (orientare acordată în poziția 2):

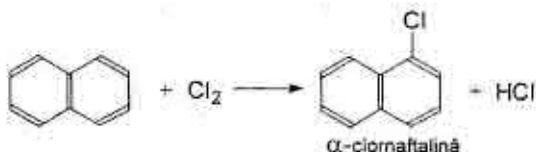


Prezența în nucleul arenelor benzenice a mai multor legături π permite adiția atomilor de halogen în prezența luminii și în lipsa catalizatorului. În calitate de produs final al reacției dintre benzen și clor se obține hexaclorociclohexan (insecticid de contact):

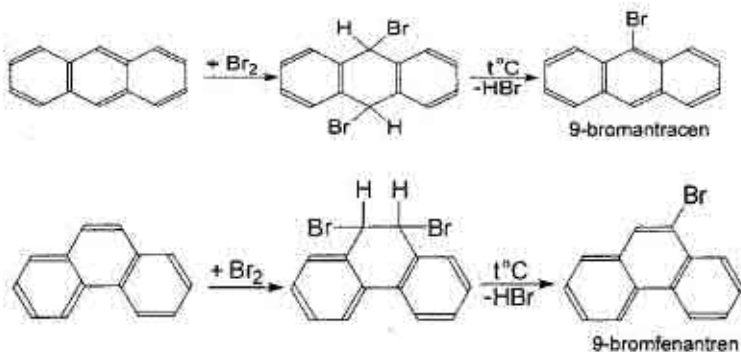


## Halogenarea arenelor policiclice cu nuclee condensate

Halogenarea arenelor policiclice cu nuclee condensate decurge în condiții mai blânde. De exemplu, naftalina formează produși  $\alpha$ -substituiți:

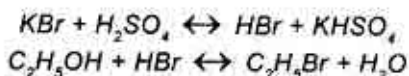


Antracenu și fenantrenul, la fel ca și naftalina, au caracter aromatic și participă la substituții electrophile. Însă spre deosebire de naftalină, ei manifestă o tendință (îndeosebi pronunțată la fenantren) spre reacții de adiție. Astfel, bromurarea antracenuului sau fenantrenului decurge cu formarea intermediară a produșilor de adiție, care pot fi izolați:



## 5.4.1. Practica halogenării

### 1. BROMURĂ DE ETIL



#### Reactive:

1. Etanol – 32 g.
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat ( $d=1,84$ ) – 138 g.
3. KBr – 60 g.
4.  $\text{CaCl}_2$  calcinat.

#### Utilaj:

1. Vase de reacție (50 ml, 150 ml).
2. Deflegmator.
3. Refrigerent descendent prin curent de apă.
4. Baie de nisip și de apă.
5. Recipiente.
6. Pâlnie de separare.
7. Termometru.

#### ▲ Sinteza necesită gheață!

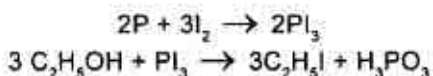
În vasul de reacție se introduce alcool, se adaugă 35 ml apă și la agitare și răcire permanentă se toarnă treptat 75 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul se răcește până la temperatura camerei și la agitare se adaugă bromură de potasiu pisată.

Vasul de reacție se unește cu un deflegmator și refrigerent descendent prin curent de apă. Amestecul reactant se încălzește la baie de nisip până la încetarea eliminării picăturilor uleioase în recipientul de colectare. Bromura de etil este volatilă, ceea ce necesită colectarea ei în apă cu gheață. În continuare bromura de etil se usucă cu clorură de calciu calcinat. Purificarea produsului de reacție se efectuează prin distilarea în intervalul de temperatură de 36–40°C.

Randamentul = 45 g

$T_{\text{fierb}} = 38^\circ\text{C}$

## 2. IODURĂ DE ETIL



### Reactive:

1. Iod pisat – 32 g.
2. Fosfor roșu – 3,1 g.
3. Etanol – 17 ml.
4. Hidrosulfid de sodiu.
5. Hidroxid de sodiu.
6.  $CaCl_2$  calcinat.

### Utilaj:

1. Vas de reacție (50 ml).
2. Baie de apă.
3. Pâlnie de separare.
4. Termometru ( $100^\circ C$ ).
5. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
6. Balon Wurtz.
7. Plasă de azbest.
8. Refrigerent ascendent prin curent de apă.
9. Refrigerent descendent.

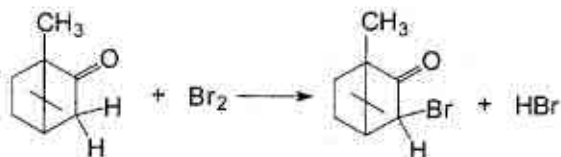
În vasul de reacție cu fosfor roșu se toarnă alcool și treptat la agitare, timp de 10 minute, se adaugă iodul bine pisat. Balonul se unește cu refrigerent ascendent și se încălzește la baie de apă timp de 2 ore, agitând periodic amestecul reactant. Apoi se schimbă refrigerentul ascendent cu refrigerentul descendent Liebig și se distilează iodura de etil la intervalul de temperaturi:  $71-73^\circ C$ . Ultimele porțiuni se distilează greu, din care cauză distilarea se prelungește la plasa de azbest.

Distilatul, colorat de iod în cafeniu se trece în pâlnia de separare, se spală de câteva ori cu apă pentru a îndepărta alcoolul și apoi cu soluție diluată de hidrosulfid de sodiu pentru a îndepărta iodul. Neutralizarea urmelor de iod se efectuează prin spălarea iodurii de etil cu soluție diluată de hidroxid de sodiu. Lichidul uleios de iodură de etil se usucă cu clorură de calciu calcinat și se distilează la baie de apă.

Randamentul = 25 g.

$T_{\text{fierb.}} = 72^\circ C$

### 3. BROMCAMFORĂ



#### Reactive:

1. Camforă – 3,8 g.
2. Brom – 4 g.
3. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### Utilaj:

1. Balon cu fund rotund (100 ml).
2. Pâlnie de picurare.
3. Baloane conice (100 ml, 250 ml).
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Baie de apă.
6. Hârtie de filtru.

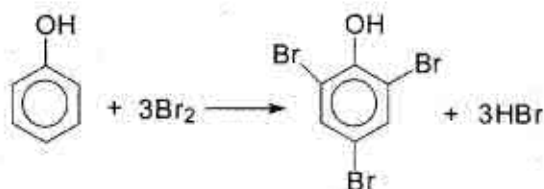
Balonul de reacție se astupă cu un dop, adoptat cu pâlnia de picurare și un tub îndoit de 2 ori sub un unghi de 90°, care se unește printr-un dop cu tăietura laterală cu un balon conic ce conține 25 ml apă. Tubul nu trebuie să fie introdus în apă.

În balonul de reacție se introduc 3,8 g de camforă și treptat din pâlnia de picurare se toarnă 4 g de brom. În rezultat se elimină bromura de hidrogen, care este absorbită de apa din balonul conic. Amestecul reactant se agită periodic, adăugând noi porțiuni de brom până la încetarea eliminării bromurii de hidrogen. Dacă la temperatura obișnuită bromura de hidrogen nu se elimină, balonul de reacție se încălzește la baie de apă până la începutul eliminării energice a bromurii de hidrogen.

După adăugarea bromului amestecul reactant se încălzește la baie de apă timp de 2–3 ore, apoi la temperatura de 50° C masa reactantă se trece într-un balon ce conține 125–150 ml soluție cu partea de masă a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 10 %. Bromcamfora sedimentată se filtrează, se spală cu apă rece și se usucă între foile de filtru.

Randamentul = 70 %.  $T_{\text{top.}} = 78^{\circ}\text{C}$

#### 4. TRIBROMFENOL



##### Reactive:

1. Fenol – 12 g.
2. Brom – 62 g.

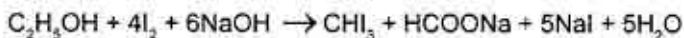
##### Utilaj:

1. Baie de apă.
2. Balon cu fund rotund (200 ml).
3. Agitator mecanic.
4. Pâlnie de picurare.
5. Termometru (100°C).
6. Pâlnie Buchner și balon Bunze.
7. Hârtie de filtru.

În balonul de reacție, adoptat cu agitator mecanic, termometru și pâlnie de picurare se introduc 12 g de fenol și 60 ml apă. La agitare și răcire cu apă de gheață din pâlnie se picură timp de 3–4 ore 62 g de brom la regimul de temperatură de 10–15°C. După adăugarea bromului, amestecul reactant se agită 60 minute la temperatura camerei și apoi se încălzește la baie de apă 15–60 minute la regim de 35–40°C. Produsul reacției se lasă peste noapte. Sedimentul obținut se filtrează, se spală cu apă și se usucă între foile de filtru.

Randamentul = 38 g.      T<sub>top.</sub> = 91 – 92°C

#### 5. IODOFORM



##### Reactive:

1. Iod – 3 g.
2. Etanol – 3 ml.
3. NaOH.

##### Utilaj:

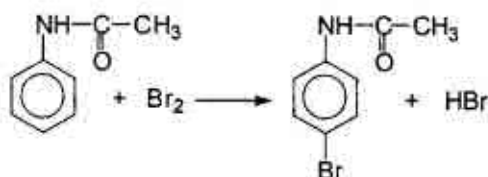
1. Pahar chimic (100 ml).
2. Termometru (100°C).
3. Balon conic (50 ml).
4. Pâlnie de picurare.
5. Aparat pentru filtrare.



În paharul chimic se dizolvă 3 g de iod în 3 ml etanol. La soluția obținută se adaugă 30 ml apă. În rezultat iodul se sedimentează. Apoi din pâlnia de picurare se toarnă cu picătura soluție diluată de NaOH, agitând și încălzind amestecul de reacție până la 60–70°C. Baza se adaugă până la dispariția cristalelor de iod. În același timp din soluție încep să cadă cristalele de iodoform. În continuare amestecul se răcește, cristalele obținute se filtrează și se usucă între foile de filtru.

Randamentul – cantitativ.  $T_{top.} = 119^{\circ}\text{C}$ .

### 6. P-BROMACETANILIDĂ



#### Reactive:

1. Acetanilidă – 2,5 g.
2. Brom – 9,3 g.
3. Etanol.

#### Utilaj:

1. Balonul Wulf (50 ml).
2. Balonul Wurtz (500 ml).
3. Tub de sticlă cu o îndoitură.
4. Aparat pentru filtrare.
5. Baloane conice (50 ml).
6. Hârtie de filtru.

În balonul Wurtz se toarnă 250–300 ml apă și se adaugă 2,5 g acetanilidă pisată. Balonul se adoptă cu un tub îndoit, care atinge fundul lui și se unește cu balonul Wulf, în care se conțin 9,3 g de brom și o cantitate mică de apă. Îndoitura Wurtz se unește cu pompa de apă printr-un tub de cauciuc.

Pe parcursul funcționării pompei de apă vaporii de brom barbotează suspenzia de acetanilidă în apă. Cristalele de acetanilidă se transformă treptat în fulgi, care la sfârșitul bromurării se colorează în galben-oranj (p-bromacetanilidă). Sedimentul se filtrează, se spală cu apă și se recrystalizează din alcool.

Randamentul = 3,2 g.  $T_{top.} = 167 - 168^{\circ}\text{C}$ .

## 5.5. NITROZAREA

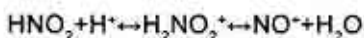
**Nitrozarea** se numește procesul de substituție a atomului de hidrogen din molecula unei hidrocarburi cu grupa nitrozo – N=O. La aceasta se obțin nitrozocombinații sau izonitrozocombinații – oxime.

### Agenții de nitrozare

Pentru introducerea nitrozogrupei în moleculele compușilor organici se folosesc următorii agenți: acidul azotos ( $\text{HNO}_2$ ), acidul nitrozilsulfuric, oxizii azotului, esterii acidului azotos, clorura de nitrozil.

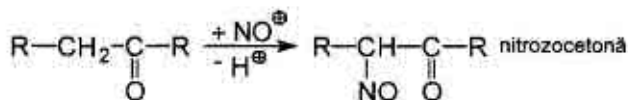
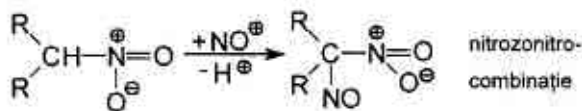
Utilizarea agentului de nitrozare depinde de capacitatea reactivă a substanței organice.

În multe cazuri drept agent de nitrozare este ionul  $\text{NO}^+$ , care formează în mediul acid, de exemplu:



### Nitrozarea compușilor alifatici

Se nitrozează numai compușii alifatici, care conțin atom de hidrogen mobil, activat de grupele acil, carbonil, nitro, ciano, de exemplu:

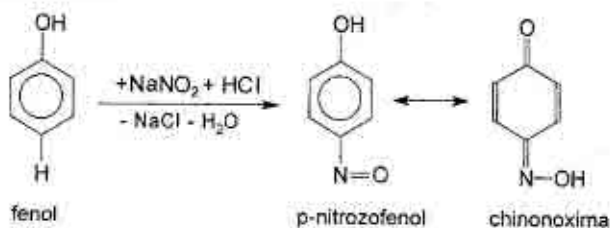


### Nitrozarea hidrocarburilor aromatice

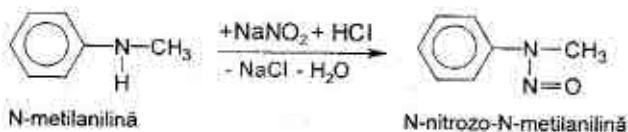
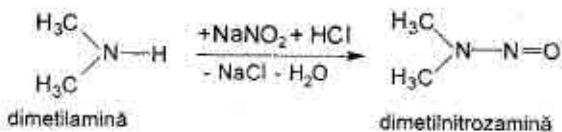
Hidrocarburile aromatice nitrozării directe nu se supun. Se nitrozează aminele terțiare alifatico-aromatice și fenolii. De exemplu, la nitrozarea dimetilanelinei (dimetilaminobenzenului) se obține p-nitrozodimetilanilină (grupa dimetilamino este orientant de ordinul I):



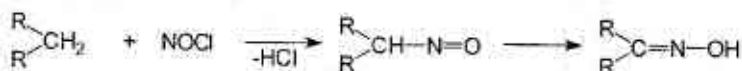
Din fenol se obține p-nitrozofenol, care se află în echilibru tautomerice cu chinonoxima:



La nitrozarea aminelor secundare alifatică și aromatică se obțin N-nitrozamine:

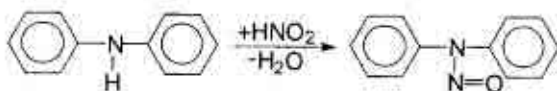


Pentru alcani reacția de nitrozare nu este caracteristică, dar prin tratare cu clorura de nitrozil alcanii se transformă în nitrozoalcani, care ușor se izomerizează în oxime. Reacția decurge după un mecanism radicalic:



## 5.5.1. Practica nitrozării

### 1. NITROZODIFENILAMINĂ



*Reactive:*

1. Difenilamină – 5,1 g.
2. Etanol—25 ml.
3. HCl conc. – 4 m.
4. NaNO<sub>2</sub> – 2,5 g.

*Utilaj:*

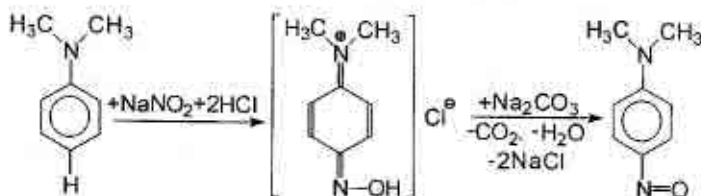
1. Termometru (100°C).
2. Pahar chimic (50 ml).
3. Cilindru (25 ml).
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Hârtie de filtru.
6. Baloane conice (50 ml).

▲ *Sinteza necesită gheață!*

Într-un pahar chimic se dizolvă 5,1 g difenilamină în 25 ml etanol. Soluția obținută se răcește până la 0°C și la ea se adaugă 4 ml HCl și 2,5 g nitrit de sodiu dizolvat în 3,5 ml apă. Sedimentul se filtrează și se recristalizează din alcool.

Randamentul = 4,5 – 4,8 g.  $T_{\text{top}} = 66 - 67^\circ\text{C}$

### 2. P-NITROZODIMETILANILINĂ



*Reactive:*

1. Dimetilamină – 10 g.
2. HCl (5 N) – 63 ml.
3. NaNO<sub>2</sub> – 6,3 g.
4. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

*Utilaj:*

1. Pahar cu pereți groși (200 ml).
2. Pâlnie de picurare.
3. Cilindru (100 ml).
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Hârtie de filtru.
6. Baloane conice (100 ml).

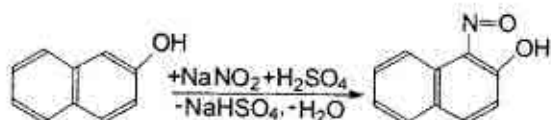
▲ *Sinteza necesită gheață!*

În paharul chimic se dizolvă 10 g dimetilanilină în 63 ml acid clorhidric 5N, apoi se adaugă 50–60 g gheață mărunțită și la agitare energetică se picură din pâlnia de picurare soluția preparată din 6,3 g nitrit de sodiu și 25 ml apă.

Clorhidratul p-nitrozodimetilanilinei de culoare galbenă – oranj se filtrează, se spală de 1–2 ori cu acid clorhidric 2N și se usucă la aer. În continuare 3–4 g de sare umedă se amestecă într-un pahar cu soluție  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (masa sării se calculează conform reacției). Când toată sarea va trece în stare liberă, ea se filtrează și se usucă la aer.

Randamentul = 90%.  $T_{\text{top}} = 80^\circ\text{C}$ .

### 3. 1-NITROZO-2-NAFTOL



*Reactive:*

1. 2-Naftol – 10 g.
2. Nitrit de sodiu – 5 g.
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. – 16,6 ml.
4. NaOH – 2,8 g.
5. Hârtie de indicator.

*Utilaj:*

1. Balon conic (250 ml).
2. Pâlnie de picurare.
3. Balon cu fund rotund (500 ml).
4. Termometru ( $150^\circ\text{C}$ ).
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
6. Hârtie de filtru.

▲ *Sinteza necesită gheață!*

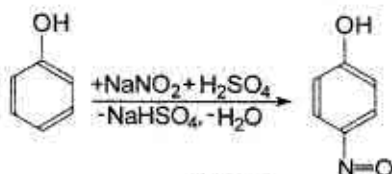
Într-un balon conic se prepară soluție din 2,8 g NaOH și 120 ml apă, la care imediat se adaugă 10 g de 2-naftol. Soluția obținută se transferă într-un balon cu fund rotund cu volumul de 500 ml, se răcește până la  $0^\circ\text{C}$  cu amestec de sare și gheață, se adaugă 5 g nitrit de sodiu, apoi la o agitare energetică timp de o oră se picură din pâlnie 16,6 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Temperatura amestecului se menține la  $0^\circ\text{C}$

(la amestecul reactant se adaugă 20 g gheață). După acidularea amestecului agitarea continuă încă o oră, apoi produsul se filtrează, se spală cu apă și se usucă.

Randamentul – cantitativ.

$T_{\text{top}} = 106^{\circ}\text{C}$

#### 4. P-NITROZOFENOL



*Reactive:*

1. Fenol – 4,7 g.
2. NaOH – 2 g.
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) – 9,5 g.
4.  $\text{NaNO}_2$  – 4,1 g.

*Utilaj:*

1. Termometru ( $150^{\circ}\text{C}$ ).
2. Pahar chimic (250 ml).
3. Pâlnie de picurare.
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Hârtie de filtru.
6. Baloane conice (50 ml).

#### ▲ Sinteza necesită gheață!

Într-un pahar chimic se amestecă 9,5 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. și 75 g gheață mărunțită. Agitând permanent soluția la temperatura de  $1-2^{\circ}\text{C}$  din pâlnia de picurare, timp de 30 min, se adaugă soluția preparată din 4,7 g fenol, 2 g hidroxid de sodiu și 4,1 g nitrit de sodiu în 50 ml apă. Soluția obținută se lasă 2 ore la temperatura camerei. p-Nitrozofenolul se filtrează, se spală cu apă de gheață și se usucă la  $50-60^{\circ}\text{C}$ .

Randamentul = 4,2 – 4,3 g.

$T_{\text{top}} = 126^{\circ}\text{C}$

### 5.6. DIAZOTAREA ȘI AZOCOMBINAREA

#### 1. DIAZOTAREA

La interacțiunea aminelor aromatice primare cu acidul azotos în mediu apos și în prezența acidului mineral se formează săruri de diazoniu (Gris, 1858). Reacția de obținere a sărurilor de diazoniu se numește reacție de diazotare:



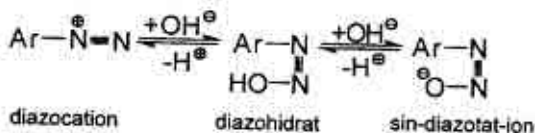




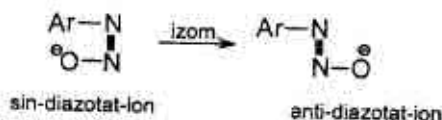
## 2. PROPRIETĂȚILE ACIDO-BAZICE ALE DIAZOCOMBINAȚIILOR

Adăugarea bazei la soluțiile sărurilor de diazoniu le transformă în diazohidrați, care sunt substanțe amfotere. Diazohidrații pot exista numai în soluții.

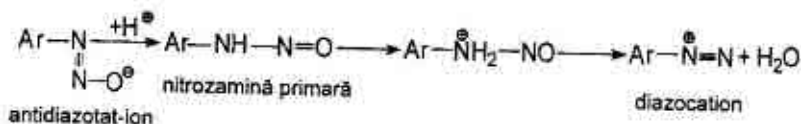
În soluții alcaline diazohidratul se transformă în sin-diazotat-ion, iar la acidularea soluției de diazohidrat se obține diazocation. Aceste procese sunt reversibile:



Sin-diazotat-ionul posedă capacitatea de a se izomeriza treptat în anti-diazotat-ion:



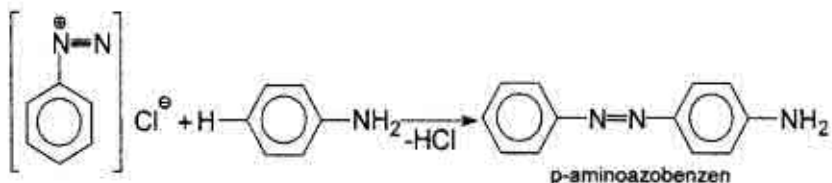
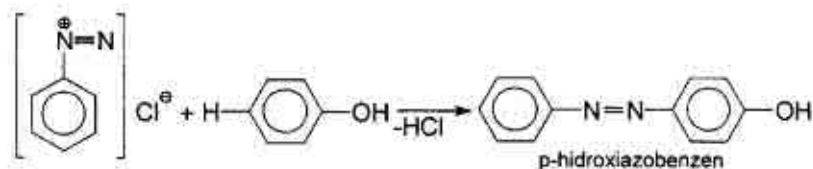
În mediu acid anti-diazotatul adăunează proton și se transformă în nitrozamină și diazocation:



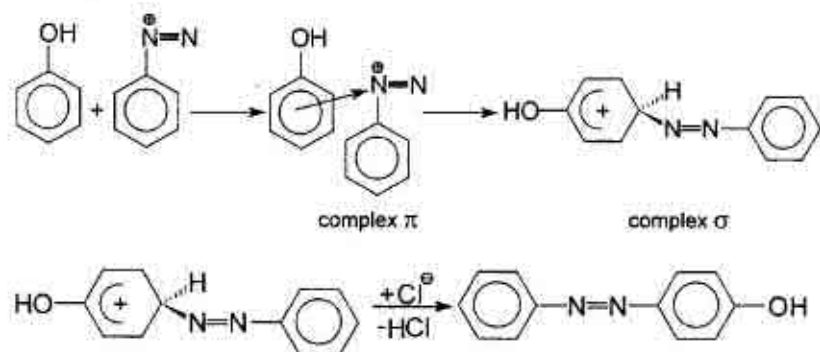
La acidularea rapidă a soluțiilor bazice a diazocombinațiilor nitrozamina poate fi separată în formă de sediment galben.

## 3. REACȚIILE DE AZOCOMBINARE

Azocombinarea se referă la reacțiile sărurilor de diazoniu fără eliminarea azotului. Aceste reacții decurg ușor la interacțiunea sărurilor de diazoniu cu fenoli în mediu slab bazic (pH = 7-8) și amine în mediu slab acid (pH = 5-7):



Azocombinarea decurge după un mecanism de substituție electrofilă (particula electrofilă este cationul de diazoniu) cu formarea complexelor  $\pi$  și  $\sigma$ :



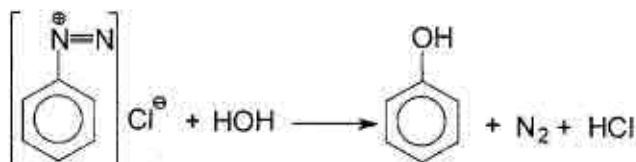
Azocombinarea cu fenolii și aminele aromatice decurge în poziția para mai activă pentru atacuri electrofile, iar dacă această poziție este ocupată – în poziția orto. Efectuarea azocombinării cu fenoli în mediu slab bazic este mai eficientă din cauza formării fenolat-ionului, care este un donor de electroni mai puternic decât grupa OH.

În mediu de acid tare combinarea cu amine aromatice este imposibilă, deoarece aminogrupa se transformă în cation de amoniu, care dezactivează ciclul benzenic.

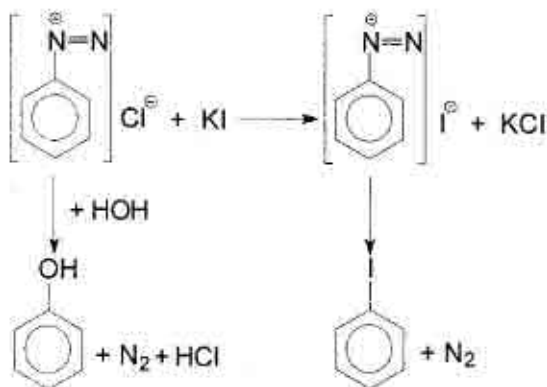
#### 4. REACȚIILE SĂRURILOR DE DIAZONIU CU ELIMINAREA AZOTULUI

Majoritatea diazocombinațiilor aromatice prezintă compuși instabili, care se descompun cu formarea de fenoli, nitrili, derivați halogenați, etc.

La încălzirea sărurilor de diazoniu în soluții apoase se obține fenol:

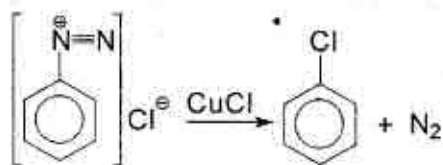


Substituția diazogrupei cu iod are loc la încălzirea sării de diazoniu cu soluție de iodură de potasiu:

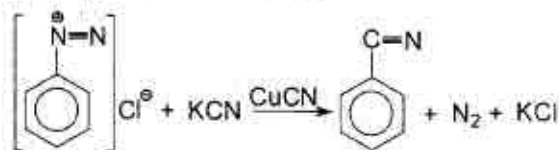


În calitate de produs secundar al acestei reacții se obține fenol. Prezența surplusului iodurii de potasiu blochează reacția secundară.

Substituția diazogrupei cu brom și clor în mod analog decurge cu un randament mic. Randamentul poate fi ridicat considerabil în prezența catalizatorului de CuCl sau praf de cupru (reacția Zandmeyer):



Nitrili se obțin în reacția cianurii de potasiu cu sarea de diazoniu. Această reacție decurge cu randament preparativ în prezența cianurii de cupru (I) sau a prafului de cupru:



### 5.6.1. Practica diazotării și azocombinării

#### 1. FENOL



*Reactive:*

1. Anilină – 9,3 g.
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84$ ) – 10 ml.
3.  $\text{NaNO}_2$  – 7,25 g.
4.  $\text{NaCl}$  – 7,5 g.
6.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru – 7 g.
7. Apă de brom.
8. Hârtie de iod-amidon.

*Utilaj:*

1. Pahar chimic (300 ml).
2. Pâlnie de picurare și de separare.
3. Balon cu fund rotund (500 ml).
4. Baie de apă și de nisip.
5. Refrigerent ascendent.
6. Instalație pentru distilare simplă și antrenarea cu vapori de apă.
7. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
8. Termometru ( $200^\circ\text{C}$ ).

▲ *Sinteza necesită gheață!*

În paharul chimic se toarnă 50 ml de apă distilată și 10 ml de acid sulfuric concentrat. La soluția caldă se picură la agitare din pâlnie

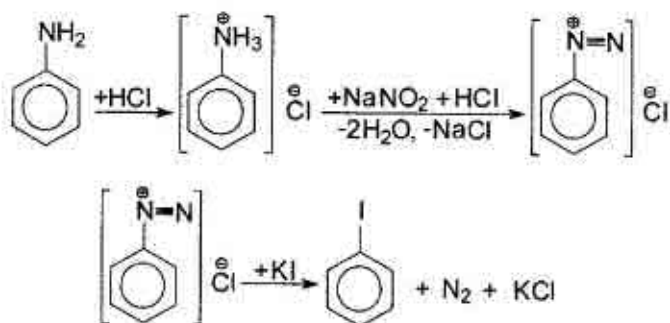
9 ml de anilină, proaspăt distilată. Soluția obținută se răcește până la temperatura camerei, iar apoi la agitare se adaugă 75 g de gheață mărunțită. La amestecul răcit până la 0–5°C se picură soluția răcită alcătuită din 7,25 g nitrit de sodiu și 20 ml apă. În timpul diazotării temperatura amestecului nu trebuie să întrecă 8°C, iar mediul reacției trebuie să fie acid. La sfârșitul diazotării în soluție este prezent acidul azotos, care poate fi identificat cu hârtie de iod-amidon (proba din soluție se întunecă). Soluția incoloră obținută se trece în balonul cu fund rotund și se lasă la temperatura camerei timp de 15–20 minute. În acest timp sulfatul de fenildiazoniu se descompune cu formarea fenolului și eliminarea azotului. Apoi balonul se unește cu refrigerent ascendent și amestecul de reacție se ține la regim de 40–50°C la baia de apă timp de 15–20 minute.

În continuare fenolul obținut se antrenează cu vapori de apă. Antrenarea se consideră terminată când proba distilatului se tulbură slab la adăugarea apei de brom. La distilat se adaugă 7,5 g NaCl și se agită până la dizolvarea ei, apoi cu ajutorul pâlniei de separare se extrage fenolul cu eter dietilic (de 2 ori câte 30 ml).

Extractul se usucă cu sulfat de sodiu anhidru, iar eterul se distilează la baia de apă. Fenolul se distilează, colectând fracția la 179–183°C. După răcire fenolul se solidifică.

Randamentul = 6 g.  $T_{top} = 41-43^{\circ}\text{C}$ .

## 2. IODBENZEN



*Reactive:*

1. Anilină – 9,3 g.
2. HCl (d = 1,19) – 25 ml.
3. NaNO<sub>2</sub> – 8 g.
4. KI – 20 g.
5. NaOH.
6. CaCl<sub>2</sub> anhidru.
7. Hârtie de iod-amidon.

*Utilaj:*

1. Pahar chimic (300 ml).
2. Pâlnie de picurare și de separare.
3. Balon cu fund rotund (500 ml).
4. Baie de apă și de nisip.
6. Instalație pentru distilare simplă și antrenarea cu vapori de apă.
7. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
8. Termometru (200°C).

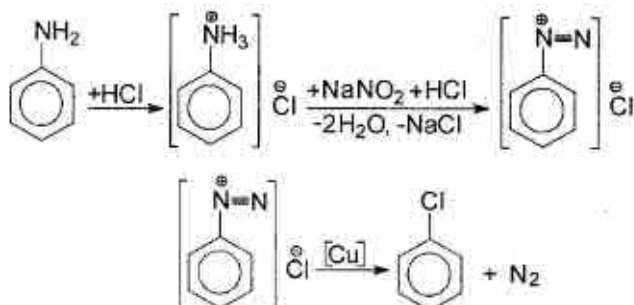
▲ *Sinteza necesită gheață!*

În paharul chimic, aranjat la baie de gheață, se toarnă 25 ml apă și 25 ml HCl concentrat. La soluția obținută se picură din pâlnie 9,3 g anilină, proaspăt distilată. Soluția obținută se răcește până la 0–5°C și la ea se picură soluția răcită alcătuită din 8 g nitrit de sodiu și 20 ml apă. În timpul diazotării temperatura amestecului nu trebuie să întrecă 8°C, iar mediul reacției trebuie să fie acid. La sfârșitul diazotării în soluție este prezent acidul azotos, care poate fi identificat cu hârtie de iod-amidon (proba din soluție se întunecă). Soluția incoloră obținută se trece în balonul cu fund rotund și la ea se adaugă soluția alcătuită din 20 g iodură de potasiu și o cantitate minimă de apă. Amestecul de reacție se ține la rece timp de 2–3 ore. Apoi balonul se unește cu refrigerent ascendent și amestecul de reacție se încălzește la baie de apă până la încetarea eliminării azotului.

După aceasta la soluție se adaugă NaOH până la mediu bazic (pentru a transforma fenolul în fenolat de sodiu) și se antrenează cu vapori de apă până la încetarea eliminării picăturilor uleioase de iodbenzen. Iodbenzenul se separă de stratul apos și se usucă cu CaCl<sub>2</sub> anhidru. În continuare produsul de reacție se distilează, colectând fracția la 185–190°C.

Randamentul = 16 g.       $n_D^{20} = 1,6211$

### 3. CLORBENZEN



#### Reactive:

1. Anilină – 20 g.
2. HCl (d = 1,19) – 70 ml.
3. NaNO<sub>2</sub> – 13 g.
4. Cu (praf) – 13 g.
5. Eter dietilic – 40 ml.
6. Hârtie de iod-amidon.

#### Utilaj:

1. Pahar de porțelan (400 ml).
2. Baie de apă și de nisip.
3. Pâlnie de picurare și de separare.
4. Instalație pentru distilare simplă și antrenarea cu vapori de apă.
5. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
6. Termometru (150°C).

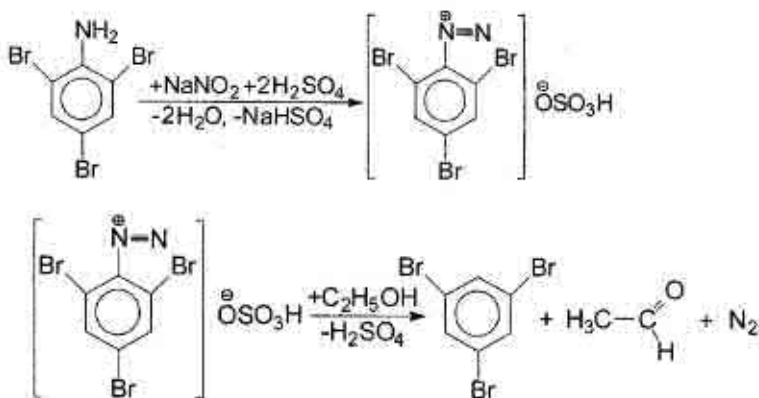
#### ▲ Sinteza necesită gheață!

În paharul de porțelan se toarnă 30 ml de apă distilată, 20 g de anilină și, la agitare, 70 ml HCl concentrat. Amestecul se răcește până la 5°C și la amestec se adaugă treptat soluția alcătuită din 15 g de nitrit de sodiu și 30 ml apă. Sfârșitul diazotării se apreciază cu hârtia de iod-amidon (proba din soluție se întunecă). După aceasta la răcire în pahar se adaugă 3 g praf de cupru (începe eliminarea energetică a azotului). Când eliminarea azotului încetează, paharul se scoate din baie cu gheață și la agitare se adaugă încă 10 g praf de cupru. Imediat după aceasta clorbenzenul se antrenează cu vapori de apă până la încetarea eliminării picăturilor uleioase. Soluția se trece în pâlnia de separare și se separă clorbenzenul de stratul apos. În continuare stratul apos se extrage cu eter (de 2 ori câte 20 ml). Extractul de eter se unește cu clorbenzenul și se usucă cu clorură de calciu anhidru.

Eterul se distilează la baia de apă, iar clorbenzenul se colectează în intervalul 127–132°C.

Randamentul – 70%.  $T_{\text{ficrb.}} = 132^\circ\text{C}$ .

#### 4. 1,3,5-TRIBROMBENZEN



#### Reactive:

1. Tribromanilină – 2 g.
2. Etanol (abs.) – 15 ml.
3. Benzen – 5 ml.
4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. – 1 ml.
5.  $\text{NaNO}_2$  – 0,8 g.
6. Soluție de  $\text{BaCl}_2$ .
7. Cărbune activat.

#### Utilaj:

1. Balon cu fund rotund (50 ml).
2. Baie de apă.
3. Refrigerent ascendent.
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Baloane conice (50 ml).
6. Hârtie de filtru.

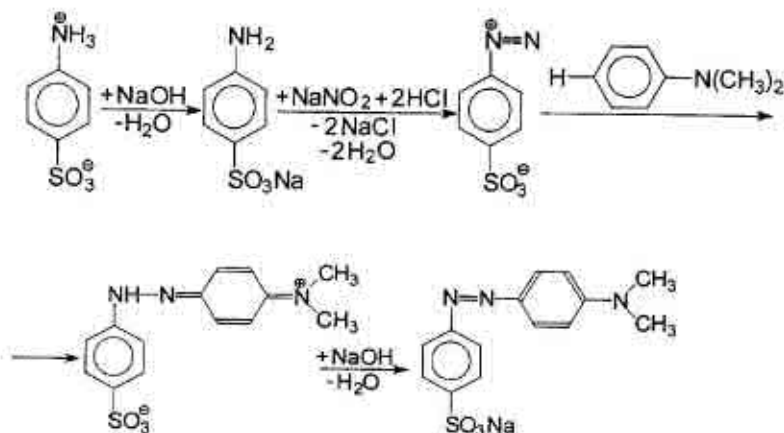
În balonul cu fund rotund se dizolvă 2 g de tribromanilină în amestecul alcătuit din 15 ml de etanol absolut și 5 ml de benzen uscat. Se adaugă 1 ml de acid sulfuric concentrat. Balonul se unește cu un refrigerent ascendent și amestecul de reacție se încălzește la baia de apă până ce sedimentul va fi total dizolvat. Apoi se adaugă treptat 0,8 g de nitrit de sodiu. În continuare balonul se încălzește atent la baia de apă timp de 30 minute, apoi amestecul de reacție se răcește.



La răcire se sedimentează tribrombenzen și sulfat de sodiu. Sedimentul se filtrează, se spală cu apă până ce ultimele picături de filtrat nu formează sediment cu soluția de  $\text{BaCl}_2$ . Sedimentul spălat se usucă și se recrystalizează din etanol și cărbune activat.

Randamentul = 0,5 g.  $T_{\text{top}} = 122^\circ\text{C}$ .

### 5. HELIANTINĂ (METILORANJ)



*Reactive:*

1. Acid sulfanilic – 5 g.
2. Dimetilanilină – 3 g.
3. Soluție de  $\text{NaOH}$  (2 N) – 12,5 ml.
4.  $\text{NaNO}_2$  – 2 g.
5.  $\text{HCl}$  (2 N) – 25 ml.
6. Roșu de Congo.

*Utilaj:*

1. Pahar chimic (100 ml).
2. Pahar de porțelan (200 ml).
3. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
4. Baloane conice (100 ml).
5. Hârtie de filtru.
6. Termometru ( $50^\circ\text{C}$ ).

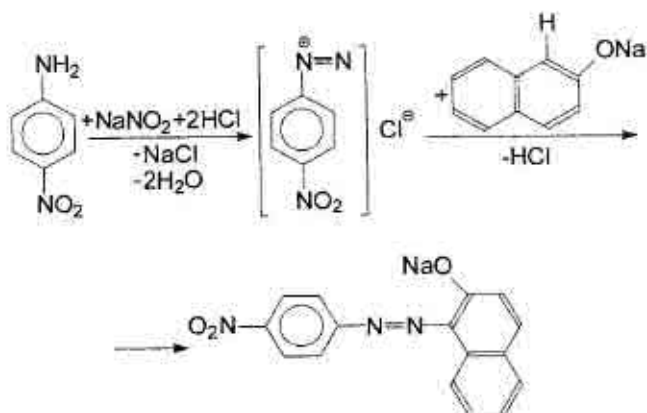
▲ *Sinteza necesită gheață!*

Într-un pahar chimic se dizolvă 5 g de acid sulfanilic în 12,5 ml de soluție  $\text{NaOH}$  2N și se adaugă soluția preparată din 2 g de nitrit de sodiu și 25 ml de apă. Soluția se răcește la gheață și la agitare energetică se trece în paharul de porțelan, ce conține 12,5 ml de soluție

de HCl 2N, răcită preliminar până la 1–2°C. După aceasta mediul soluției obținute trebuie să fie acid (proba cu roșu de Congo), iar sarea internă diazotată a acidului sulfanilic se elimină sub formă de sediment.

La suspenzia diazocombinației se adaugă soluția preparată din 3 g de dimetilanilină și 12,5 ml de soluție de HCl 2N. Colorantul violet-roșu format se lasă o oră la rece, apoi se adaugă soluție de NaOH până la mediu bazic: se formează sarea de sodiu a colorantului. Peste 1–1,5 ore sedimentul se filtrează și se recristalizează dintr-o cantitate minimă de apă. Colorantul se usucă la 30–40°C. Randamentul – cantitativ.

### 6. ROȘU DE P-NITROANILINĂ



#### Reactive:

1. p-Nitroanilină – 3,5 g.
2. HCl (1N) – 50 ml.
3. NaNO<sub>2</sub> – 1,8 g.
4. β-Naftol – 3,7 g.
5. CH<sub>3</sub>COONa – 3,5 g.
6. Soluție cu ω(NaOH) = 2%.

#### Utilaj:

1. Pahar de porțelan (200 ml).
2. Pâlnie de picurare.
3. Cilindru (50 ml).
4. Baloane conice (50 ml).
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
6. Hârtie de filtru.

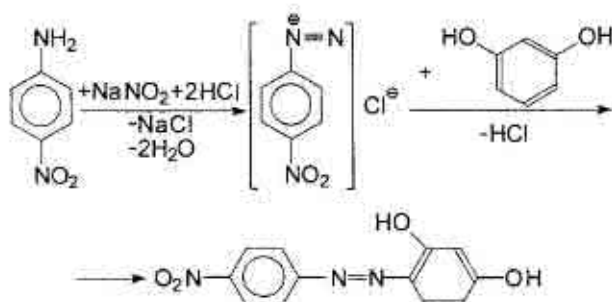
### ▲ Sinteza necesită gheață!

Într-un pahar de porțelan se dizolvă 3,5 g de p-nitroanilină pisată în 50 ml soluție de HCl 1N și 25 ml apă. Paharul se răcește la baia cu gheață și se picură din pâlnie la agitare energetică soluția preparată din 1,8 g nitrit de sodiu și 5 ml apă. Soluția diazocombinației obținute se filtrează.

Separat într-un balon conic se dizolvă 3,5 g acetat de sodiu în 5 ml apă și în alt balon conic se dizolvă 3,7 g β-naftol în soluție cu  $\omega(\text{NaOH}) = 2\%$ . Apoi la soluția filtrată a diazocombinației se adaugă soluția de acetat de sodiu și treptat, în porțiuni, se toarnă soluția bazică a β-naftolului. Colorantul format se ține timp de 30 minute la temperatura camerei, se filtrează, filtratul se spală cu apă pe pâlnia Buchner și se usucă la aer.

Randamentul – cantitativ.

## 7. 4-NITROBENZENAZOREZORCINĂ



### Reactive:

1. p-Nitroanilină – 6,9 g.
2. HCl (1:1) – 25 ml.
3. NaNO<sub>2</sub> – 4 g.
4. Rezorcină – 5,5 g.
5. Soluție cu  $\omega(\text{HCl}) = 5\%$ .
6. Soluție cu  $\omega(\text{NaOH}) = 5\%$ .
7. Roșu de Congo.

### Utilaj:

1. Pahar chimic (200 ml).
2. Pâlnie de picurare.
3. Cilindru (25 ml).
4. Baloane conice (50 ml).
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
6. Hârtie de filtru.
7. Termometru (200°C).

### ▲ *Sinteza necesită gheață!*

Într-un pahar chimic se dizolvă 6,9 g de p-nitroanilină pisată în 25 ml soluție de HCl (1:1). Paharul se răcește la baia cu gheață și se picură din pâlnie la agitare energică soluția preparată din 4 g nitrit de sodiu și 13 ml apă. Apoi la soluția diazocombinăției se adaugă soluția preparată din 5,5 g rezorcină și 60 ml soluție cu  $\omega(\text{NaOH}) = 5\%$ . Peste 60 minute se adaugă HCl diluat până la mediu acid (reacția cu roșu de Congo). Sedimentul format se filtrează, filtratul se spală cu soluție cu  $\omega(\text{HCl}) = 5\%$ , apoi cu apă până la mediu neutru. Colorantul se usucă la aer. Magnezon-I este o substanță de culoare roșie-portocalie sau roșie-închisă.

Randamentul – cantitativ.  $T_{\text{top.}} = 199\text{--}200^{\circ}\text{C}$ .

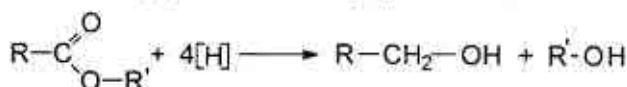
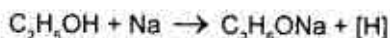
## 5.7. REDUCEREA

Reacțiile de reducere prezintă metode de obținere a multor combinații organice pe cale de laborator și în industrie. Din procesele tehnice, în care se folosesc reacțiile de reducere, trebuie de menționat hidrogenarea grăsimilor, prepararea coloranților de cadă (de exemplu, alb de indigo) și a multor preparate farmaceutice, hidrogenarea 2,2,4-trimetilpentenei în izooctan (combustibil cu proprietăți antidetonante).

În funcție de natura grupelor funcționale, care sunt supuse reducerii, se folosesc diferiți reducători (metale, hidrogen în prezența catalizatorilor, sulfuri alcaline, etc.).

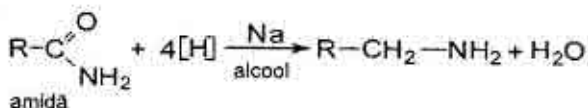
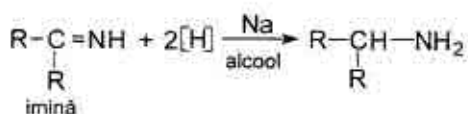
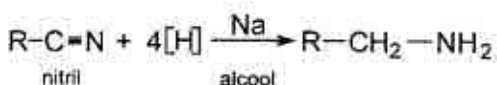
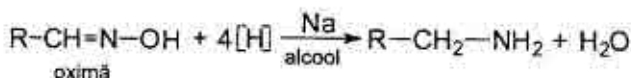
### 1. REDUCEREA CU SODIU METALIC ÎN MEDIU ALCOOLIC

Reducerea cu sodiu metalic în mediul alcoolic (metoda Bouveault-Blanc) se întreprinde la transformarea esterilor acizilor carboxilici în alcooli cu același număr de atomi de carbon. Reducerea se efectuează adăugând sodiu metalic la soluția esterului în alcool absolut. Inițial, sodiul metalic reacționează cu alcoolul generând hidrogen atomic, care în continuare reduce esterul:



În unele cazuri, în scopul de a ridica temperatura de fierbere a amestecului reactant, se folosesc alcoolii cu temperatura de fierbere ridicată, de exemplu, alcoolul butilic.

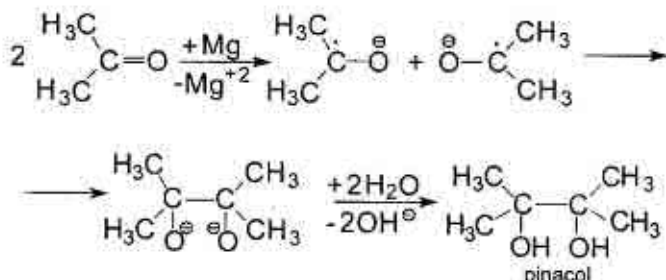
Prin această metodă se pot obține alcoolii saturați și nesaturați superiori, sinteza cărora prin alte metode necesită substanțe inițiale scumpe. În condiții identice oximele, iminele, amidele, nitrilii se reduc cu formarea aminelor alifatiche primare:



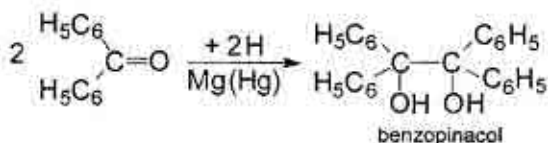
## 2. REDUCEREA CU AMALGAMĂ

În calitate de reducători se folosesc amalgamuri de sodiu, magneziu și zinc. Reducerea cu amalgam se efectuează în soluții apoase sau alcoolice. Masa reactantă are mediul puternic bazic. Amalgamul de sodiu se folosește la reducerea dienei conjugate, a aldehidelor și cetonelor.

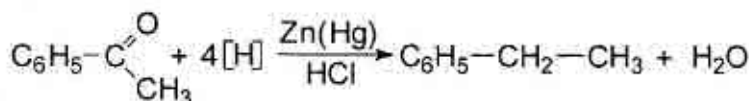
La reducerea cetonelor cu amalgamă de magneziu sau aluminii se obțin pinacoli. Formarea pinacolului are loc prin dimerizarea ion-radicalilor:



În mod analog din benzofenonă se obține benzopinacol:



Amalgamul de zinc are o vastă întrebuințare pentru reducerea alchidelor și cetonelor în hidrocarburile corespunzătoare. Reducerea decurge în prezență de acid clorhidric (reacția Clemmensen). De exemplu, din acetofenonă se obține etilbenzen cu randament preparativ:

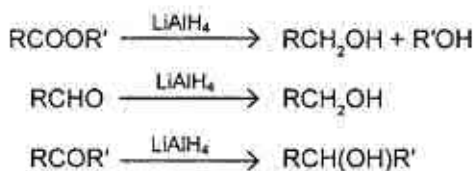


Alcoolii în condițiile reacției Clemmensen nu se supun reducerii.

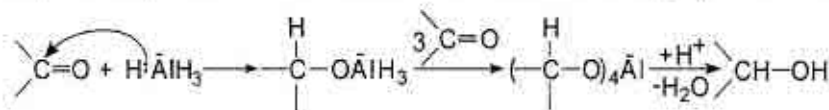
### 3. REDUCEREA CU TETRAHIDROALUMINAT DE LITIU

$\text{LiAlH}_4$  se obține la interacțiunea hidrurii de litiu cu clorură de aluminii în soluție eterică:  $4 \text{LiH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{LiAlH}_4 + 3 \text{LiCl}$

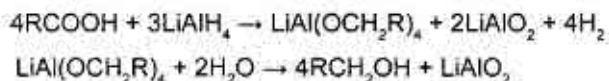
Tetrahidroaluminatul de litiu reduce alchidele, acizii carboxilici și esterii lor în alcoolii primari, iar cetonele – în alcoolii secundari:



Reducerea compușilor carbonilici cu  $\text{LiAlH}_4$  poate fi privită ca o reacție de adiție nucleofilă a ionului de hidroniu  $\text{H}^-$  la grupa carbonil:



De exemplu, reducerea acizilor decurge conform reacției:

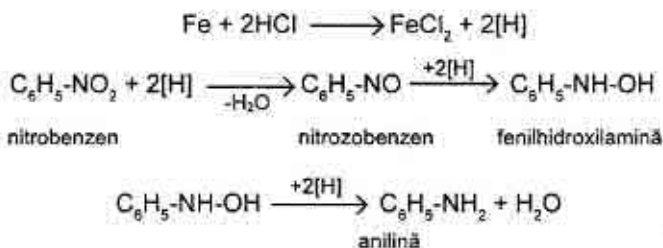


În condiții identice nitrili se transformă în amine primare, iar derivații halogenați – în hidrocarburi corespunzătoare.

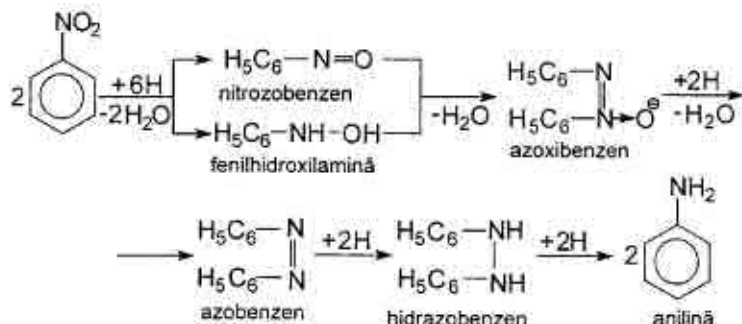
#### 4. REDUCEREA CU METALE ÎN MEDIU ACID SAU BAZIC

În sinteza organică drept reducători se folosesc fierul, staniul, clorura de staniu (II), sulfatul de fier (II) și unele săruri ale metalelor cu valență minimă. Acești compuși se întrebunțează la reducerea nitroderivaților alifatici și aromatici.

De exemplu, reducerea nitroderivaților în mediul acid decurge conform schemei:

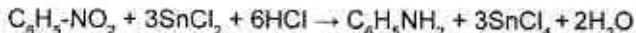


Iar reducerea nitroderivaților în mediu bazic decurge conform schemei:



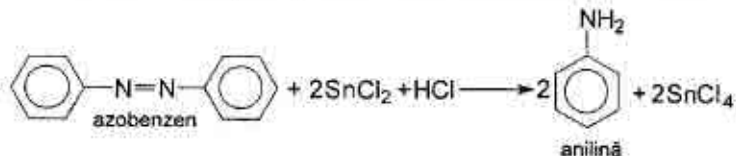
La reducerea cu staniu produsele intermediare nu pot fi identificate din cauză că viteza de reducere a lor întrece viteza de reducere a nitroderivatului.

Clorura de staniu în comparație cu staniul metallic are proprietăți reducătoare mai puternice, din care cauză are o utilizare vastă.



Cu ajutorul acestei reacții nitroderivații se pot reduce cantitativ.

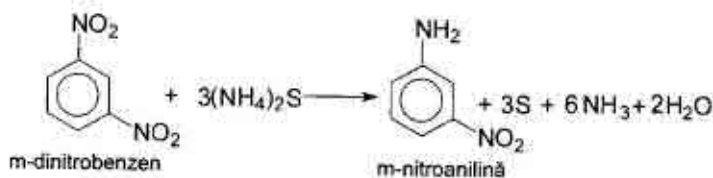
Clorura de staniu se mai folosește la reducerea azocoloranților cu formarea de amine. De exemplu, azobenzenul, care este o unitate structurală a azocoloranților, se reduce cu formarea anilinei:



Reducerea cu zinc în prezența bazei (NaOH, KOH) face posibilă obținerea produselor intermediare de reducere.

Mai puțin activi sunt așa agenți de reducere cum sunt sulfurile de sodiu și amoniu, cu ajutorul cărora se poate reduce numai una din câteva grupe nitro din moleculă. De exemplu, m-dinitrobenzenul poate fi transformat în m-nitroanilină:





## 5. REDUCEREA CATALITICĂ

Hydrogenarea catalitică se folosește la reducerea diferitor compuși organici. Ea are o utilizare vastă în sinteza organică.

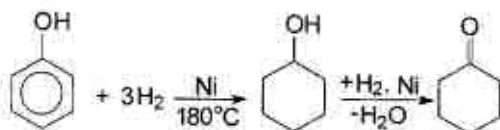
În calitate de catalizatori de hidrogenare se întrebuintează nichelul, negru de platină și de paladiu. Un catalizator foarte activ este nichelul Renei, care se obține la prelucrarea aliajului de nichel și aluminii (1:1) cu hidroxid de sodiu. În prezența nichelului Renei, platinei și paladiului hidrogenarea decurge la temperatura camerei, iar în prezența nichelului și cuprului – la încălzire.

Catalizatorii posedă o acțiune selectivă. În prezența cuprului are loc hidrogenarea compușilor nesaturați alifatici. Compușii aromatici în așa condiții nu se hidrogenează. În prezența catalizatorului negru de platină se efectuează hidrogenarea legăturilor multiple în compușii alifatici aliciclici, heterociclici și în catenele laterale ale compușilor aromatici.

Reducerea grupei carbonil în grupă alcoolică se efectuează în prezența cuprului la temperaturi de 180–220°C. La folosirea nichelului prin hidrogenare se pot obține hidrocarburi.

Hydrogenarea acizilor organici decurge la presiune, temperatură ridicată și în prezența catalizatorului crom-cupros.

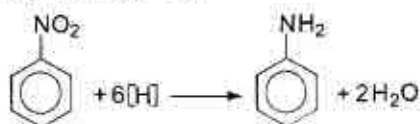
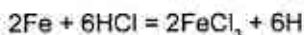
Hydrogenarea catalitică a fenolilor se efectuează prin metoda Sabatier în fază gazoasă la 180°C deasupra nichelului sau în fază lichidă la presiune. Din fenol se obține ciclohexanol și ciclohexanonă:



O întrebuințare vastă industrială are metoda de reducere electrolitică a compușilor organici (cu hidrogenul degajat la catod). Această metodă în practica de laborator se întâlnește rar.

## 5.7.1. Practica reducerii

### 1. ANILINĂ



#### Reactive:

1. Nitrobenzen – 10,3 ml.
2. Pilitură de fier – 20 g.
3. HCl conc. – 90 ml.
4. NaOH – 20 g.
5. Eter – 80 ml.
6. NaCl – 20 g.
7. KOH.

#### Utilaj:

1. Baie de apă.
2. Pâlnie de separare.
3. Refrigerent ascendent aerian.
4. Balon cu fund rotund (500 ml).
5. Baloane conice (100 ml).
6. Termometru (250°C).
7. Instalație pentru antrenarea cu vapori de apă.

În balonul cu fund rotund se introduc 10,3 ml de nitrobenzen și 20 g de pilitură de fier. Apoi în porțiuni mici (câte 1–2 ml) se adaugă acid clorhidric concentrat, de fiecare dată adoptând balonul cu refrigerent ascendent prin curent de aer și agitând energic conținutul balonului. După adăugarea a 20 ml acid, volumul rămas (70 ml) se adaugă în porțiuni de 8–10 ml. Dacă reducerea decurge prea energic, balonul se răcește cu apă. Apoi amestecul reactant se încălzește 30 min. la baia de apă, periodic agitând balonul. Dispariția mirosului de nitrobenzen servește dovadă, că reacția a decurs deplin. După aceasta la amestecul reactant se toarnă atent soluția obținută din 30 g hidroxid de sodiu în 40 ml apă până la obținerea mediului bazic

pronunțat. Baza se adaugă la amestecul reactant atunci, când este conectat aparatul de antrenare cu vapori de apă.

Din masa fierbinte se distilează anilina cu vapori de apă (după ce distilatul devine străveziu se distilează încă 80 ml de lichid).

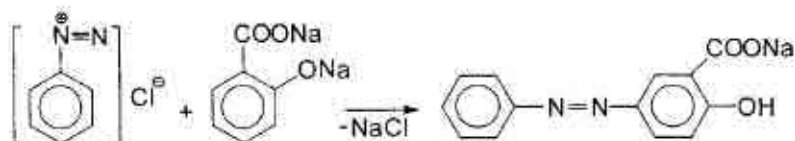
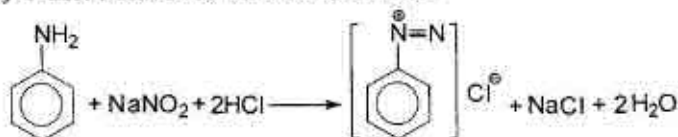
Anilina este evident solubilă în apă, din care cauză la fiecare 100 ml de distilat se adaugă 20 g clorură de sodiu pisată. Anilina se extrage cu eter (3 probe a câte 40, 20 și 20 ml eter). Extractele se toarnă într-un balon conic și se usucă cu câteva granule de hidroxid de potasiu. Eterul se distilează la baia de apă, încălzită preliminar până la 70°C (Distilați la distanță de la becul de gaz!).

Anilina se distilează din același balon Wurtz cu refrigerent descendent aerian, colectând fracțiunea la 180–184°C.

Randamentul = 9 g;  $T_{\text{ferb.}} = 184,4^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5863$

## 2. ACID 5-AMINOSALICILIC

### a) 4-Hidroxi-3-carboxiazobenzen



*Reactive:*

1. Anilină – 9,3 g.
2. HCl ( $d=1,18$ ) – 22,5 ml.
3.  $\text{NaNO}_2$  – 7 g.
4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 3 g.
5. Acid salicilic – 13,8 g.
6. NaOH – 16,5 ml (36%).
7. Hârtie de iod-amidon și de Kongo.

*Utilaj:*

1. Pahar de porțelan (250 ml).
2. Balon conic (100 ml).
3. Termometru.
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.

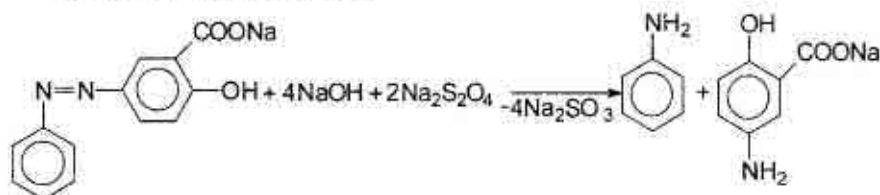
### ▲ Sinteza necesită gheață!

Într-un pahar de porțelan se dizolvă 9,3 g de anilină în 45 ml HCl (1:1). Soluția se răcește până la 0°C și la agitare se adaugă soluția răcită preparată din 7 g nitrit de sodiu în 20 ml apă. Sfârșitul reacției se apreciază cu hârtia de iod-amidon.

După efectuarea reacției de diazotare (peste 10 min.) surplusul de HCl se înlătură cu 2 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (se adaugă atent în porțiuni) până la reacția slab acidă (hârtia de Kongo).

Preventiv într-un balon conic se prepară soluția alcătuită din 13,8 g acid salicilic, 16,5 ml soluție NaOH 36% și 35 ml apă. Soluția se răcește până la 0°C și apoi se adaugă în porțiuni 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> în așa fel ca temperatura amestecului de reacție să nu întrecă 5°C. La acest amestec se adaugă treptat sarea de diazoniu. Peste 2 ore colorantul se filtrează.

### b) Acid 4-aminosalicilic



#### Reactive:

1. 4-hidroxi-3-carboxiazobenzen = 21 g.
2. NaOH – 40 ml (40%).
3. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 40 g.
4. HCl.
5. Hârtie de indicator universal.

#### Utilaj:

1. Aparat de antrenare cu vapori de apă
2. Cilindru (50 ml)
3. Termometru (300°C)
4. Baie de apă
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen
6. Hârtie de filtru

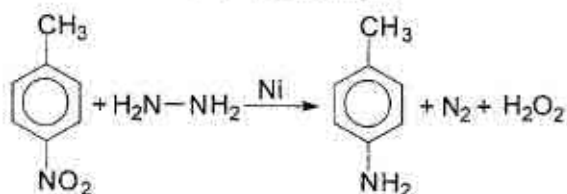
Acidul fenilazosalicilic (4-hidroxi-3-carboxiazobenzenul) se dizolvă în 40 ml soluție NaOH de 40% și se încălzește până la 80°C

(sedimentul se dizolvă complet). În soluție se introduc 40 g ditionit de sodiu timp de 15 min. la agitare și temperatura reacției de 80–90°C. După decolorarea amestecului anilina formată se antrenează cu vapori de apă. Conținutul vasului de antrenare se filtrează prin pâlnia preliminar ținută în apă fierbinte, filtratul se acidulează lent sub nișa de ventilare cu acid clorhidric până la mediul slab acid (pH = 5–6).

Acidul 5-aminosalicilic se separă sub formă de sediment cristalin de culoare sură. Amestecul se lasă peste noapte, apoi sedimentul se filtrează, se spală cu apă rece și se usucă la 75°C.

Randamentul = 13–14 g.  $T_{\text{top.}} = 280^{\circ}\text{C}$ .

### 3. P-TOLUIDINĂ



*Reactive:*

1. p-Nitrotoluen – 12,8 g.
2. Etanol – 150 ml.
3. Hidrazinhidrat – 12,5 ml (85%).
4. Nichel Renei.
5. Cărbune activat.
6. Eter – 300 ml.
7. KOH.

*Utilaj:*

1. Balon cu fund rotund (250 ml).
2. Refrigerent Licbig ascendent.
3. Termometru (100°C).
4. Baie de apă.
5. Aparat pentru distilarea simplă și în vid.
6. Pâlnie de separare.
7. Baloane conice (100 ml, 250 ml).
8. Balon Bunzen și pâlnie Buchner.
9. Hârtie de filtru.

În balonul cu fund rotund se introduce amestecul alcătuit din 12,8 g de p-nitrotoluen, 120 ml de alcool etilic și 12,5 ml soluție de hidrazinhidrat de 85%. Vasul se unește cu refrigerent Licbig ascendent,

se încălzește până la 30–40°C și treptat se adaugă (prin refrigerent) suspensie alcoolică de nichel Renei. Începutul reacției se apreciază prin eliminarea bulelor de azot. Următoarea porțiune de catalizator se adaugă după încetarea eliminării azotului, condiționată de porțiunea precedentă. Dacă la adăugarea catalizatorului nu se mai elimină azot (consumarea nichelului 0,5–0,7 g), masa reactantă se încălzește o oră cu refrigerent ascendent la baia de apă, apoi se filtrează catalizatorul suspendat, soluția se fierbe cu cărbune activat și se distilează solventul la baia de apă. Conținutul balonului se extrage cu eter (4 probe a câte 75 ml), extractul se usucă cu KOH solid, se distilează eterul la o baie preliminar încălzită până la 70°C, apoi se distilează în vid (cu pompa de apă) p-toluidină.

Randamentul = 75%.  $T_r = 84^\circ\text{C}$ .  $T_{\text{top.}} = 45^\circ\text{C}$ .

## 5.8. OXIDAREA

Spre deosebire de alte reacții, oxidarea nu poate fi exprimată printr-o ecuație generală, deoarece materiile prime, ca și produșii obținuți, sunt foarte variați. Reacțiile de oxidare cel mai des întâlnite sunt arderile.

Prin oxidarea multor compuși organici (hidrocarburi, alcooli, cetone etc.) se obțin intermediari valoroși în industria chimică.

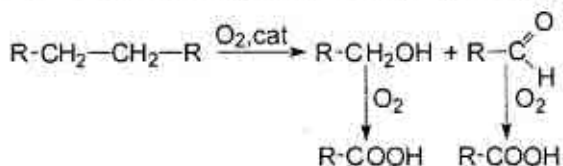
### Agenții de oxidare

Există o serie de combinații, care se folosesc în calitate de oxidanți: oxigenul din aer, oxigenul în prezența catalizatorilor (Ag, Cu,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , etc.), permanganat de potasiu, amestec cromatic, acid azotic, dioxid de plumb, peroxid de hidrogen, etc. În multe cazuri oxidarea se efectuează în mediu apos sau de acid acetic.

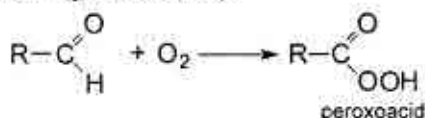
### Oxidarea cu oxigen din aer

Oxigenul din aer este cel mai ieftin oxidant utilizat pe scară largă în industria chimică.

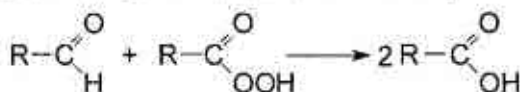
Alcanii se oxidează cu oxigen din aer la temperaturi ridicate. Alcanii inferiori se oxidează în fază gazoasă în prezență de catalizatori la 350–400°C cu formarea de alcooli, aldehide, cetone și acizi:



Multe aldehide alifatiche și aromatice se oxidează la aer, formând produse intermediare (peroxoacizi):

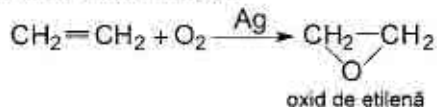


Peroxoacidul reacționează cu aldehida inițială în calitate de oxidant:

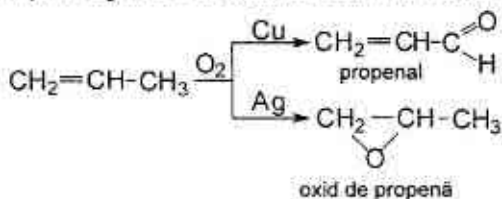


Această metodă se folosește în tehnică pentru oxidarea aldehidei acetice în acid acetic.

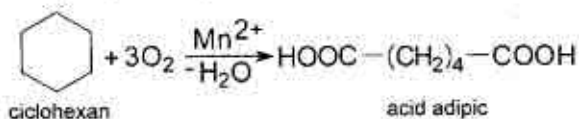
O mare importanță are oxidarea catalitică cu oxigen din aer. De exemplu, oxidarea catalitică a alchenelor se întrebuintează pentru obținerea α-oxizilor. Reacția decurge la temperaturi de 270–290°C în prezența argintului fin mărunțit:



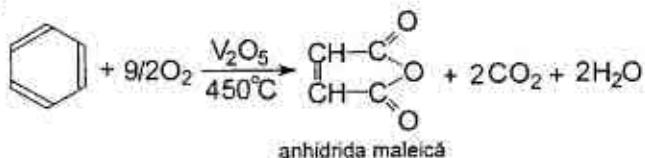
Direcția reacției depinde de natura catalizatorului:



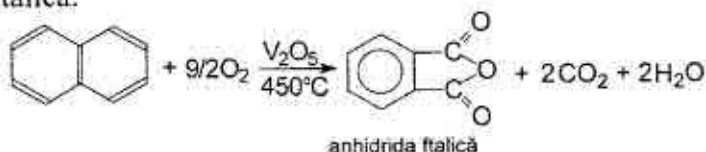
Hidrocarburile aliciclice se oxidează cu oxigen în fază lichidă ( $t = 140-150^{\circ}\text{C}$ ) în prezența sărurilor de cobalt sau mangan:



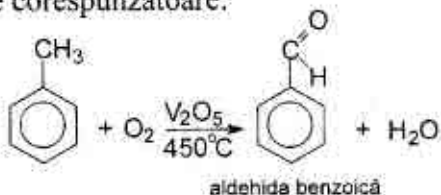
Hidrocarburile aromatice sunt stabile față de diferiți oxidanți, iar oxigenul din aer în prezența de  $\text{V}_2\text{O}_5$  oxidează benzenul în anhidridă maleică:



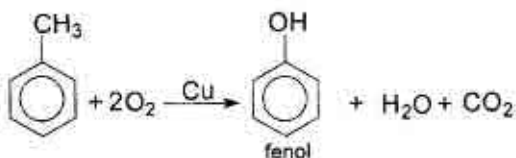
În condiții identice se oxidează și naftalina cu formarea de anhidridă ftalică:



La trecerea amestecului de aer și vapori de toluen (și a altor omologi ai benzenului) prin  $\text{V}_2\text{O}_5$  la temperaturi de  $400-500^{\circ}\text{C}$  se formează aldehydele corespunzătoare:

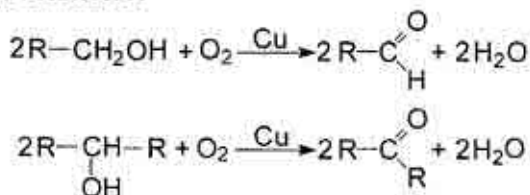


O metodă perspectivă de obținere a fenolului este oxidarea toluenului cu oxigen din aer sub influența catalizatorului de Cu:

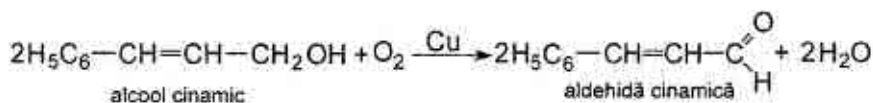




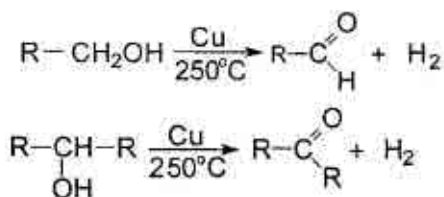
La trecerea vaporilor de alcool în amestec cu aerul prin catalizatori de metal (Cu, Zn) la temperaturi de 450–600°C are loc formarea aldehydelor și cetonelor:



Acest proces poate decurge cu păstrarea legăturii duble:

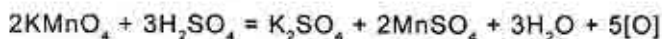


De rând cu oxidarea pe o scară largă se întrebuițează și dehidrogenarea alcoolilor, folosind în calitate de catalizatori Cu, Pt, Pd:

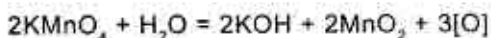


### Oxidarea cu permanganatul de potasiu

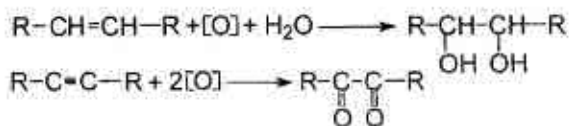
Proprietățile oxidante ale permanganatului de potasiu se reliefează evident în mediu acid. Pentru a calcula cantitatea de oxigen necesar pentru oxidare se poate folosi următoarea ecuație:



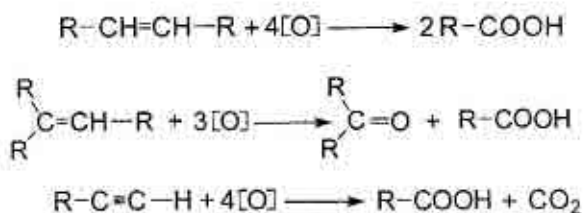
De obicei, mediul bazic este condiționat de hidroxidul de potasiu, format în timpul reacției de dizolvare a permanganatului de potasiu în apă. Însă în unele cazuri pentru a obține mediu bazic se adaugă alcalii. La calculul cantității de oxigen necesar pentru oxidarea bazică sau neutră se poate folosi de următoarea ecuație:



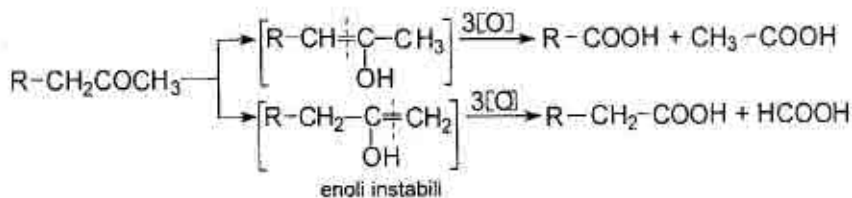
La interacțiunea permanganatului de potasiu în mediu neutru sau bazic diluat cu alchene se formează  $\alpha$ -glicoli (reacția lui E. E. Wagner), iar cu alchine se formează  $\alpha$ -dicetone sau acizi:



Alchenele și alchinele decolorează soluția de  $\text{KMnO}_4$  alcalină și depun un sediment brun de  $\text{MnO}_2$  (reacție calitativă). Efectuarea reacției în mediu acid conduce la scindarea oxidativă, iar în funcție de structura hidrocarburii nesaturate se obțin acizi sau cetone:

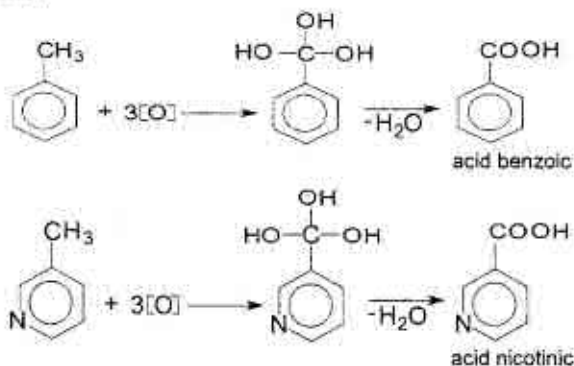


Cu  $\text{KMnO}_4$  în mediu acid pot fi oxidate cetonele cu ruperea catenei și formarea de acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon decât compusul inițial (intermediar se formează enoli instabili, care apoi după regula Popov trec în acizi):

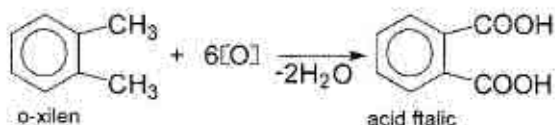


Cu permanganat de potasiu se pot oxida catenele laterale ale hidrocarburilor aromatice și compușilor heterociclici. De exemplu, la

oxidarea toluenului cu  $\text{KMnO}_4$  în mediu apos se formează acid benzoic, iar la oxidarea 3-metilpiridinei în aceleași condiții se obține acid nicotinic:



Oxidarea cu permanganat de potasiu a derivaților dialchilați ai benzenului conduce la formarea acizilor dicarboxilici corespunzători. De exemplu, o-xilenul se oxidează în acid o-fenilendicarboxilic (acid ftalic):

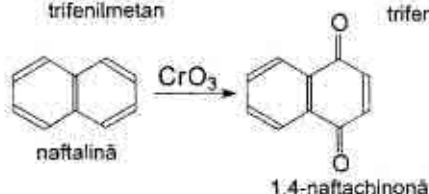
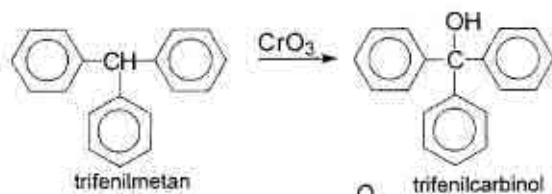
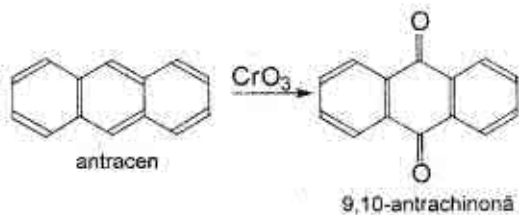


### Oxidarea cu compușii cromului

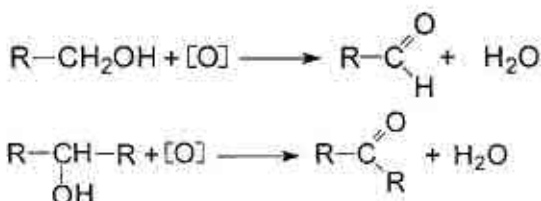
În laborator, deseori, pentru oxidare se întrebuintează anhidrida cromică sau amestecul cromic.

Anhidrida cromică se dizolvă în acid acetic, iar bicromații – în acid sulfuric diluat. Oxidarea se efectuează la rece sau la încălzire. Colorarea amestecului reactant în verde indică sfârșitul reacției.

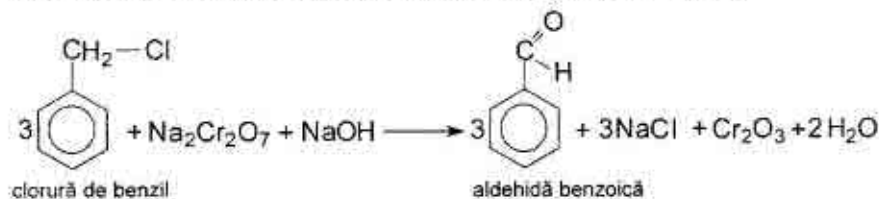
Anhidrida cromică se folosește, de exemplu, la oxidarea antracenuului în antrachinonă, a trifenilmetanului în trifenilcarbinol, a naftalinei în naftachinonă:



Bicromatul de potasiu sau sodiu în soluția acidulată cu acid sulfuric se folosește la oxidarea alcoolilor primari în aldehyde și a celor secundari în cetone:



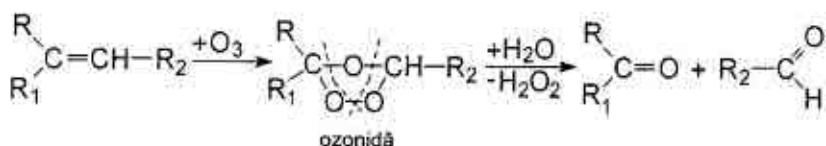
Pentru obținerea aldehydelor aromatice se întrebunțează halogenoderivați, care se oxidează cu bicromați în mediu bazic:





## Oxidarea cu ozon

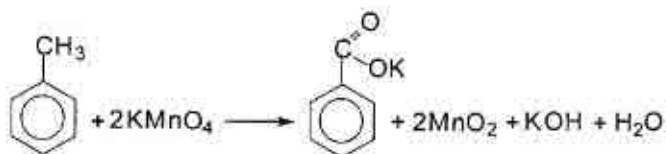
Deseori pentru scindarea oxidativă a alchenelor se folosește reacția de ozonare. Ozonul se adăunează la legătura dublă, formând ozonide instabile explozibile, care în continuare sub acțiunea apei scindează în aldehide și cetone:



Ozonarea se folosește la argumentarea structurii hidrocarburilor etilenice.

### 5.8.1. Practica oxidării

#### 1. ACID BENZOIC



*Reactive:*

1. Toluen – 10 g.
2.  $\text{KMnO}_4$  – 34 g.
3.  $\text{HCl}$  conc.
4. Roșu de Congo.

*Utilaj:*

1. Balon cu fund rotund (1 l).
2. Baie de nisip.
3. Cilindru.
4. Fierbătoare.
5. Refrigerent ascendent.
6. Balon conic (250 ml).
7. Balon Bunzen și pâlnie Buchner.
8. Hârtie de filtru.

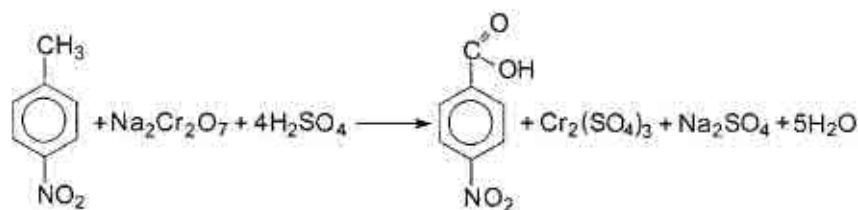
În balonul cu fund rotund, adoptat cu refrigerent ascendent, se toarnă 500 ml apă, 10 g toluen și 34 g  $\text{KMnO}_4$  pisat. Conținutul balonului se menține 4 ore pe baia de nisip. Pentru a regla procesul

de fierbere în balon se introduc câteva fierbătoare. După sfârșitul reacției (soluția trebuie să fie incoloră) conținutul balonului se răcește, oxidul de mangan (IV) se filtrează și se spală de 2 ori cu o cantitate mică de apă caldă (10–15 ml). Filtratul se evaporă până la volum de 100–150 ml și se acidulează cu HCl concentrat până la mediu acid (după roșu de Congo). Astfel se sedimentează acidul benzoic, care se filtrează, se spală cu o cantitate mică de apă rece, se usucă și se recristalizează din apă.

Randamentul = 70–80%.  $T_{\text{top.}} = 120\text{--}121^\circ\text{C}$

▲ Dacă masa reactantă rămâne colorată, decolorarea ei se face prin adăugarea a 3–5 ml (etanol sau acid oxalic la încălzire).

## 2. ACID P-NITROBENZOIC



### Reactive:

1. p-Nitrotoluen – 13,7 g.
2.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – 42 g.
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (d = 1,84) – 55 ml.
4. NaOH.
5. Roșu de Congo.

### Utilaj:

1. Balon rotund cu 3 gâturi (500 ml)
2. Refrigerent ascendent.
3. Pâlnie de picurare.
4. Agitator mecanic.
5. Cilindru gradat.
6. 2 baloane conice (250 ml).
7. Plasă de azbest.
8. Balon Bunzen și pâlnie Buchner.
9. Hârtie de filtru.

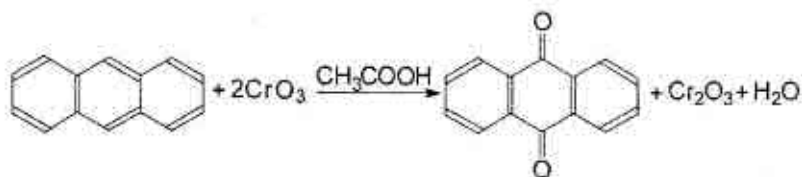
În balonul rotund cu 3 gâturi, adoptat cu agitator mecanic, refrigerent ascendent și pâlnie de picurare, se toarnă 90 ml apă, 42 g bicromat de potasiu și 13,7 g p-nitrotoluen. La agitare din pâlnia de

picurare se adaugă 55 ml de acid sulfuric concentrat (durata procesului e de 15–20 minute). În timpul adăugării acidului masa reactantă se autoîncălzește, nitrotoluenul se topește și începe reacția energetică de oxidare.

După adăugarea acidului sulfuric, conținutul balonului se încălzește la plasa de azbest timp de 30 minute. Apoi masa reactantă se răcește și la ea se adaugă 120 ml apă. Acidul p-nitrobenzoic sedimentat se filtrează și se spală cu apă. Produsul brut se dizolvă în soluție cu partea de masă a NaOH de 5% pentru a îndepărta sărurile de crom. Sedimentul de hidroxid de crom se filtrează, iar la filtrat se adaugă acid sulfuric concentrat până la reacție acidă (după roșu de Congo) pentru a sedimenta produsul de reacție. În continuare sedimentul de acid p-nitrobenzoic se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randamentul = 10 g.  $T_{\text{top.}} = 240^{\circ}\text{C}$ .

### 3. ANTRACHINONĂ



#### Reactive:

1. Antracen – 1,25 g.
2.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial – 50 ml.
3.  $\text{CrO}_3$  – 5 g.
4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### Utilaj:

1. Balon rotund cu 3 gături (250 ml).
2. Forștos bicorn.
3. Pâlnie de picurare.
4. Refrigerent ascendent.
5. Baie de apă.
6. Cilindru.
7. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
8. Hârtie de filtru.

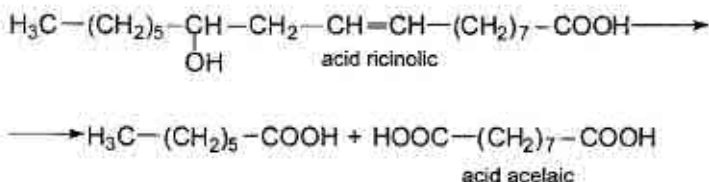


Într-un balon rotund adoptat cu forștos bicorn cu refrigerent ascendent și pâlnie de picurare, se dizolvă la încălzire 1,25 g de antracen pisat în 5,5 ml acid acetic glacial. Timp de o oră la fierbere se adaugă din pâlnia de picurare soluția preparată din 5 g de anhidridă cromică, 5 ml de apă și 20 ml de acid acetic glacial. După o oră amestecul obținut se diluează cu 150 ml apă și se lasă să se sedimenteze antrachinona. Peste aproximativ o oră se filtrează sedimentul, se spală cu apă, apoi cu soluție diluată de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și se usucă la aer. Antrachinona brută se recristalizează din acid acetic glacial.

Randamentul = 1 g.

$T_{\text{top.}} = 273^\circ\text{C}$ .

#### 4. ACID ACELAIC



#### Reactive:

1. Ulei de ricină – 80 ml.
2.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (95 %) – 80 ml.
3. KOH.
4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,84$ ) – 58 ml.
5.  $\text{KMnO}_4$  – 75 g.

#### Utilaj:

1. Balon cu fund rotund (200 ml).
2. Cilindru (250 ml).
3. Refrigerent ascendent.
4. Pahar chimic (500 ml).
5. Pâlnie de separare.
6. Baloane conice (2 l, 250 ml).
7. Termometru de  $150^\circ\text{C}$ .
8. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
9. Hârtie de filtru.
10. Baie de apă.

▲ *Sinteza necesită gheață!*

### a) Acid ricinolic

Într-un balon cu fund rotund se dizolvă KOH în 80 ml alcool etilic și se adaugă ulei de ricină. Balonul se unește cu refrigerent ascendent și amestecul dat se refluxează la baie de apă timp de 2 ore. În continuare soluția puțin răcită se toarnă într-un pahar chimic ce conține 240 ml apă și se spală cu soluție de acid sulfuric (8 ml acid sulfuric conc. și 25 ml apă). Apoi conținutul paharului se trece în pâlnia de separare, se spală de 2 ori cu apă caldă și se separă de apă.

Randamentul = 38 ml

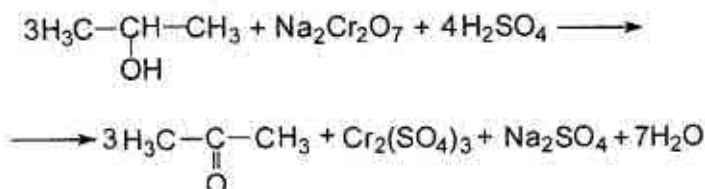
### b) Acid acelaic

În balonul conic de 2 l se dizolvă 75 g permanganat de potasiu în 950 ml apă caldă (35°C) și la agitare energetică se adaugă soluția de acid ricinolic preparat preventiv, 200 ml apă și 8 g KOH. Amestecul se agită timp de o oră la 70–75°C (până la dispariția culorii de  $\text{KMnO}_4$ ). Când culoarea permanganatului de potasiu dispare, la masa reactantă se adaugă soluția alcătuită din 50 ml acid sulfuric conc. și 150 ml apă și se încălzește la baie de apă timp de 15 min. Apoi se filtrează oxidul de mangan (IV).

Sedimentul se fierbe cu 250 ml apă (pentru a extrage acidul acelaic) și iar se filtrează. Filtratele se unesc, se vaporizează până la volum de 500 ml și se răcește cu gheață. Cristalele eliminate se filtrează, se spală cu apă de gheață și se usucă.

Randamentul = 8 g.  $T_{\text{top.}} = 106^\circ\text{C}$

## 5. ACETONĂ



*Reactive:*

1. Alcool izopropilic – 1,56 g (2 ml).
2.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – 1,5 g.
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,83$ ) – 1,8 ml.
4. 2,4-Dinitrofenilhidrazină.
5.  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

*Utilaj:*

1. Balon cu fund rotund (20 ml, 50 ml).
2. Refrigerent ascendent.
3. Refrigerent descendent.
4. Cilindru (5 ml).
5. Pipetă (10 ml).
6. Pahar chimic (10 ml).
7. Balon conic (10 ml).
8. Pâlnie Shot.
9. Baie de apă.

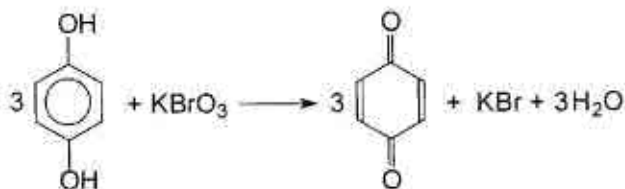
Într-un pahar chimic se dizolvă 1,5 g bicromat de potasiu în 6 ml apă. La soluție se adaugă atent (folosiți cilindrul gradat de 5 ml) 1,8 ml acid sulfuric conc. Apoi într-un balon cu fund rotund de 50 ml se toarnă cu pipeta 2 ml alcool izopropilic. Balonul se unește cu refrigerent ascendent și soluția amestecului cromatic se toarnă treptat în balonul cu alcool cu pipeta (prin refrigerent). La adăugarea primelor picături începe reacția energetică și conținutul balonului fierbe. Următoarele porțiuni de oxidant se adaugă când reacția din balon încetează.

După adăugarea completă a oxidantului conținutul balonului se refluxează timp de 10 min. la baie de apă. Apoi refrigerentul ascendent se schimbă cu cel descendent și prin distilare se colectează fracțiunea ce fierbe în limitele 55–58°C.

În continuare într-un balon cu fund rotund de 20 ml, adoptat cu refrigerent descendent, se adaugă 0,2 ml acetonă obținută și 5 ml soluție alcătuită din 0,54 g 2,4-dinitrofenilhidrazină și 5 ml de apă. În rezultat se formează sediment. Masa reactantă se fierbe la baie de apă până la dizolvarea sedimentului, apoi soluția se răcește și la ea se adaugă picături de apă până ce soluția se va tulbura. Apoi soluția iarăși se încălzește până ce va deveni străvezie, se răcește. Sedimentul format la răcire se filtrează prin pâlnia de sticlă (pâlnie Shot) și se recristalizează din metanol.

$T_{\text{top}}$  (2,4-dinitrofenilhidrazonei acetonei) = 128°C.

## 6. P-BENZOCHINONĂ



### Reactive:

1. Hidrochinonă – 10 g.
2.  $\text{KBrO}_3$  – 5,5 g.
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10M – 5 ml.

### Utilaj:

1. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
2. Termometru ( $150^\circ\text{C}$ ).
3. Cilindru (10 ml).
4. Pâlnie simplă.
5. Baie de apă.
6. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
7. Hârtie de filtru.

### ▲ Sinteza necesită gheață!

Într-un balon conic de 100 ml se introduce soluția alcătuită din 10 g hidrochinonă și 10 ml apă. Soluția se încălzește la baia de apă până la  $50^\circ\text{C}$  (pentru dizolvarea mai rapidă a hidrochinonei). Apoi soluția se răcește până la  $20^\circ\text{C}$  și treptat în porțiuni mici se adaugă 5 ml de acid sulfuric (în calitate de catalizator). Dacă în urma adăugării acidului se formează un sediment negru cleios, lichidul se filtrează prin filtru cutat. În continuare la amestecul reactant, încălzit la baia de apă până la  $60^\circ\text{C}$ , se adaugă atent 5,5 g bromat de potasiu. Imediat începe reacția cu formarea sedimentului de culoare neagră-verzuie (culoarea hinghidronei, care constituie amestec de hidrochinonă și p-benzochinonă). În același timp încălzirea se întrerupe, deoarece reacția este exotermă și temperatura reacției se ridică spontan până la  $75^\circ\text{C}$ . Reacția de oxidare se consideră terminată, când culoarea masei reactante se schimbă în galben (culoarea p-benzochinonei).

În continuare pentru dizolvarea p-benzochinonei, amestecul reactant se încălzește până la 80°C, apoi se răcește până la 0°C. Se obțin cristale galbene de p-benzochinonă care se filtrează, se spală cu o cantitate mică de apă de gheață și se usucă între foile de filtru.

Randamentul = 8 g,  $T_{top.} = 115-116^{\circ}\text{C}$ .

## 5.9. ACILARE

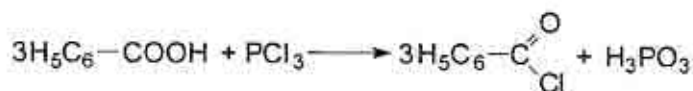
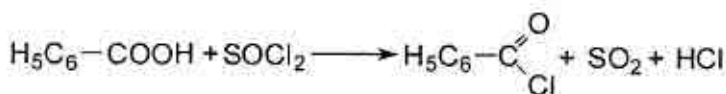
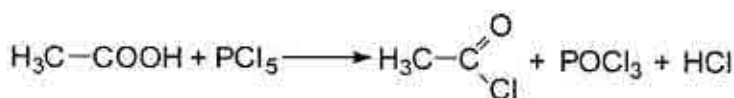
Prin **acilare** se înțelege substituirea unui atom de hidrogen din grupa hidroxilică alcoolică, fenolică, de la acid sau amină primară sau secundară prin gruparea **acil: R-CO-**

### Agenți de acilare

În calitate de agenți de acilare se pot utiliza acizii carboxilici (RCOOH), derivații lor funcționali (halogenurile de acil (RCOX), anhidridele acide((RCO)<sub>2</sub>O), esterii(RCOOR') și chiar amidele(RCONH<sub>2</sub>)] și cetonele (RCOR').

Cea mai simplă acțiune de acilare o au acizii. Aceștia sunt folosiți la acilarea aminelor și la esterificarea alcoolilor. Dintre acizii cei mai importanți sunt acizii formic și acetic. Introducerea radicalului formil H-CO- reprezintă operația de *formilare*, iar a radicalului acetil CH<sub>3</sub>-CO- - *acetilare*.

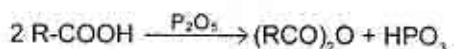
Halogenurile de acil se prepară prin tratarea acizilor carboxilici cu PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>:



Deoarece separarea oxiclururii de fosfor produce unele probleme, se preferă clorura de tionil, întrucât produșii secundari de reacție:  $\text{SO}_2$  și  $\text{HCl}$  sunt gazoși, iar clorura de tionil în exces se îndepărtează ușor prin distilare ( $t_c = 79^\circ\text{C}$ ).

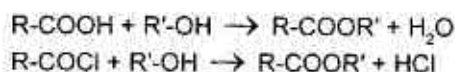
Acilarea cu cloruri conduce la formarea produsului secundar: acidul clorhidric, care trebuie fixat, de aceea acilarea are loc în mediu alcalin. Fixarea se face cu ajutorul carbonaților alcalini, oxidului de magneziu și a bazelor organice de tipul aminelor terțiare (piridină, chinolină).

Anhidridele acizilor carboxilici se obțin la tratarea acizilor carboxilici cu agenți deshidranți ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ):

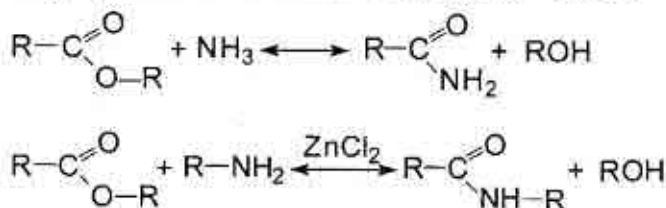


Anhidridele acizilor organici dau rezultate bune de acilare mai ales în prezența catalizatorilor bazici sau acizi. Anhidridele reacționează la fel ca și halogenurile de acil, dar mai puțin energetic. Se utilizează mai ales anhidrida acetică, din reacție rezultând și acidul acetic, care joacă rolul de solvent, mediu de reacție și agent acilant. Dintre anhidridele acizilor aromatici se menționează anhidrida ftalică.

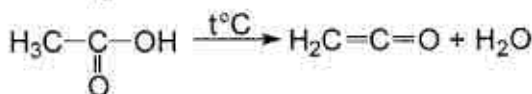
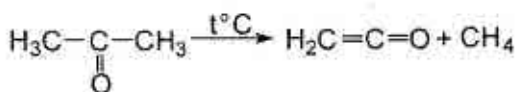
Esterii se obțin din alcoolii și acizii carboxilici corespunzători sau halogenurile de acil corespunzătoare:



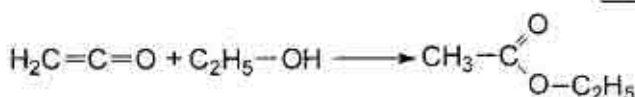
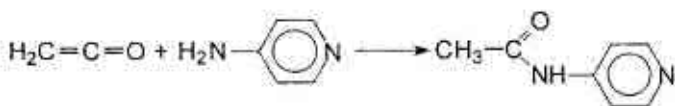
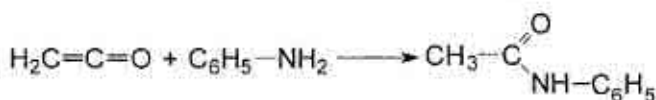
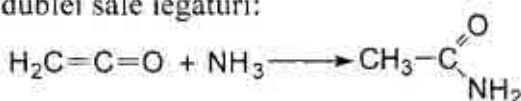
Esterii acizilor organici reacționează cu amoniacul sau cu aminele cu randamente ridicate și uneori chiar la temperatura ambiantă formând agenți de acilare cu reactivitate redusă – amide:



Cel mai activ agent de acilare este cetena, care se obține la piroliza acetonei, acidului sau anhidridei acetice:



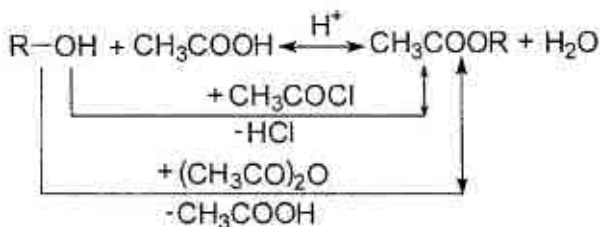
Cetena este un agent universal de acilare, deoarece acetilează toate substanțele, care conțin grupe amino sau hidroxil, prin saturarea dublei sale legături:



Aceste reacții decurg la rece, în solvenți inerti și în absența bazelor.

### Acilarea hidroxilului alcoolic

Se practică, îndeosebi, acetilarea după următoarele reacții:



Acetilarea hidroxilului alcoolic cu acid acetic glacial, fiind o reacție lentă și reversibilă, se efectuează în prezență de catalizatori, cum sunt acizi minerali, cu utilizarea metodelor de deplasare a echilibrului.

### Acilarea hidroxilului fenolic

Acilarea hidroxilului fenolic se realizează în condiții diferite de acilarea alcoolilor, datorită caracterului diferit al atomului de hidrogen din gruparea fenolică -OH.

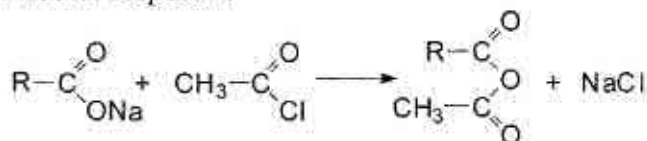
Fenolii nu formează esteri cu acizii carboxilici decât în prezența unor compuși cu acțiune clorurantă și deshidratantă ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ). Acilarea fenolilor se face numai cu anhidridele și halogenurile de acil. Reacția are loc mult mai ușor când se folosesc fenoxizi:



Esterificarea hidroxilului fenolic cu anhidridă acetică este procedeul de preparare industrială a aspirinei (acidului acetilsalicilic).

### Acilarea hidroxilului carboxilic

Grupa hidroxil din acizii carboxilici se acilează cel mai ușor cu clorură de acetyl sau anhidridă acetică (ambii agenți de acilare au o reactivitate avansată în reacții de acilare). În acest scop se ia sarea de sodiu a acidului respectiv:



### Acilarea grupei amino

Acilarea aminelor primare și secundare se întâlnește des în industria medicamentelor, atât în scopul obținerii unor medicamente, cât și al protejării grupei aminice.

În calitate de agenți de acilare a grupei amino se utilizează acizi (în special acidul formic și acetic), cloruri acide, anhidride, esteri.



Aminele primare se acilează prin simpla încălzire a acidului cu amina respectivă:



Viteza de acilare a aminelor în funcție de natura acidului scade în ordinea:

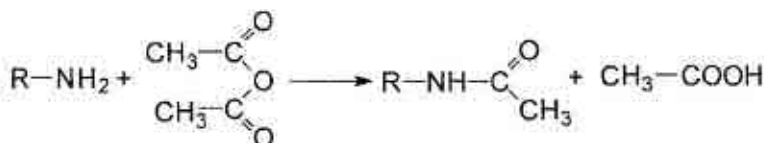


Acilarea aminelor cu cloruri acide, îndeosebi cu clorura de acetil, este o reacție de condensare energetică, în care se elimină acid clorhidric:



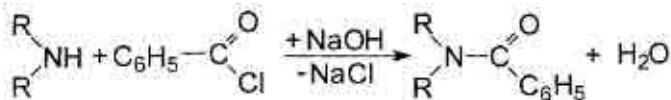
Pentru a evita acțiunea defavorabilă a acidului clorhidric operația de acilare se efectuează în prezența unei substanțe bazice ( $Na_2CO_3$ ).

Cel mai bun agent de acilare al aminelor primare este anhidrida acetică. Întrucât reacția este energetică, ea trebuie moderată prin adăugarea unui diluant, acidul acetic, care joacă rolul de solvent:



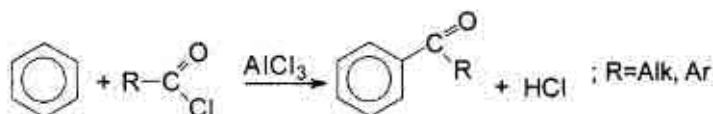
Aminele primare și secundare se acilează ușor la rece, sub acțiunea amestecului de acilare, constituit din cantități egale de anhidridă acetică și acid acetic glacial.

Aminele secundare se acilează mai greu decât cele primare, fiind nevoie de folosirea unor agenți de acilare mai activi. O metodă cu largi aplicații este metoda Șoten-Bauman, care constă în suspendarea aminei în soluție cu partea de masă a NaOH de 10–15% și tratarea cu clorura unui acid carboxilic. Metoda este aplicabilă mai ales în cazul clorurilor acide greu hidrolizabile, de exemplu, clorura de benzoil:

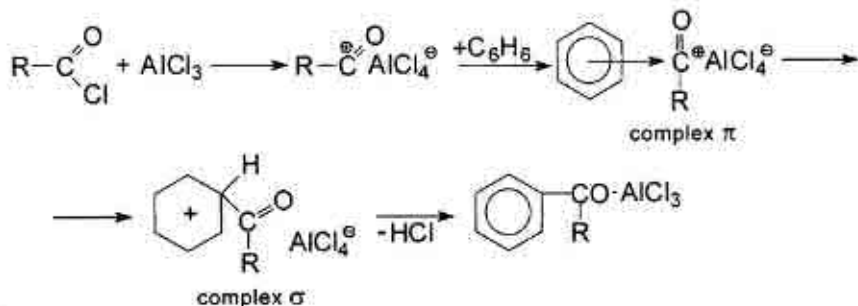


## Acilarea benzenului (reacția Friedel-Crafts)

Reacția Friedel-Crafts este o reacție de substituție a atomului de hidrogen din nucleul benzenic cu grupa acil:  $\text{R-CO-}$ . Acilarea benzenului reprezintă o reacție de substituție electrofilă ( $\text{S}_{\text{E}}$ ) catalizată de acizi Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ , etc.). Cei mai activi agenți de acilare sunt halogenurile de acil și anhidridele acizilor carboxilici. Acilarea necesită mai mult de 1 mol de catalizator, întrucât acesta se coordonează nu numai la clor, ci și la oxigen. În ultimul caz coordonarea e atât de stabilă, încât se păstrează chiar și în arilcetona finală. De exemplu, acilarea benzenului:



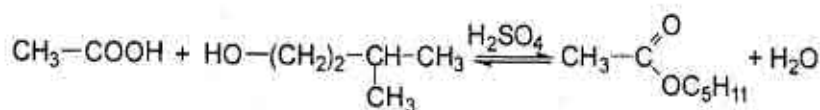
Mecanismul acestei reacții este următorul:



Spre sfârșitul reacției complexul este distrus cu acid clorhidric, iar arilcetona se izolează prin extragere cu dizolvanți.

## 5.9.1. Practica acilării

### 1. IZOAMILACETAT



#### Reactive:

1.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial – 15 g (14,3 ml).
2. Alcool izoamilic – 22,5 g (27,7 ml).
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (d = 1,83).
4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
5.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru.
6. Indicator universal.

#### Utilaj:

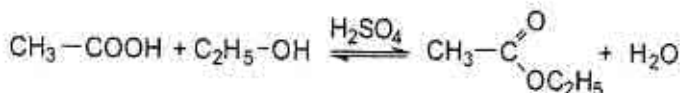
1. Balon cu fund rotund (100 ml).
2. Separator de apă.
3. Refrigerent ascendent.
4. Pâlnie de separare.
5. Termometru (100°C).
6. Baie de nisip.
7. Baloane conice (50 ml).
8. Instalație pentru distilarea simplă.
9. Fierbătoare.
10. Deflegmator.

În balonul cu fund rotund adoptat cu separator de apă și refrigerent ascendent se introduce amestecul alcătuit din 15 g de acid acetic glacial și 22,5 g de alcool izoamilic. Se adaugă 2–4 picături de acid sulfuric concentrat și câteva bucățele de porțelan (fierbătoare). Amestecul se refluxează la baie de nisip. Treptat în separator se colectează apa. Reacția se consideră terminată, când cantitatea de apă în separator va fi egală cu cea calculată conform ecuației reacției.

Esterul obținut se trece în pâlnia de separare, se spală cu apă, apoi cu soluție cu partea de masă a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 5%, iarăși cu apă până la mediu neutru și se usucă cu sulfat de sodiu anhidru. Apoi produsul de reacție se distilează folosind deflegmatorul. Se colectează fracțiunea 138–142°C

Randamentul = 20–22 g.  $T_{\text{ferb.}} = 142^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4053$

## 2. ETILACETAT



*Reactive:*

1.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 35,5 g (45 ml).
2.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial – 42 g (40 ml).
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (d = 1,83).
4.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru.
5.  $\text{CaCl}_2$
6.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

*Utilaj:*

1. Balon Wurtz (200 ml).
2. Pâlnie de picurare și de separare.
3. Baie de nisip.
4. Termometru (250°C).
5. Refrigerent Liebig descendent.
6. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
7. Hârtie de turnesol.

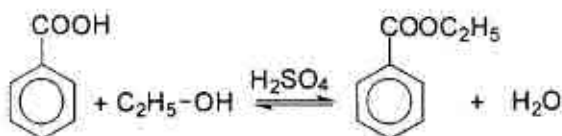
În balonul Wurtz, adoptat cu pâlnie de picurare și unit cu refrigerentul Liebig descendent, se toarnă 5 ml de alcool etilic și 5 ml acid sulfuric concentrat și conținutul balonului se încălzește la baie de nisip până la temperatura de 140°C (temperatura băii). Apoi treptat se adaugă din pâlnia de picurare amestecul alcătuit din 40 ml de acid acetic glacial și 40 ml de alcool etilic.

▲ *Amestecul de alcool și acid acetic se adaugă în balonul Wurtz cu viteza cu care se distilează esterul!*

După sfârșitul reacției conținutul recipientului se toarnă în pâlnia de separare, se spală cu soluție concentrată de carbonat de sodiu pentru a înlătura acidul acetic (proba la lacmus). Stratul de ester se separă și la el se adaugă prin agitare soluție saturată de  $\text{CaCl}_2$  pentru a înlătura alcoolul etilic (se formează cristalohidratul  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Apoi esterul se separă de stratul apos, se usucă cu sulfat de sodiu anhidru și se distilează.

Randamentul = 40 g.  $T_{\text{ferb.}} = 77,2^\circ\text{C}$ .  $n_D^{20} = 1,3724$ .

### 3. ETILBENZOAT



#### Reactive:

1. Acid benzoic – 10 g.
2. Alcool etilic abs. – 26 g (33 ml).
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat – 1 ml.
4. Eter dietilic.
5.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru.

#### Utilaj:

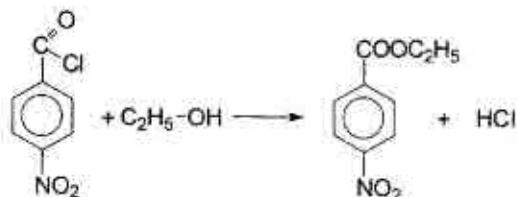
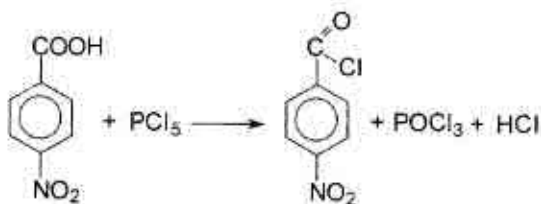
1. Balon cu fund rotund (100 ml).
2. Refrigerent ascendent.
3. Tub cu clorură de calciu.
4. Baie de apă.
5. Instalație pentru distilarea simplă.
6. Pâlnie de separare.
7. Termometru ( $250^\circ\text{C}$ ).

În balonul cu fund rotund se introduc 10 g de acid benzoic, 26 g de alcool etilic absolut și 1 ml acid sulfuric concentrat. Conținutul balonului se agită și apoi balonul se adoptă cu refrigerent ascendent unit cu tub cu clorură de calciu și amestecul dat se refluxează timp de 3 ore la baie de apă. După sfârșitul reacției refrigerentul ascendent se schimbă cu cel descendent și se distilează alcoolul. Reziduiul se trece în pâlnia de separare, în care se toarnă 100 ml apă. Esterul etilbenzoic se extrage cu eter (3–4 probe a câte 15–20 ml).

La extract se adaugă soluție cu partea de masă a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 5% pentru a înlătura acidul, se spală cu apă și se usucă timp de câteva ore cu sulfat de sodiu anhidru. În continuare eterul se distilează la baie de apă, iar esterul etilic al acidului benzoic se distilează cu refrigerent descendent aerian la  $212\text{--}213^\circ\text{C}$ .

Randamentul = 10–12 g.  $T_{\text{ferb.}} = 212,6^\circ\text{C}$ .  $n_D^{17,3} = 1,5068$

#### 4. ESTERUL ETILIC AL ACIDULUI P-NITROBENZOIC



##### Reactive:

1. Acid p-nitrobenzoic – 16,7 g.
2.  $\text{PCl}_5$  – 20,9 g.
3.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 15 ml.
4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
5. Eter de petrol.

##### Utilaj:

1. Balon Claisen (100 ml).
2. Balon Drexel.
3. Baie de apă și de nisip.
4. Termometru ( $250^\circ\text{C}$ ).
5. Instalație pentru distilarea simplă și în vid.
6. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
7. Cilindru (15 ml).
8. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
9. Hârtie de filtru.

##### a) Fabricarea clorurii de p-nitrobenzoil

###### ▲ *Lucrați sub nișa de ventilare!*

În balonul Claisen se amestecă acidul p-nitrobenzoic cu pentaclorura de fosfor. Ambele gături ale balonului se astupă cu dopuri de cauciuc, iar tubul lateral se unește cu un tub de sticlă îndoit, capătul căruia se introduce în balonul Drexel ce conține apă (pentru absorbirea clorurii de hidrogen). Balonul Claisen se aranjează la baia de apă și se încălzește până la începutul reacției. Peste 15–20 min. conținutul balonului se transformă într-o masă omogenă, ceea ce ne determină sfârșitul reacției. În continuare se distilează oxiclorigura de fosfor la  $200\text{--}220^\circ\text{C}$  pe baia de nisip. Lichidul rămas se distilează în vid la

155°C și presiune reziduală de 20 mm Hg. Clorura de p-nitrobenzoil distilată se solidifică într-o masă cristalină galbenă.

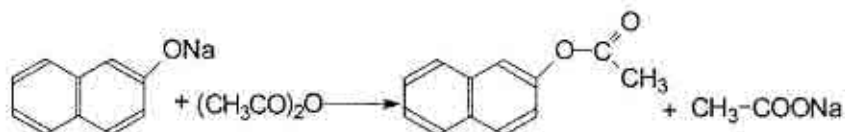
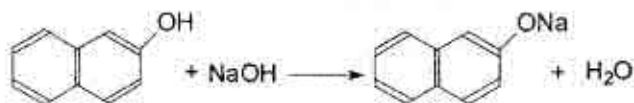
Randamentul = 16 g.  $T_{top.} = 71^{\circ}\text{C}$

### b) Fabricarea p-nitrobenzoatului de etil

În balonul conic de 100 ml se toarnă 15 ml de alcool etilic și se adaugă 15 g de clorură de p-nitrobenzoil. Amestecul dat se încălzește la baia de apă timp de 10 min. La răcire masa cristalină se amestecă cu soluție diluată de carbonat de sodiu. Produsul de reacție se filtrează și se spală cu apă. Se face recristalizarea din eter de petrol.

Randamentul = 12 g.  $T_{top.} = 57^{\circ}\text{C}$

### 5. 2-NAFTILACETAT



*Reactive:*

1. 2-Naftol – 20 g.
2.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  – 22,8 g.
3. NaOH (10%) – 100 ml.

*Utilaj:*

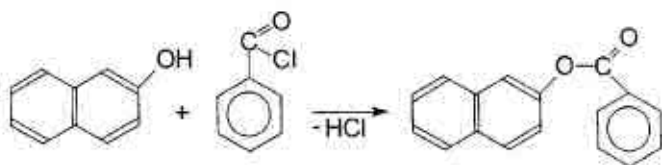
1. Baloane conice (250 ml, 1 l)
2. Balon Bunzen și pâlnia Buchner.
3. Hârtie de filtru.
4. Termometru ( $100^{\circ}\text{C}$ ).
5. Cilindru (50 ml).

### ▲ Sinteza necesită 250 g de gheață!

În balonul conic de 1 l se dizolvă 20 g 2-naftol în 100 ml soluție cu partea de masă a NaOH de 10%. La soluția obținută se adaugă 250 g de gheață mărunțită și 22,8 g de anhidridă acetică, apoi balonul se agită timp de 15–20 min. Astfel, din soluție se sedimentează 2-naftilacetatul, care se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randamentul = 36 g.  $T_{top.} = 68,5^{\circ}\text{C}$ .

## 6. BENZONAFTOL



*Reactive:*

1. 2-Naftol – 0,36 g.
2.  $C_6H_5COCl$  – 0,47 g.
3. NaOH (10%) – 10 ml.

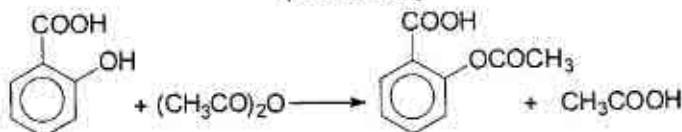
*Utilaj:*

1. Eprubetă.
2. Balon Bunzen și pâlnia Buchner.
3. Hârtie de filtru.
4. Lamelă de sticlă.
5. Termometru ( $150^{\circ}C$ ).
6. Cilindru (5 ml).

Într-o eprubetă se introduce 0,36 g de 2-naftol și 5 ml soluție cu partea de masă a NaOH de 10%, apoi la agitare energetică se adaugă 0,47 g de clorură de benzoil. Masa reactantă se încălzește atent la flacăra becului de gaz timp de 10 min. După răcire, produsul de reacție se filtrează, se spală cu soluție cu  $\omega(\text{NaOH}) = 10\%$ , iarăși cu apă și apoi se usucă în exicator pe o lamelă de sticlă preventiv cântărită.

Randamentul – cantitativ.  $T_{\text{top.}} = 107-108^{\circ}C$

## 7. ACIDUL ACETILSALICILIC (ASPIRINA)



*Reactive:*

1. Acid salicilic – 2,5 g.
2.  $(CH_3CO)_2O$  – 3,8 g (3,6 ml).
3.  $H_2SO_4$  concentrat.
4.  $CH_3COOH$ .

*Utilaj:*

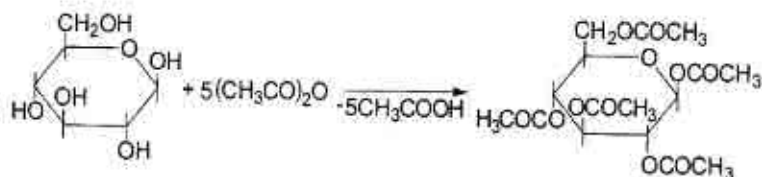
1. Baloane conice (50 ml).
2. Pahar chimic (100 ml).
3. Cilindru (5 ml).
4. Baie de apă.
5. Balon Bunzen și pâlnie Buchner.
6. Hârtie de filtru.
7. Termometru ( $150^{\circ}C$ ).



Într-un balon conic se introduc 2,5 g de acid salicilic, 3,8 g de anhidridă acetică și 2–3 picături de acid sulfuric concentrat. Conținutul balonului se încălzește la baia de apă timp de 20 min. (regimul temperaturii de 60°C) la agitare. Apoi lichidul se răcește, se toarnă într-un pahar ce conține 40 ml de apă și se agită energic amestecul până la sedimentarea totală a produsului de reacție. Acidul acetilsalicilic se filtrează și se recrystalizează din acid acetic (1:1).

Randamentul = 3,2 g.  $T_{\text{top.}} = 136-137^{\circ}\text{C}$ .

### 8. PENTA - O - ACETIL - $\beta$ - D - GLUCOPIRANOZĂ



*Reactive:*

1. Glucoză anhidră – 1 g.
2.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  – 5 g (4,6 ml).
3.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  – 0,5 g.
4.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 10 ml.

*Utilaj:*

1. Balon cu fund rotund (25 ml).
2. Refrigerent ascendent.
3. Tub cu  $\text{CaCl}_2$ .
4. Pahar chimic (50 ml).
5. Cilindru (10 ml).
6. Balon Bunzen și pânjie Shott.
7. Balon conic (50 ml).
8. Baghetă de sticlă.
9. Termometru ( $150^{\circ}\text{C}$ )

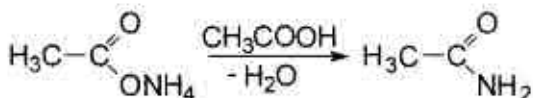
#### ▲ *Sinteza necesită gheață!*

Într-un balon cu fund rotund se amestecă 1 g de glucoză fin pisată și 0,5 g de acetat de sodiu. Apoi se adaugă 5 g de anhidridă acetică. Balonul se unește cu refrigerent ascendent adoptat cu tub cu clorură de calciu anhidru și se încălzește 90 min. pe baia de apă la reflux. În continuare conținutul balonului se toarnă la agitare într-un pahar ce conține 35–40 ml de apă cu gheață. Sedimentul format se pisează

cu o baghetă de sticlă și se ține 60–90 min. la temperatura camerei pentru descompunerea totală a anhidridei acetice. Masa cristalină se filtrează și se recrystalizează din alcool etilic.

Randamentul = 1,7–1,9 g.  $T_{top.} = 131–132^{\circ}\text{C}$

### 9. ACETAMIDĂ



*Reactive:*

1.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  – 80 g.
2.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial – 60 ml.

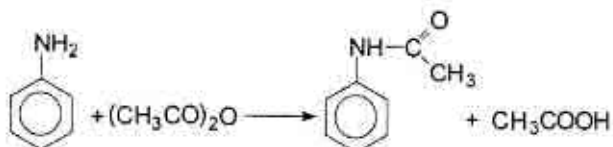
*Utilaj:*

1. Vas de reacție (250 ml).
2. Deflegmator.
3. Termometru ( $250^{\circ}\text{C}$ ).
4. Refrigerent descendent.
5. Baloane conice (100 ml).
6. Balon Bunzen și pâlnia Buchner.
7. Hârtie de filtru.
8. Exicator.

În vasul de reacție, adoptat cu deflegmator și termometru, se încălzește timp de 5–6 ore la  $103^{\circ}\text{C}$  pe plasa de azbest amestecul alcătuit din 80 g de acetat de amoniu și 80 ml de acid acetic glacial. Acidul acetic și apa, care se formează în timpul reacției, se distilează lent și pot fi condensate în refrigerentul unit cu tubul lateral al deflegmatorului. Când volumul lichidului din recipient atinge 80 ml, temperatura reacției se ridică și se colectează prima fracțiune până la  $190^{\circ}\text{C}$  cu aparatul pentru distilarea lichidelor cu temperaturi de fierbere ridicate. Masa principală a produsului de reacție se distilă la  $195–220^{\circ}\text{C}$ . Acetamida cristalizată se filtrează și se usucă în exicator.

Randamentul = 55–60 g.  $T_{top.} = 81^{\circ}\text{C}$

## 10. ACETANILIDĂ



### Reactive:

1.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  – 7,5 ml.
2.  $\text{HCl}$  conc. – 8,5 ml.
3.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  – 12,5 ml.
4.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  – 15 g.

### Utilaj:

1. Pahar chimic (500 ml).
2. Termometru ( $150^\circ\text{C}$ ).
3. Cilindru (15 ml).
4. Balon conic (250 ml).
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
6. Baie de apă.
7. Hârtie de filtru.

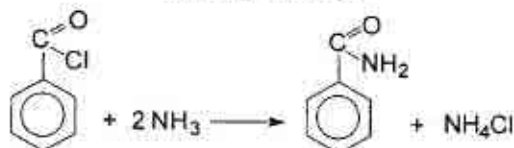
### ▲ Sinteza necesită gheață!

În paharul chimic se amestecă 250 ml de apă și 8,5 ml de  $\text{HCl}$  concentrat, apoi la agitare se adaugă 7,5 ml de anilină. Soluția obținută se încălzește până la  $50^\circ\text{C}$  și la ea, agitând, se toarnă 12,5 ml de anhidridă acetică. Când toată anhidrida va reacționa, se adaugă soluția preparată din 15 g acetat de sodiu și 50 ml de apă. În continuare masa reactantă se răcește la gheață. Substanța sedimentată se filtrează, se spală cu apă de la gheață și se recristalizează din apă fierbinte.

Randamentul = 10, 5–11 g.

$T_{\text{top}} = 114^\circ\text{C}$

## 11. BENZAMIDĂ



### Reactive:

1.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  – 1,4 g.
2.  $\text{NH}_3$  (35%) – 0,4 ml.

### Utilaj:

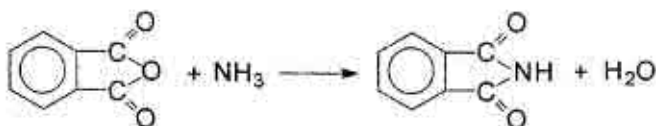
1. Balon conic (25 ml).
2. Cilindru (10 ml).
3. Pâlnie de picurare.
4. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
5. Hârtie de filtru.
6. Termometru ( $150^\circ\text{C}$ ).

▲ *Sinteza necesită gheață!*

În balonul conic adoptat cu pâlnie de picurare se toarnă amoniac și se răcește în amestec de gheață și sare. Apoi din pâlnie se picură 1,4 g clorură de benzoil și amestecul obținut se ține la rece timp de 2-3 ore. Cristalele se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer.

Randamentul – cantitativ.  $T_{\text{top.}} = 128^{\circ}\text{C}$

## 12. FTALIMIDĂ



*Reactive:*

1. Anhidridă ftalică – 50 g.
2. NH<sub>3</sub> (20%) – 40 g.

*Utilaj:*

1. Balon conic (500 ml).
2. Refrigerent ascendent aerian.
3. Cilindru gradat (50 ml).
4. Placă de metal.
5. Termometru (250°C).

Într-un balon conic se introduc 50 g de anhidridă ftalică și 40 g de soluție cu partea de masă a amoniacului de 20%. Balonul se adoptă cu refrigerent ascendent aerian și conținutul balonului se încălzește la flacăra becului de gaz până la topirea amestecului într-o masă omogenă (~300°C). În timpul încălzirii, balonul periodic se agită. Apoi topitura fierbinte se toarnă repede pe o placă de metal, se acoperă cu o foaie de hârtie și se lasă să se răcească.

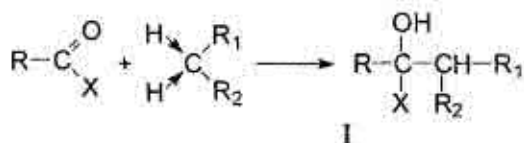
Randamentul = 47-48 g.  $T_{\text{top.}} = 238^{\circ}\text{C}$  (pentru produsul recristalizat).

## 5.10. CONDENSAREA

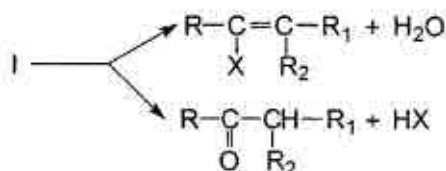
Prin reacția de condensare se înțelege procesul de formare a unei noi legături carbon – carbon, care decurge de cele mai dese ori cu eliminarea moleculelor de apă, amoniac, clorură de hidrogen, etc. Acest proces poate fi intra- și intermolecular. Reacțiile de condensare decurg în prezența catalizatorilor bazici și acizi.

## REAȚII DE CONDENSARE CARE DECURG ÎN PREZENȚA CATALIZATORILOR BAZICI

Un important tip de condensare este condensarea compușilor care conțin atomi mobili de hidrogen a grupelor  $\text{CH}_3$ -,  $-\text{CH}_2$ -,  $-\text{CH}=\text{}$ . Condensarea de acest fel decurge conform reacției:

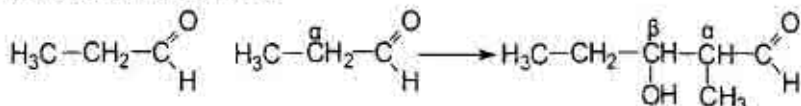


În funcție de structură, produsele de condensare (I) pot elimina apă, alcool sau alte substanțe pe două căi:

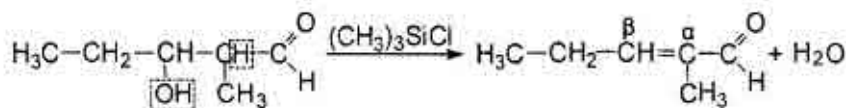


## CONDENSAREA ALDOLICĂ ȘI CROTONICĂ

Unul din tipurile de condensări este condensarea a două molecule identice sau diferite de aldehide (cetone) alifatiche. De exemplu, sub influența soluției de bază diluată aldehida propionică participă în următoarea transformare:



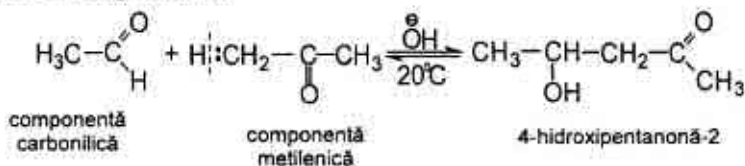
Acest tip de condensare se numește condensare aldolică. Aldehidoalcoolul (aldol) obținut sub influența catalizatorilor ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ) elimină o moleculă de apă și se transformă în aldehydă nesaturată:





După stabilirea echilibrului randamentul reacției nu depășește 5%. Prin deshidratare acest cetoalcool dă oxidul de mesitol ( $(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$ ).

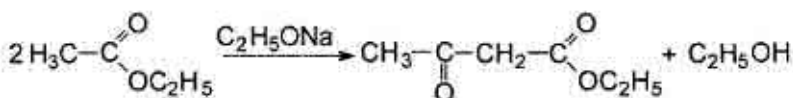
Condensarea dintre o cetonă și o aldehydă poate fi efectuată cu succes, dacă la un amestec de cetonă și catalizator la rece se adaugă aldehyda cu picătura:



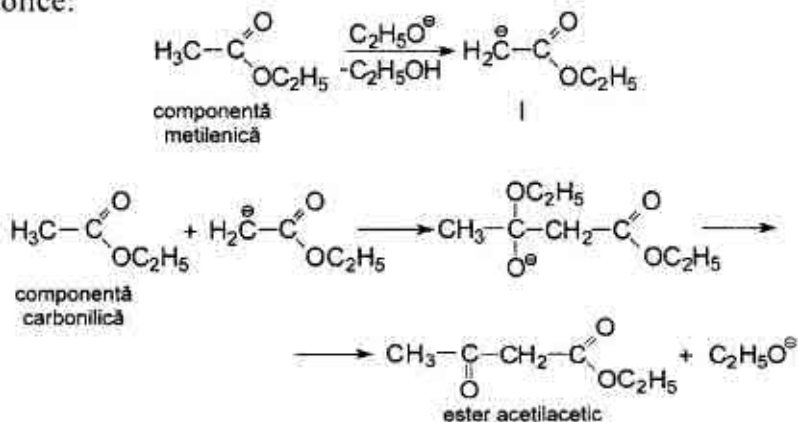
### CONDENSAREA DE ESTERI

Condensarea de esteri are loc la interacțiunea a două molecule identice sau diferite de esteri în prezența catalizatorilor bazici.

Drept exemplu clasic al acestei condensări poate servi reacția Claisen, care constă în condensarea a două molecule de etilacetat cu formarea esterului acetilacetic:



Mecanismul condensării esterilor este analog al condensării aldolice:

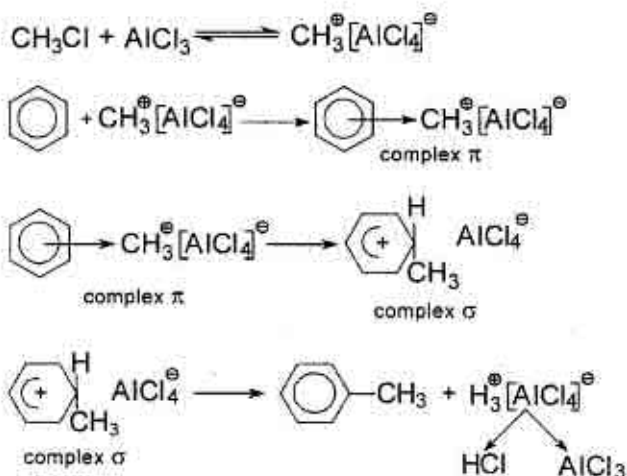






C – C. În calitate de agenți de alchilare servesc halogenurile de alchil, alcoolii, alchenele, iar drept agenți de acilare servesc halogenurile de acil și anhidridele.

De exemplu, metilarea benzenului decurge conform următorului mecanism ( $S_E$ ):



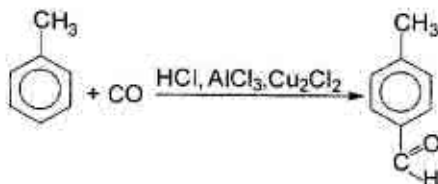
Clorura de aluminiu se întrebuințează în cantități relativ mici: 0,1 mol catalizator la 1 mol halogenură de alchil. În calitate de produse secundare se pot forma și compuși cu două sau mai multe grupe alchil.

Acilarea benzenului decurge după același mecanism de  $S_E$ .

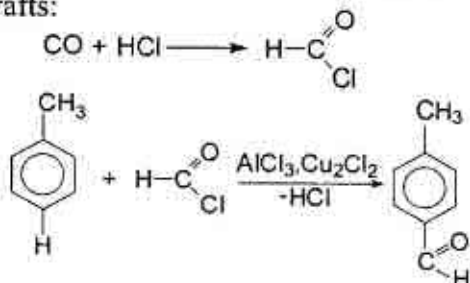
Reacțiile de acilare au fost examinate în capitolul precedent.

### REAȚIA GATTERMANN-KOCH

La reacțiile de condensare se referă și introducerea grupei aldehidice în ciclul aromatic (reacția Gattermann-Koch). Drept exemplu al reacției de acest fel poate servi formarea aldehidei p-toluilice la trecerea oxidului de carbon (II) și a clorurii de hidrogen prin suspensia clorurii de aluminiu și clorurii de cupru (I) în toluen:



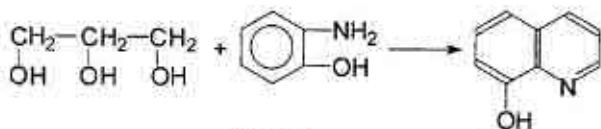
Această reacție poate fi considerată drept un caz particular al reacției Friedel-Crafts:



Cu ajutorul reacției Gattermann-Koch se poate introduce grupa aldehydică nu numai în derivații benzenului, dar și în compușii aromatici polinucleari și heterociclici.

### 5.10.1. Practica condensării

#### 1. 8-HIDROXICHINOLINĂ



*Reactive:*

1. Glicerină – 21 g.
2. o-Nitrofenol – 5 g.
3. o-Aminofenol – 7,5 g.
4. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. – 18 ml.
5. NaOH.
6. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
7. Indicator universal.

*Utilaj:*

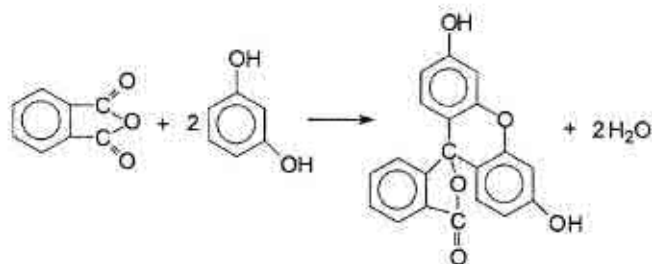
1. Balon cu două gâturi (250 ml).
2. Baie de ulei.
3. Cilindru (25 ml).
4. Aparat pentru antrenarea cu vapori de apă.
5. Agitator mecanic.
6. Refrigerent ascendent.
7. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
8. Hârtie de filtru.
9. Termometru (250°C).

În balonul cu două gâturi adoptat cu agitator mecanic și refrigerent ascendent se introduc 21 g de glicerină, 5 g de o-nitrofenol (o-nitrofenolul servește drept oxidant), 18 ml de acid sulfuric concentrat și 7,5 g de o-aminofenol.

Amestecul se încălzește la baia de ulei prin agitare timp de 3 ore. o-Nitrofenolul, care n-a participat la reacție, se antrenează cu vapori de apă. Reziduu din balon se neutralizează la început cu 12,5 g NaOH până la mediul slab acid, apoi cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (~ 5 g) până la mediul neutru. Din amestecul neutralizat 8-hidroxichinolina se antrenează cu vapori de apă. Produsul reacției se filtrează și se usucă între foile de filtru.

Randamentul = 8 g.  $T_{\text{top}} = 75^\circ\text{C}$ .

## 2. FLUORESCEINĂ



### Reactive:

1. Anhidridă ftalică – 1,5 g.
2. Rezorcină – 2,2 g.
3.  $\text{ZnCl}_2$  – 1 g.
4. HCl concentrat.
5. Indicator universal.

### Utilaj:

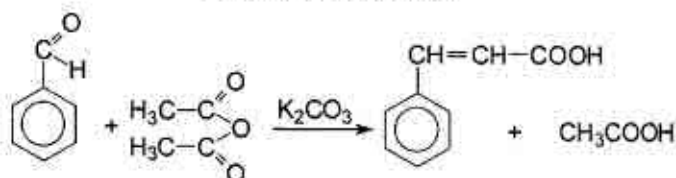
1. Baie de nisip.
2. Termometru ( $250^\circ\text{C}$ ).
3. Creuzet.
4. Balon conic (50 ml).
5. Cilindru (15 ml).
6. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
7. Hârtie de filtru.

Într-un creuzet se topește la baia de nisip amestecul pisat alcătuit din rezorcină și anhidridă ftalică (temperatura  $180^\circ\text{C}$ ). La masa

topită treptat se adaugă prin agitare 1 g clorură de zinc anhidră. După aceasta temperatura băii se ridică până la 210°C și se prelungește încălzirea până ce masa reactantă nu se solidifică complet. După răcire topitura se înlătură din creuzet, se fărâmițează și se fierbe 10 min. cu 20 ml apă și 2 ml HCl concentrat. În rezultat se dizolvă oxidul, cloroxidul de zinc și reagenții inițiali care n-au reacționat. Fluoresceina se filtrează, se spală cu apă până la dispariția reacției acide și se usucă în nișa de uscare.

Randamentul = 3,2 g

### 3. ACIDUL CINAMIC



*Reactive:*

1. Aldehidă benzoică – 10 ml.
2. Anhidridă acetică – 15 ml.
3.  $K_2CO_3$
4. NaOH.
5. HCl conc. – 30 ml.
6. Roșu de Congo.
7. Cărbune activat.

*Utilaj:*

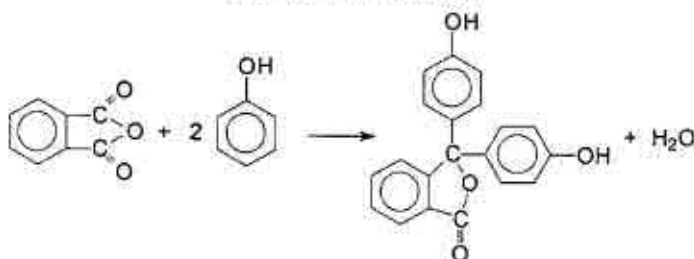
1. Balon cu fund rotund (250 ml).
2. Refrigerent ascendent.
3. Cilindru (15 ml).
4. Termometru (250°C).
5. Baie de nisip.
6. Aparat pentru antrenarea cu vapori de apă.
7. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
8. Hârtie de filtru.

În vasul de reacție adoptat cu refrigerent ascendent se introduc 10 ml de aldehidă benzoică, 15 ml de anhidridă acetică și 7 g de carbonat de potasiu fin pisat. Balonul se aranjează pe baia de nisip încălzită până la 180°C și se ține la acest regim timp de 2 ore sub agitare periodică. Apoi masa reactantă se răcește până la 100°C (temperatura băii) și din același balon se antrenează cu vapori de apă benz-

aldehida, care n-a participat la reacție, preliminar adăugând în balon 140 ml soluție 2N NaOH. La reziduul din balon se adaugă cărbune activat și se fierbe 10–15 minute. Soluția fierbinte se filtrează prin pâlnia încălzită preliminar. În filtratul răcit până la temperatura camerei se adaugă 30 ml de HCl concentrat până la mediul acid (după roșu de Congo). Cristalele de acid cinamic sedimentate se filtrează și se usucă la aer. Produsul se recrystalizează din apă.

Randamentul = 6 g.  $T_{top} = 133^{\circ}\text{C}$

#### 4. FENOLFTALEINĂ



##### Reactive:

1. Anhidridă ftalică – 2,5 g.
2. Fenol – 5 g.
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat.
4. NaOH.
5.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
6. HCl concentrat.
7.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 10 ml.
8. Cărbune activat

##### Utilaj:

1. Creuzet.
2. Baie de nisip și de apă.
3. Termometru ( $300^{\circ}\text{C}$ ).
4. Pahar chimic (100 ml).
5. Balon conic (250 ml).
6. Pâlnie Buchner și balon Bunzen.
7. Hârtie de filtru.
8. Capsulă de porțelan.

##### ▲ Sinteza se efectuează în nișa de ventilație!

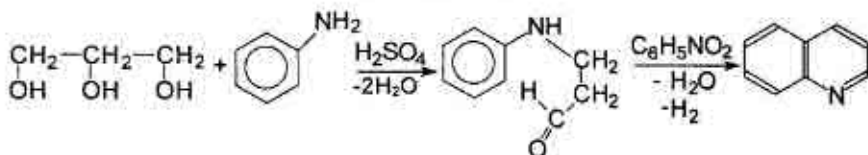
În creuzet se introduce amestecul alcătuit din 2,5 g anhidridă ftalică, 5 g fenol și 1 ml acid sulfuric concentrat și se încălzește timp de trei ore pe baia de nisip la  $125\text{--}130^{\circ}\text{C}$ . Lichidul se amestecă periodic cu o baghetă de sticlă. La sfârșitul reacției de condensare amestecul fierbinte se toarnă într-un pahar chimic cu 50 ml apă și se fierbe atent până la dispariția mirosului de fenol. Pentru a regla

fierberea, conținutul din pahar se amestecă cu bagheta din sticlă, sau cu agitator mecanic. Soluția se răcește și se filtrează cu ajutorul pâlniei Buchner în așa fel, încât sedimentul să rămână cât este posibil în pahar. Apoi sedimentul din pahar și cel filtrat se spală de două ori cu cantități mici de apă, se filtrează de restul de apă, se dizolvă într-o cantitate mică de soluție cu partea de masă a NaOH de 5% și se filtrează. Filtratul roșu se acidulează cu acid acetic, se adaugă 1–2 picături de HCl concentrat și se lasă peste noapte. Sedimentul se filtrează și se usucă. Randamentul fenofitaleinei = 2 g

Recristalizarea se efectuează în felul următor: produsul se dizolvă la încălzire în 10 ml etanol, se fierbe cu cărbune activat, se filtrează, filtratul se diluează cu apă (1:8), se filtrează și se încălzește în capsulă de porțelan la baie de apă (pentru a înlătura alcoolul). Soluția se lasă la temperatura camerei 30 minute, sedimentul se filtrează și se usucă la aer.

Randamentul = 1 g.  $T_{top} = 261^{\circ}\text{C}$

### 5. CHINOLINĂ



#### Reactive:

1. Anilină – 10,6 ml.
2. Glicerină – 42,5 g.
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat.
4.  $\text{FeSO}_4$
5. Nitrobenzen – 11 ml.
6. NaOH (40 %).
7.  $\text{NaNO}_3$
8. Eter dietilic.
9. Hârtie de iod-amidon.

#### Utilaj:

1. Balon cu fund rotund (1l).
2. Cilindru (15 ml).
3. Baie de apă.
4. Baloane conice (50 ml, 100 ml).
5. Refrigerent ascendent.
6. Aparat pentru distilarea simplă și antrenarea cu vapori de apă.
7. Termometru ( $250^{\circ}\text{C}$ ).

▲ *Sinteza necesită gheață!*

Într-un balon cu fund rotund adoptat cu refrigerent ascendent se introduc 5 g sulfat de fier (II) și se adaugă 42,5 g de glicerină, 10,6 ml de nitrobenzen și 11 ml de  $H_2SO_4$  concentrat. Amestecul se încălzește la plasa de azbest până la fierbere. La apariția în amestec a bulelor încălzirea imediat încetează. În continuare reacția decurge spontan. Când amestecul va înceta să fiarbă, balonul se încălzește încă 2,5 ore, apoi amestecul se răcește la  $100^\circ C$  și din el se distilează cu vapori de apă nitrobenzenul, care n-a reacționat. Antrenarea cu vapori se întrerupe atunci, când în recipient nu se mai elimină picături uleioase. Vasul de reacție se răcește și atent se adaugă la amestec 57 ml de soluție cu partea de masă a NaOH 40%. Apoi se repetă antrenarea cu vapori de apă, distilând de această dată chinolina și anilina nereacționată. Distilatul obținut se acidulează cu 14 ml de acid sulfuric concentrat, se răcește până la  $5^\circ C$  și se adaugă soluție cu partea de masă a nitritului de sodiu de 10% până la apariția reacției la acidul azotos (hârtia de iod-amidon). După aceasta masa reactantă se încălzește la baia de apă cu scopul de a descompune diazocombinația în fenol și azot. Încălzirea încetează atunci, când se întrerupe eliminarea azotului din amestec. Soluția obținută se tratează cu soluție concentrată de hidroxid de sodiu, iar chinolina eliminată se antrenează cu vapori de apă. Distilatul se extrage cu eter, extractul se usucă cu hidroxid de sodiu anhidru. Eterul se distilează la baia de apă, iar chinolina – cu refrigerent prin curent de aer.

Randamentul = 10 g.  $T_{ferb.} = 238^\circ C$ .  $n_D^{20} = 1,6280$ .

### 5.11. SINTEZE ÎN BLOC

Benzen  $\rightarrow$  nitrobenzen  $\rightarrow$  anilină  $\rightarrow$  acetanilidă.

p-Toluidină  $\rightarrow$  p-acetotoluidină  $\rightarrow$  acid p-acetamidobenzoic  $\rightarrow$  anestezină (esterul etilic al acidului p-aminobenzoic).

p-Toluidină  $\rightarrow$  p-acetotoluidină  $\rightarrow$  acid p-acetamidobenzoic  $\rightarrow$  acid p-aminobenzoic.

Benzen → nitrobenzen → anilină → acid sulfanilic → heli-  
antină (metiloranj).

Acetanilidă → 4-nitroacetanilidă → 4-nitroanilină → clorură  
de 4-nitrofenildiazoniū → 1-brom-4-nitrobenzen.

Anilină → acetanilidă → 4-bromacetanilidă → 4-bromani-  
lină.

Benzen → acetofenonă → perclorat de 2,4,6-trifenilpiriliū →  
2,4,6-trifenilpiridină.

Alcool izopropilic → acetonă → perclorat de 2,4,6 trimetilpiriliū  
→ 2,4,6-trimetilpiridină.

Benzen → nitrobenzen → m-dinitrobenzen → m-nitroanilină  
→ azocolorant.

Benzen → nitrobenzen → anilină → acetanilidă → p nitroa-  
cetanilidă → p-nitroanilină → roșu de p-nitroanilină.

## 5.12. BIBLIOGRAFIE

1. N. Tiukavkina, I. Baukov, V. Rucikin. *Chimia bioorganică*. Chi-  
șinău: „Lumina”, 1992.
2. Nicanor Barbă, Galina Dragalina, Pavel Vlad. *Chimie organică*,  
Chișinău, „Știința”, 1997.
3. Nicanor Barbă. *Lucrări practice la chimia organică*, partea a II-a,  
Chișinău, 1997.
4. Mircea Iovu, *Chimie organică*, Editura didactică și pedagogică,  
R. A., București, 1999.
5. Oțeleanu D. *Curs de industria medicamentelor*, partea a II-a,  
București, 1977.
6. C. D. Nenițescu. *Chimie organică*. București: „Editura didactică  
și pedagogică”, 1984.
7. Альбицкая В. М., Бальян Х. В. и др. *Лабораторные методы  
по органической химии*, М., „Высшая школа”, 1982.
8. Некрасов В. В. *Руководство к малому практикуму по орга-  
нической химии*, М., „Химия”, 1975.



9. А. Я. Рево, В. В. Зеленкова. *Малый практикум по органической химии*, М., «Высшая школа», 1980, с. 25–30.
10. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. *Лабораторные работы в органическом практикуме*, Москва, «Химия», 1974.
11. Юрьев Ю. К., Левина Р. Я., Шабаров Ю. С. *Практические работы по органической химии*. Вып. IV, МГУ, 1969.
12. Храпкина М. Н. *Практикум по органическому синтезу*, Л., «Химия», 1988.
13. Н. Тюкавкина, Ю. Бауков. *Биоорганическая химия*. М., «Медицина», 1991.
14. *Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии*. Под ред. Н.Тюкавкиной. М., «Медицина», 1985.
15. Черных В. П., Гриценко И. С., Лозинский М. О., Коваленко З. И. *Общий практикум по органической химии*, Харьков, Изд-во НФАУ «Золотые страницы», 2002.
16. О. Я. Нейланд. *Органическая химия*. М., «Высшая школа», 1990.
17. Р. Моррисон, Р. Бойд. *Органическая химия* (Пер. с англ.). М., «Мир», 1974.
18. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. *Органическая химия*. (Пер. с нем.). М., 1979.

## CUPRINS

Cuvânt înainte .....	3
<b>PARTEA I. STRUCTURA .....</b>	<b>5</b>
Lucrarea practică și de laborator nr. 1 .....	5
Lucrarea practică și de laborator nr. 2 .....	8
Lucrarea practică și de laborator nr. 3 .....	11
Lucrarea practică și de laborator nr. 4 .....	15
Lucrarea practică și de laborator nr. 5 .....	18
Lucrarea practică și de laborator nr. 6 .....	21
Lucrarea practică și de laborator nr. 7 .....	27
Lucrarea practică și de laborator nr. 8 .....	29
Lucrarea practică și de laborator nr. 9 .....	31
Lucrarea practică și de laborator nr. 10 .....	35
Lucrarea practică și de laborator nr. 11 .....	40
Lucrarea practică și de laborator nr. 12 .....	45
Lucrarea practică și de laborator nr. 13 .....	56
Lucrarea practică și de laborator nr. 14 .....	61
Lucrarea practică și de laborator nr. 15 .....	66
Lucrarea practică și de laborator nr. 16 .....	72
Lucrarea practică și de laborator nr. 17 .....	77
Lucrarea practică și de laborator nr. 18 .....	82
Lucrarea practică și de laborator nr. 19 .....	82
Lucrarea practică și de laborator nr. 20 .....	83
Lucrarea practică și de laborator nr. 21 .....	88
Lucrarea practică și de laborator nr. 22 .....	94
Lucrarea practică și de laborator nr. 23 .....	99

Lucrarea practică și de laborator nr. 24 .....	104
Lucrarea practică și de laborator nr. 25 .....	109
Lucrarea practică și de laborator nr. 26.....	113
Lucrarea practică și de laborator nr. 27.....	117
Lucrarea practică și de laborator nr. 28.....	118
Lucrarea practică și de laborator nr. 29 .....	124
Lucrarea practică și de laborator nr. 30 .....	128
Lucrarea practică și de laborator nr. 31 .....	131
Lucrarea practică și de laborator nr. 32 .....	135
Lucrarea practică și de laborator nr. 33 .....	139
Lucrarea practică și de laborator nr. 34.....	145
<b>PARTEA II. SINTEZA COMPUȘILOR ORGANICI .....</b>	<b>161</b>
<b>I. Regulile de lucru în laboratorul de chimie organică .....</b>	<b>161</b>
1.1. Aspecte generale .....	161
1.2. Măsurile de protecție și de prevenire a accidentelor în laborator ...	162
1.3. Manipularea substanțelor explozive și a utilajului.....	163
1.4. Manipularea substanțelor inflamabile .....	164
1.5. Stoparea incendiului local și stingerea hainelor care ard.....	164
1.6. Măsurile de prim-ajutor în caz de accidente .....	165
<b>II. Utilajul și procedeele de lucru în sinteza organică .....</b>	<b>166</b>
2.1. Vase din sticlă folosite în laborator .....	166
2.2. Încălzirea. Uscarea .....	173
2.3. Instalații utilizate în sinteza organică .....	179
<b>III. Separarea, purificarea, identificarea substanțelor organice ....</b>	<b>184</b>
3.1. Determinarea punctului de topire.....	184
3.2. Recristalizarea.....	185
3.3. Sublimarea .....	188

3.4. Distilarea simplă .....	190
3.5. Distilarea în vid.....	192
3.6. Distilarea fracționată.....	195
3.7. Extracția .....	198
<b>IV. Metode fizico-chimice de analiză a compușilor organici .....</b>	<b>201</b>
4.1. Spectroscopia optică .....	201
4.2. Rezonanța magnetică nucleară (R.M.N.).....	209
4.3. Cromatografia .....	214
<b>V. Lucrări practice de sinteză organică .....</b>	<b>219</b>
5.1. Introducere în practica sintezei organice .....	219
5.2. Sulfonarea .....	223
5.3. Nitrarea .....	236
5.3.1. Practica nitrării .....	247
5.4. Halogenarea .....	253
5.4.1. Practica halogenării .....	268
5.5. Nitrozarea.....	273
5.5.1. Practica nitrozării .....	275
5.6. Diazotarea și azocombinarea .....	277
5.6.1. Practica diazotării și azocombinării .....	283
5.7. Reducerea.....	291
5.8. Oxidarea.....	301
5.8.1. Practica oxidării .....	309
5.9. Acilarea .....	316
5.10. Condensarea.....	331
5.11. Sinteze în bloc .....	342
5.12. Bibliografie .....	343