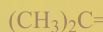
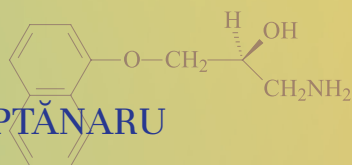
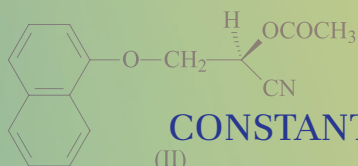




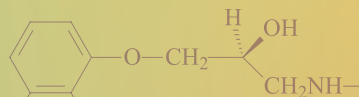
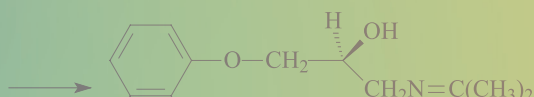
(I)



(II)

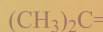
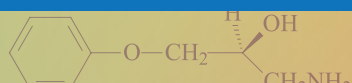
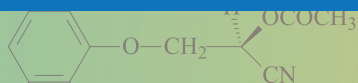
**CONSTANTIN CHEPTANARU**

(II)



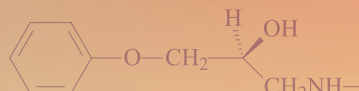
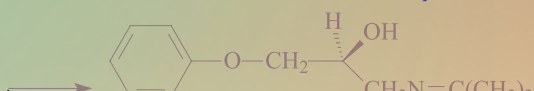
COMPENDIU

de lucrări practice și de laborator la chimia
organică pentru studenții facultății Farmacie



(II)

Chișinău • 2023



MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA

UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ
ȘI FARMACIE „NICOLAE TESTEMIȚANU”

CATEDRA CHIMIE GENERALĂ

CONSTANTIN CHEPTĂNARU

COMPENDIU

de lucrări practice și de laborator la chimia
organică pentru studenții facultății Farmacie

Aprobat de Consiliul de Management al Calității USMF
„Nicolae Testemițanu” pe 25 aprilie 2023.

Autor:

Constantin Cheptănaru, doctor în șt. chimice, conferențiar
universitar, catedra Chimie generală, USMF „Nicolae
Testemițanu”.

Recenzenți:

Vladimir Valica, doctor habilitat în farmacie, profesor universitar,
șef catedră chimie farmaceutică USMF „Nicolae Testemițanu”.

O. Cuzan, doctor în șt. chimice, cercetător științific superior,
Universitatea de Stat a Moldovei, Institutul de chimie.

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții

Cheptănaru, **Constantin**.

Compendiu de lucrări practice și de laborator la chimia organică
pentru studenții facultății Farmacie / Constantin Cheptănar; Ministerul
Sănătății al Republicii Moldova, Universitatea de Stat de Medicină și
Farmacie „Nicolae Testemițanu”, Catedra Chimie Generală. – Chișinău:
[S. n.], 2023 (Print-Caro). – 267 p.: fig., tab.

Referințe bibliogr. la sfârșitul compartimentelor. – [120] ex.

ISBN 978-9975-175-53-1.

547(076.5)

C 41

Tiparul executat la tipografia „Print Caro”
str. Columna, 170, mun. Chișinău

CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE	6
I. TEHNICA LUCRĂRILOR DE LABORATOR	8
I.1. Veselă de laborator și utilaj auxiliar	8
I.2. Procedee de bază în cadrul lucrărilor de laborator	14
I.2.1. Încălzirea. Uscarea	14
I.3. Separarea, purificarea, identificarea substanțelor organice	19
I.3.1. Recristalizarea	19
I.3.2. Determinarea punctului de topire	22
I.3.3. Sublimarea	24
I.3.4. Distilarea simplă	25
I.3.5. Distilarea în vid	27
I.3.6. Distilarea fracționată	30
I.3.7. Antrenarea cu vapori de apă	32
I.3.8. Extracția	33
II. METODE DE STABILIRE A STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI	36
II.1. Analiza organică elementală calitativă	37
II.2. Metode spectrale de analiză a compușilor organici	39
II.2.1. Spectroscopia optică	40
II.2.2. Spectroscopia în infraroșu	42
II.2.3. Spectroscopia în ultraviolet	45
II.2.4. Rezonanța magnetică nucleară (R.M.N.)	46
II.3. Cromatografia	50
II.3.1. Cromatografia pe coloană	51
II.3.2. Cromatografia în straturi fine	52
III. BAZELE STRUCTURII, PROPRIETĂȚILE ȘI IDENTIFICAREA COMPUȘILOR ORGANICI	56
III.1. Clasificarea, nomenclatura și izomeria structurală a compușilor organici	56
III.2. Legătura chimică și influența reciprocă a atomilor în moleculele organice	58
III.3. Structura, conformația și stereoizimeria compușilor organici	60
III.4. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici. Clasificarea reagenților și mecanismele reacțiilor organice	63
III.5. Lucrare de totalizare nr. 1: Bazele teoretice ale chimiei organice	65
III.6. Analiza calitativă și metodele spectrale de analiză a compușilor organici	70

III.7.	Alchene, diene, alchine. Reacții de adiție electrofilă (AE-reacții) ...	72
III.8.	Arene. Reacții de substituție electrofilă (Reacții-SE).....	76
III.9.	Derivații halogenați ai hidrocarburilor. Reacții de substituție electrofilă și eliminare.....	80
III.10.	Compușii hidroxilici. Alcoolii, fenoli, eteri și analogii lor cu sulf.....	85
III.11.	Lucrare de totalizare nr.2: Hidrocarburi, derivații halogenați, hidroxilici și omologii lor cu sulf.....	94
III.12.	Compușii carbonilici. Aldehyde și cetone.....	102
III.13.	Acizii carboxilici și derivații lor funcționali.....	109
III.14.	Amine.....	115
III.15.	Diazo- și azocombinații. Lucrare de totalizare nr.3: Compușii carbonilici și carboxilici, amine și diazocombinații.....	120
III.16.	Acizii carboxilici heterofuncționali. Acizii halogenați, hidroxilici, carbonilici, aminoacizi.....	137
III.17.	α -Aminoacizii proteinogeni. Peptide și proteine.....	142
III.18.	Hidrații de carbon. Monozaharide.....	148
III.19.	Oligozaharide și polizaharide.....	152
III.20.	Lucrare de totalizare nr.4. Acizii carboxilici heterofuncționali, hidrații de carbon.....	157
III.21.	Compușii heterociclici pentaatomici.....	167
III.22.	Compușii heterociclici hexaatomici.....	172
III.23.	Compușii heterociclici cu inele condensate.....	175
III.24.	Alcaloizii.....	179
III.25.	Lucrare de totalizare nr.5. Combinații heterociclice.....	182
III.26.	Nucleozide, nucleotide, acizii nucleici.....	192
III.27.	Lipide hidrolizabile.....	195
III.28.	Lipide nehidrolizabile. Terpenoide.....	198
III.29.	Steroide.....	201
III.30.	Lucrare de totalizare nr.6. Acizii nucleici, lipide, terpenoide, steroide.....	202
IV.	LUCRĂRI PRACTICE DE SINTEZĂ ORGANICĂ.....	217
IV.1.	Introducere în practica sintezei organice.....	217
IV.2.	Sulfonarea.....	220
	IV.2.1. Acidul sulfanilic.....	222
	IV.2.2. Sarea de sodiu a acidului p-toluensulfonic.....	223
IV.3.	Nitrarea.....	224
	IV.3.1. Nitrobenzen.....	224
	IV.3.2. m-Dinitrobenzen.....	225
	IV.3.3. o- și p-Nitrofenol.....	226
	IV.3.4. 2,4,6-Trinitrofenol.....	227
IV.4.	Halogenarea.....	228

IV.4.1. Bromură de etil.....	228
IV.4.2. Iodoform.....	229
IV.4.3. p-Bromacetanilidă.....	230
IV.5. Nitrozarea.....	230
IV.5.1. p-Nitrozodimetilanilină.....	231
IV.5.2. p-Nitrozofenol.....	232
IV.6. Diazotarea și azocombinarea.....	232
IV.6.1. Heliantină (Metiloranj).....	234
IV.6.2. Roșu de p-nitroanilină.....	235
IV.7. Reducerea.....	236
IV.7.1. Anilină.....	236
IV.7.2. Acid 4-aminosalicilic.....	237
IV.8. Oxidarea.....	239
IV.8.1 Acid benzoic.....	239
IV.8.2. Antrachinonă.....	240
IV.9. Acilarea.....	240
IV.9.1. Izoamilacetat.....	242
IV.9.2. Acidul acetilsalicilic (aspirină).....	242
IV.9.3. Penta-O-acetil-β-D-glucopiranoză.....	243
IV.9.4. Acetanilidă.....	244
V. BIBLIOGRAFIE.....	245
VI ANEXE.....	246
Anexa 1. Regulile de lucru în laboratorul de chimie organică.....	246
Anexa 2. Reactivii chimici și prepararea lor.....	250
Anexa 3. Instalații utilizate în laboratorul de chimie organică.....	263

CUVÂNT ÎNAINTE

Compendiul de lucrări practice și de laborator la chimia organică este elaborat în conformitate cu planul de învățământ pentru studii integrate și curriculumul de chimie organică pentru studenții facultății Farmacie.

Procesul de concepție, producere și control al medicamentului este foarte complex; la realizarea lui, alături de farmacist participă și alți specialiști: chimiști, biologi, fizicieni, etc. Aceștia trebuie să aibă o concepție și o înțelegere comună, care pot fi create printr-o pregătire polivalentă. Chimia organică, alături de alte discipline, în învățământul farmaceutic, oferă cunoștințe teoretice și practice necesare formării unui astfel de specialist.

În plus, activitatea practică de laborator permite dobândirea unor deprinderi practice și însușirea unor metode de lucru utile atât pentru activitatea în alte laboratoare (chimie farmaceutică, tehnologie farmaceutică, biochimie, toxicologie, controlul medicamentului, etc) cât și pentru activitatea practică a viitorului farmacist.

În pregătirea acestei ediții, autorul a ținut cont de experiența multianuală în predarea chimiei organice la catedra de chimie generală a USMF „N. Testemițanu” și a dezvoltat propriile abordări metodologice, care includ, alături de material experimental bogat, studii metodologice ale problemelor individuale de chimie organică teoretică.

Compendiul include cinci capitole și anexe.

În prima parte, dedicată tehnicii de lucru în laborator, oferă informații despre utilajul și procedeele de lucru în laboratorul de chimie organică, discută principalele operațiuni ale muncii practice, metode de izolare și purificare a substanțelor și determinarea celor mai importante constante fizice.

Partea a doua evidențiază metodele de determinare a structurii compușilor organici. Sunt prezentate analiza elementală calitativă și metode instrumentale de studiere a structurii substanțelor organice. Sunt descrise bazele teoretice și practica utilizării spectroscopiei optice (UV și IR), rezonanței magnetice nucleare (RMN) și cromatografiei.

În capitolul trei, cel mai voluminos, sunt prezentate lucrări de laborator și conține informații despre structura, proprietățile și identificarea compușilor organici. Materialul este prezentat conform conceptelor chimiei orga-

nice clasice. Pentru fiecare subiect se acordă întrebări teoretice generale, întrebări de control pentru munca individuală, experimente practice cu o descriere detaliată a proceselor chimice în desfășurare, atenția este concentrată pe reacțiile calitative pentru detectarea grupurilor funcționale.

În capitolul patru sunt prezentate lucrări practice de sinteză a unor compuși organici disponibili pentru sinteză în laborator.

Anexele includ regulile de lucru, tehnica securității și măsurile de prim ajutor în laboratorul de chimie organică, informații succinte referitor la prepararea, proprietățile și păstrarea reactivilor chimici, precum și schema instalațiilor principale în sinteza organică.

Deoarece chimistul organician este interesat de stabilirea structurii nu numai în cazul compușilor obținuți prin sinteză, dar și pentru compușii de altă proveniență și că pentru aceasta este necesară mai întâi separarea și purificarea compușilor, considerăm că această ordine de prezentare a materialului este potrivită. În plus, materialul din primele două părți permite familiarizarea studentului cu aparatura, ustensilele, reactivii și operațiile utilizate în orice activitate de laborator de chimie în general și de chimie organică în special.

De menționat că, necătând la orientarea profesională a compendiului de pregătire a specialiștilor în domeniul farmaciei, acesta reflectă aproape în totalitate programul general de chimie organică pentru instituțiile de învățământ superior (cu excepția specialităților chimice ale universităților), așadar, poate fi recomandat studenților altor instituții de învățământ superior, instituții în care se studiază disciplinele de chimie organică naturală și generală.

I. TEHNICA LUCRĂRILOR DE LABORATOR

I.1. VESELĂ DE LABORATOR ȘI UTILAJ AUXILIAR

Principalele articole din sticlă chimică de laborator includ baloane, pahare, eprubete, pâlnii, refrigerente, deflegmatoare și alte vase de diferite modele. Cel mai frecvent, vesela chimică este fabricată din sticlă de diferite mărci. Astfel de vase sunt rezistente la majoritatea substanțelor chimice, transparente, ușor de curățat.

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.

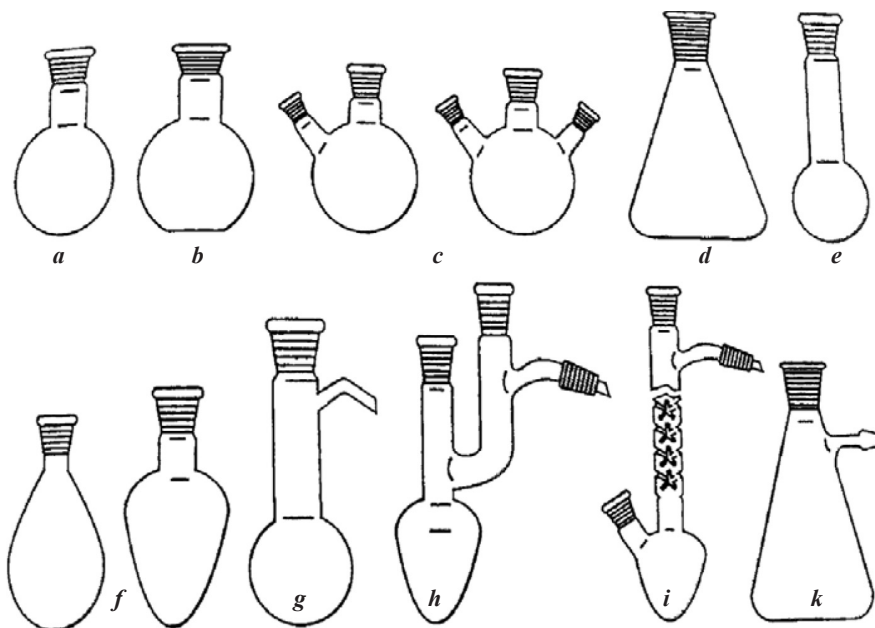


Fig. 1. Vase din sticlă de uz general.

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 vid sau când balonul trebuie încălzit: baloanele cu fundul rotund sunt mai rezistente la variația temperaturii.

Vase de utilizare specială

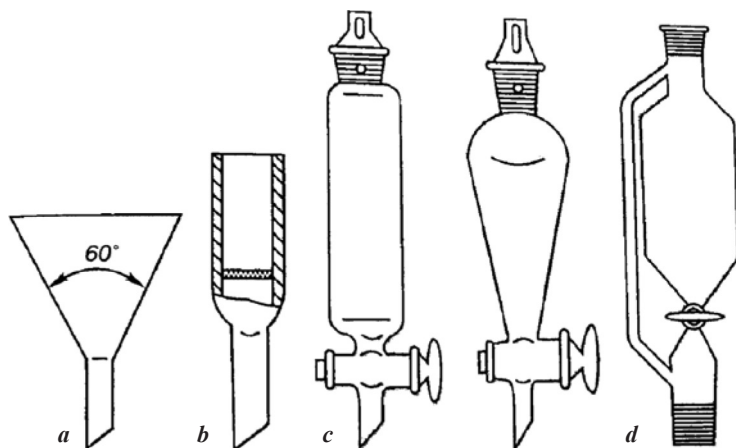


Fig.2. Pâlnii.

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.

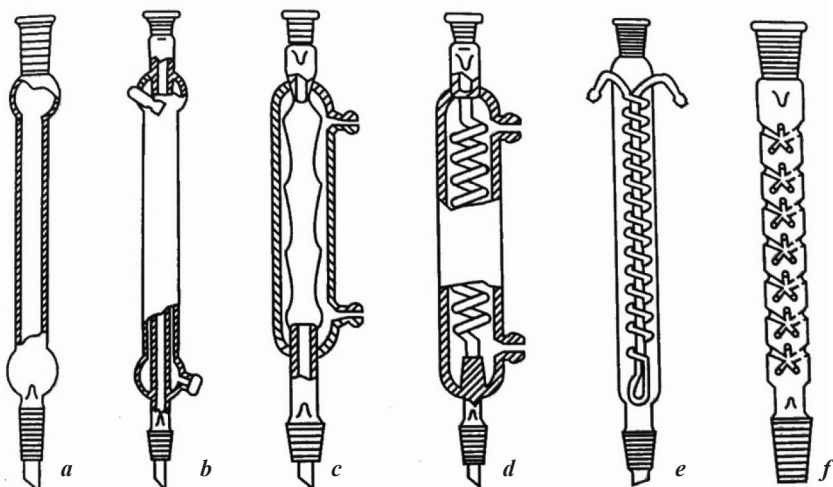


Fig. 3. Refrigerente și deflegmator

- a* – refrigerent aerian; *b* – refrigerent descendent (Liebig);
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 Liebig 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 °C pot fi utilizate refrigerentele de aer sau tubul interior al refrigerentului Liebig.

Sunt utilizate refrigerente cu serpentină și ascendente cu bule pentru condensarea vaporilor de lichide ce fierb la temperaturi mai jos de 150 °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.

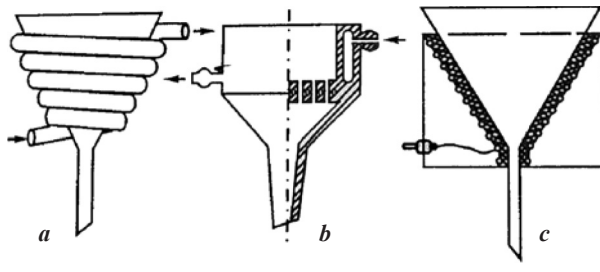


Fig. 5. Filtre cu dispozitive de încălzire.
a – încălzire cu vapori fierbinți; *b* – încălzire cu apă fierbinte; *c* – încălzire cu electricitate.

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.

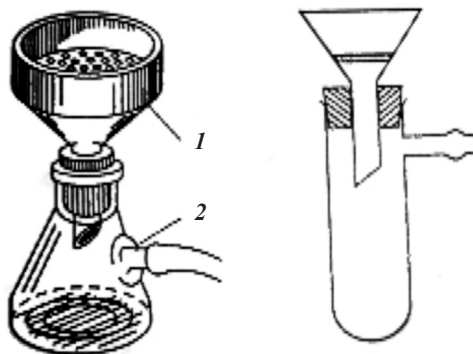


Fig. 6. Instalații de filtrare în vid:
1 – vasul de trompă (flaconul Bunsen); *2* – pâlnia Buchner.

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 Bunchner sunt confecționate din porțelan sau din sticlă și reprezintă o placă perforată, pe care se așează o rondelă de hârtie de filtru.

Pentru filtrarea în vid a unor cantități mici de substanțe pot fi utilizate pâlnii conice ajustate cu filtru din sticlă.

Trompa de apă este cea mai simplă pompă de vid. Se confecționează din sticlă, metal sau materiale plastice și se montează la robinet. Între pompă 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 așezată 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.

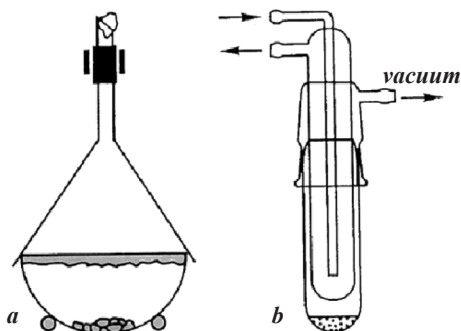


Fig. 7. Instalații pentru sublimare
a – la presiune normală; *b* – in vid.

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.

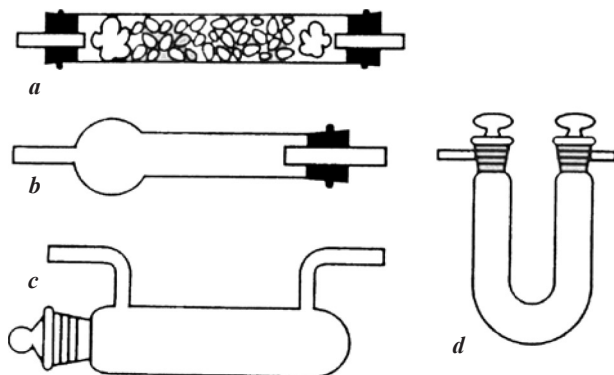


Fig. 8. Tuburi de absorbție pentru uscarea gazelor
a – tub simplu de uscare; *b*, *c* – tuburi de uscare cu clorură de calciu;
d – tub de uscare în formă de U cu oxid de fosfor (V).

Piese de legătură

Sunt necesare pentru asamblarea părților componente ale instalațiilor utilizate în sinteza organică.

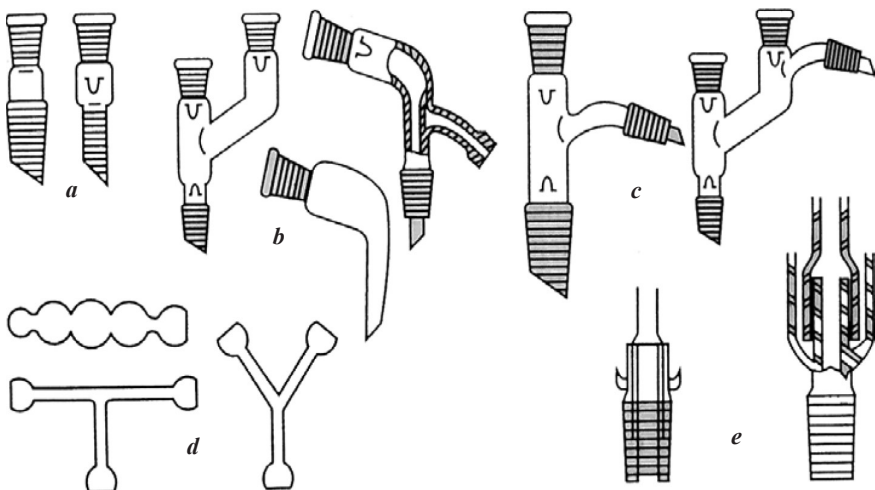


Fig. 9. Piese de legătură.
a – piese de conexiune; *b* – alonje; *c* – ajutoraj; *d* – tuburi de conexiune; *e* – valvule.

I.2. PROCEDEE DE BAZĂ ÎN CADRUL LUCRĂRILOR DE LABORATOR

I.2.1. 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.

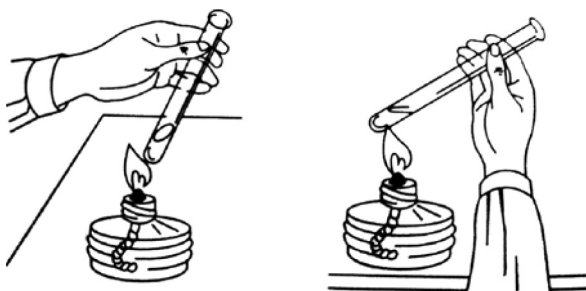


Fig. 10. Încălzirea substanțelor în eprubete

Încălzirea pe sita de asbest

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.

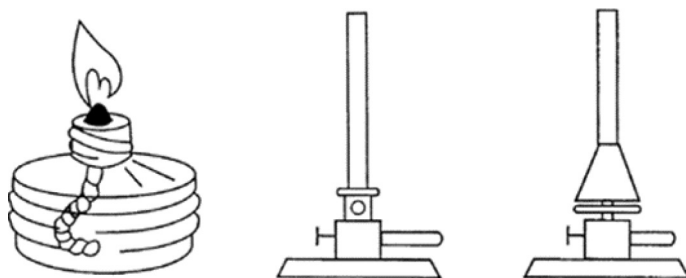


Fig. 11. Becuri cu flacăără:

a – lampă cu alcool; *b* – bec de gaz Bunsen; *c* – bec de gaz Teclu

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.

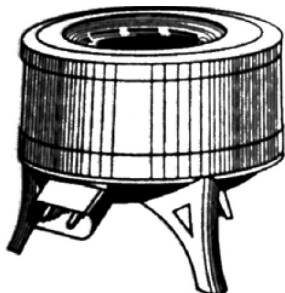


Fig. 12. a. Baie de apă electrică

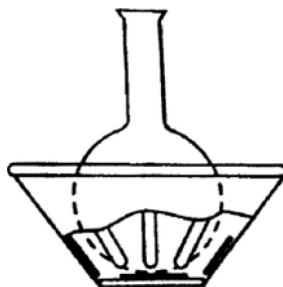


Fig. 13. b. Baie de aer conică

Pentru menținerea temperaturii într-un anumit interval se utilizează instalații speciale numite termostate.

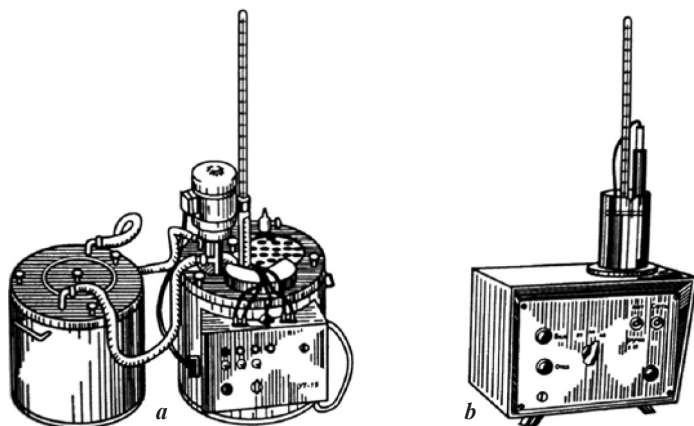


Fig. 14. Termostate: a – ultratermostat; b – microtermostat.

Unele reguli de încălzire indirectă

1. Pentru a controla temperatura în baie se introduce un termometru, care se întărește în așa fel ca rezervorul cu mercur să se afle la același nivel cu balonul. Termometrul și balonul nu trebuie să contacteze.

2. 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 câțva timp. După uscare lichidul se decantează sau se filtrează.

În calitate de agenți deshidratați sunt mai des utilizați:

1. Clorura de calciu anhidră (CaCl_2), folosită pentru umplerea exicatorilor, a tuburilor de uscare și pentru uscarea directă a lichidelor organice cu care nu formează compuși de adiție.
2. Sulfatul de magneziu anhidru MgSO_4 este un deshidratant eficient, neutru și se folosește pentru uscarea unui număr mare de substanțe.
3. Sulfatul de sodiu anhidru Na_2SO_4 folosit pentru orice fel de lichide organice, datorită indiferenței lui chimice.

Agenții deshidratați recomandați pentru diferite clase de substanțe organice

Clasa substanțelor organice	Deshidratații
Alcani, cicloalcani, hidrocarburi aromatice, eteri	CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Halogenoderivați alifatici și aromatici	CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Alcooli	K_2CO_3 , Na_2SO_4 , CaO
Aldehide și cetone	Na_2SO_4 , MgSO_4
Baze organice	K_2CO_3 , KOH , NaOH
Acizi organici	Na_2SO_4 , 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 deshidrataanților.

Uscarea se poate executa la presiunea atmosferică sau la presiune scăzută, la temperatură obișnuită sau la încălzire. 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 uscării 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 des 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.)

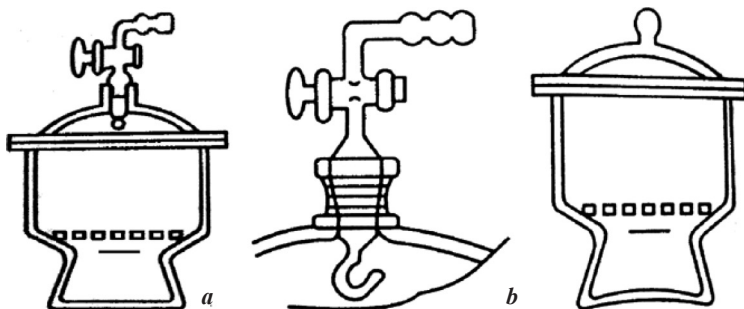


Fig. 15. Exicatoare. a – exicator de vid; b – exicator obișnuit.

Capacul și fața superioară a exicatorului sunt șlefuite și prin ungerea șlifurilor cu vazelină de robinete se realizează etanșarea.

Uscarea în vid se realizează în exicatoare 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 exicatoare 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 uscare 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 uscare se face prin ridicare de temperatură, în vid și cu ajutorul substanțelor absorbante.

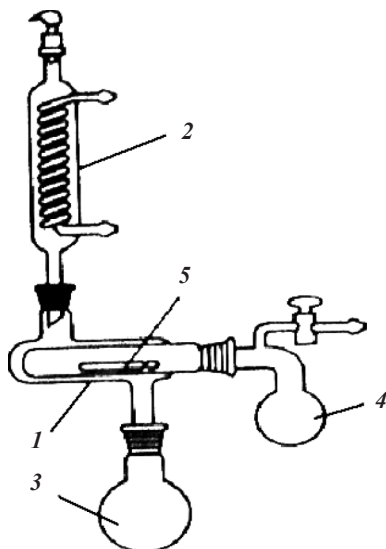


Fig. 16. Aparatul Abderhalden

Substanța de uscat se introduce în tubul interior (5), la care este fixat un vas (4), care conține agentul de deshidratare (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 dizolvan-

tului 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 (3). Vaporii de dizolvant sunt absorbiți de substanța din vasul (4), sau sunt trași prin robinet.

I.3. SEPARAREA, PURIFICAREA, IDENTIFICAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE

Metodele de izolare și purificare substanțelor sunt de o importanță deosebită, deoarece procesele de formare a substanțelor organice sunt de obicei însoțite de alte reacții secundare, iar substanța nu este niciodată pură și conține cantități variabile de reactanți netransformați, produși secundari, produși de degradare etc.

Identificarea unui compus necesită existența sa în stare pură. De aceea, compușii trebuie supuși unor procedee de separare și purificare convenabile, în funcție de natura lor și de starea fizică, pentru a obține substanțe pure, care să reziste la toate încercările de fracționare.

Purificarea substanțelor organice este adesea o operație foarte dificilă care necesită un timp mai îndelungat decât cel necesar pentru obținerea lor; purificarea compușilor organici implică, pe lângă îndemânarea și stăpânirea tehnicilor de laborator și o bună cunoaștere și înțelegere a relațiilor dintre structura substanțelor și proprietățile lor fizice.

Metodele de purificare depind, în primul rând, de starea de agregare a compușilor care urmează a fi prelucrați. În continuare vom prezenta metodele de separare și de purificare ale substanțelor solide și lichide deoarece gazele și amestecurile de gaze se separă prin metode fizice sau chimice speciale.

Cristalizarea sau recristalizarea este utilizată în general pentru purificarea și izolarea compușilor cristalini. Dacă substanța studiată este un lichid, se efectuează distilarea, iar extracția este utilizată pentru a extrage substanța din masa de reacție sau din amestecul de substanțe.

I.3.1. 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*.

Tabelul 1.

Solvenți pentru recristalizare

Numirea	Formula	t° fierb. °C	t° top. °C
Acetonă	CH ₃ -CO-CH ₃	56,1	- 95
Benzen	C ₆ H ₆	80,2	5,5
Apă	H ₂ O	100	0
Dimetilfofamidă	HCON (CH ₃) ₂	153	-61
Eter dietilic	C ₂ H ₅ -O- C ₂ H ₅	34,6	-116
Nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂	210,9	5,7
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	110,8	- 95
Cloroform	CHCl ₃	61,3	- 63
Etanol	C ₂ H ₅ OH	78,3	-114
Etilacetat	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77,2	-84

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.

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. 5*), 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.

I.3.2. DETERMINAREA PUNCTULUI DE TOPIRE

Punctul de topire este o caracteristică 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 °C înainte de punctul de topire presupus se încălzește astfel, încât temperatura să crească cu 1–2 °C pe minut, iar la 5–6 °C 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.

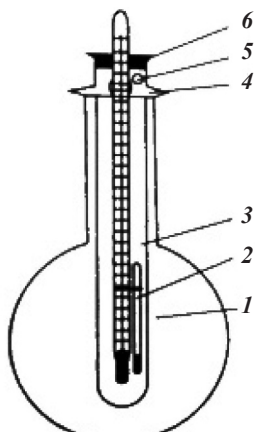


Fig. 17. Instalație pentru determinarea punctului de topire:

1 – balon cu fundul rotund; 2 – capilar cu substanță; 3 – eprubetă; 4 – orificiu; 5,6 – dop cu termometru.



Fig. 18. Aparatul Stuart

Dacă este utilizat aparatul *Stuart* (Fig. 18), capilarul cu substanță se instalează în locul stabilit și se programează încălzirea.

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.

1.3.3. 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.

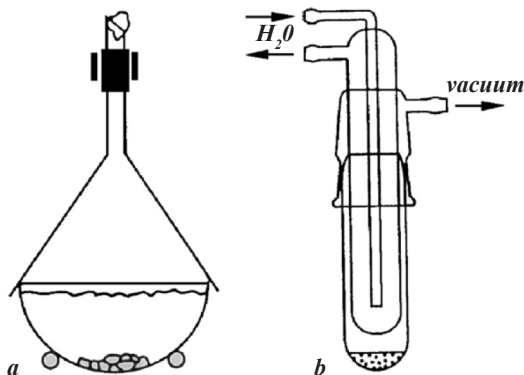


Fig. 19. Instalații pentru sublimare:
a – la presiune atmosferică; *b* – în vid.

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 etc.

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.

I.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 vaporii, prin urmare și o anumită presiune de vaporii. Mărimea presiunii de vaporii depinde de temperatură și natura lichidului. Temperatura de fierbere al unui lichid este aceea temperatură, la care presiunea sa de vaporii este egală cu presiunea ambiantă.

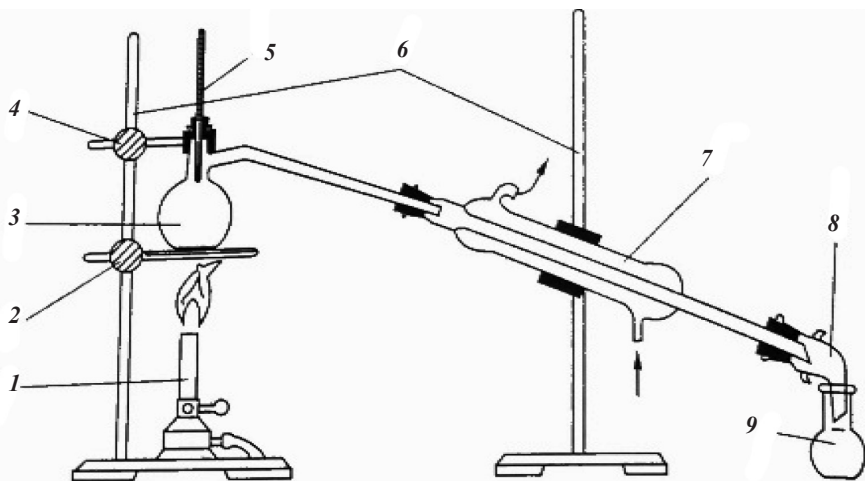


Fig. 20. Instalație pentru distilare simplă. 1 – bec de gaz Bunzen; 2 – inel cu placă de asbest; 3 – balon de distilare Wurtz; 4 – bornă de fixare; 5 – termometru; 6 – stative; 7 – refrigerent Liebich; 8 – alonjă; 9 – recipient de colectare.

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.

Temperatura de fierbere depinde considerabil de presiune, iar impuritățile influențează asupra ei în mod diferit, de aceea această caracteristică 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 alutorul 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 mufelor 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, etc.) 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.

1.3.5. 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.

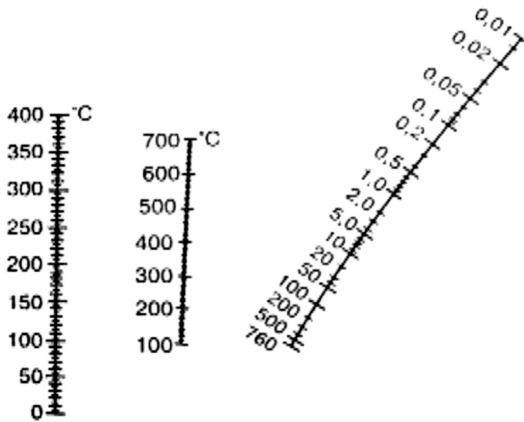


Fig. 21. Nomogramă

Aparatura utilizată pentru distilarea în vid se compune din aceleași părți principale ca și la distilarea simplă, însă este necesar ajustarea unui utilaj adăugător.

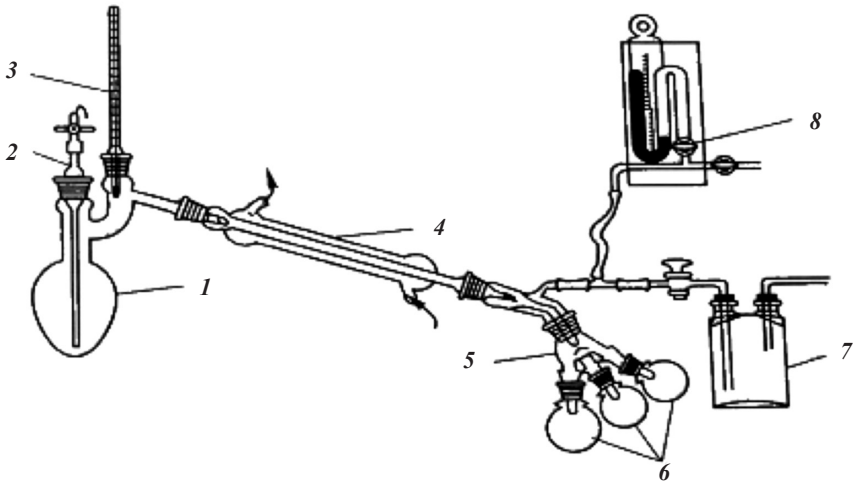


Fig. 22. Instalație pentru distilare în vid. 1 – Balon pentru distilare Klaisen; 2 – capilar; 3 – termometru; 4 – refrigerent; 5 – alonjă furcată; 6 – recipiente de colectare; 7 – vas de siguranță; 8 – manometru.

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 ambiantă. Terminând distilarea, se determină volumul și masa distilatului pur.

Un aparat des folosit pentru distilare în vid este rotovaporizatorul.

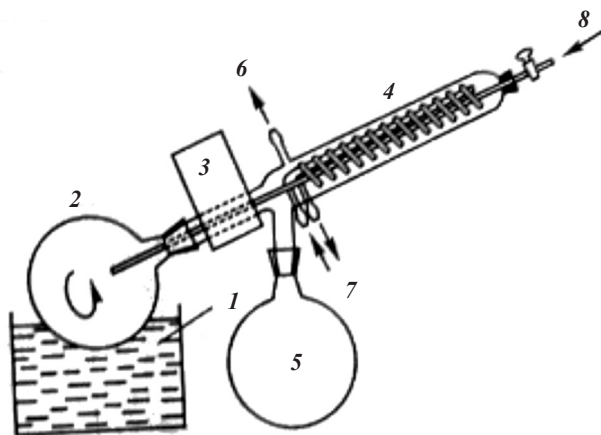


Fig. 23. Rotovaporizator

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.

1.3.6. 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 ambiantă. 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 îmbogățiiți cu componentul mai volatil. În deflegmator vaporii parțial se condensează, condensatul conține o cantitate mai mare de componentul mai puțin volatil, iar vaporii sunt îmbogățiiți cu componentul mai volatil. Condensatul vine în contact cu noi porțiuni de vapori și în rezultat se condensează componentul cu temperatură de fierbere mai mare, iar în vapori 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

vapori. Eficacitatea coloanelor de rectificare depinde de lungimea lor și de specificul construcției, care asigură o suprafață de contact mai mare între condensat și vapori.

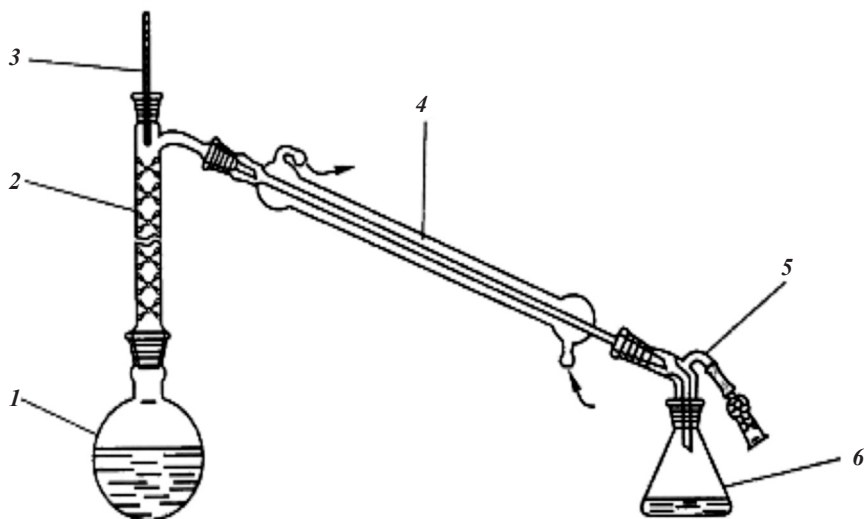


Fig. 24. Instalația pentru distilare fracționată:

1 – balon de distilat; 2 – deflegmator; 3 – termometru; 4 – refrigerent;
5 – alonjă; 6 – recipient de colectare.

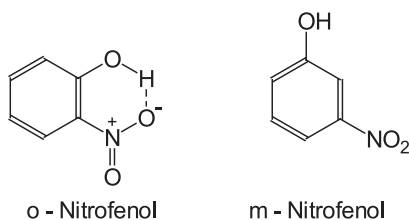
Modul de lucru

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 regulează în așa fel ca distilatul să curgă în vasul de colectare cu o viteză de 30–40 picături pe minut.

I.3.7. 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:



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 Liebig 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.

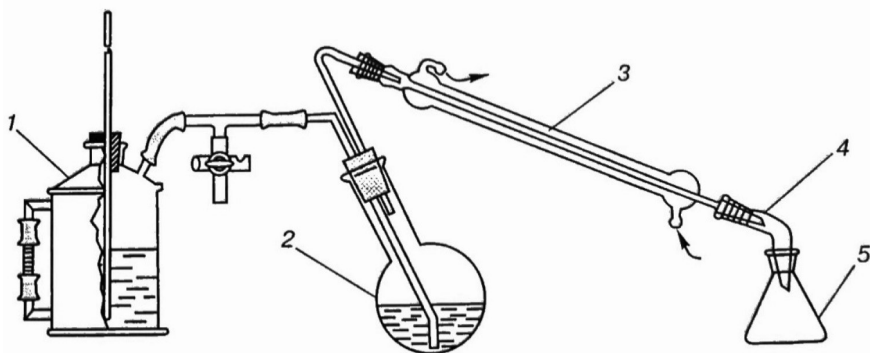


Fig. 25. Instalația pentru antrenarea cu vapori de apă:

1 – generatorul de vapori de apă; 2 – balon cu fundul rotund și gâtul lung;
3 – refrigerentul Liebig; 4 – alonjă; 5 – vasul de colectare a distilatului.

1.3.8. 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 dizolvantul 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 $1/5 - 1/3$ din volumul de dizolvant extractor. Pâlnia de decantare va fi umplută nu mai mult de $2/3$ 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 dizolvant sau poate fi repetată împărțind aceeași cantitate de dizolvant în mai multe părți. În primul caz substanța va fi extrasă într-o cantitate determinată de coeficientul de repartitie și volumul dizolvantului. 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 repartitie 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 rămase în apă va fi $(1/500)^3$. Iar dacă se va efectua extracția o singură dată cu un volum triplu de dizolvant, concentrația substanței rămase 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*).

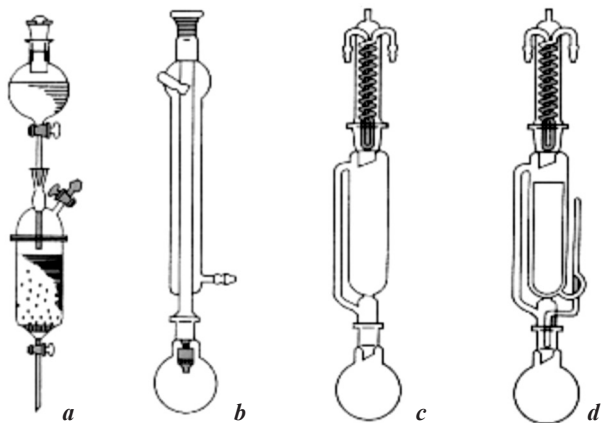


Fig. 26. Instalații pentru extracție:

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.

II. METODE DE STABILIRE A STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI

Există două abordări principale pentru stabilirea structurii compușilor organici. Dacă substanța studiată a fost studiată anterior, pentru a demonstra structura, se determină constantele fizice și caracteristicile spectrale, care se compară cu datele din literatură. Dacă compusul organic este obținut pentru prima dată, acesta este mai întâi supus unei analize elementale calitative și cantitative, apoi se determină greutatea moleculară.

În baza datelor analizei elementale se stabilește formula moleculară (formula brutto) a substanței. În final, se determină structura scheletului de carbon, natura și poziția grupelor funcționale, se determină anumite fragmente ale moleculei și dispunerea atomilor în spațiu. În aceste scopuri se folosesc metode chimice și fizice (instrumentale).

1. Analiza calitativă elementală a compușilor organici (identificarea carbonului, hidrogenului, azotului, sulfului, halogenilor și fosforului).
2. Spectroscopia în infraroșu (spectroscopie vibrațională):
 - tipuri de vibrații ale atomilor dintr-o moleculă (de valență, de deformare);
 - frecvențele caracteristice principalelor grupe funcționale.
3. Spectroscopia în intervalele ultraviolete și vizibile (spectroscopie electronică):
 - legea Buger-Lambert-Beer;
 - tipuri de tranziții electronice și energiile acestora;
 - parametri principali ai benzilor de absorbție;
 - deplasarea benzilor (deplasări batocromice și hipsocromice) și cauzele acestora;
4. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN):
 - deplasări chimice ale semnalelor RMN;
 - interacțiuni de cuplare a spinilor nucleari;
 - curbele integrale ale spectrelor RMN;
 - rezonanța magnetică a protonilor (PMR).
5. Cromatografia:
 - cromatografia pe coloană;
 - cromatografia în straturi fine.

II.1. ANALIZA ORGANICĂ ELEMENTALĂ CALITATIVĂ

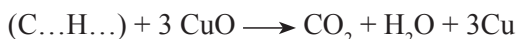
În moleculele compușilor organici pe lângă carbon și hidrogen se întâlnesc și alte elemente: oxigen, azot, sulf, fosfor, halogen etc.

La baza analizei calitative stă scindarea compusului organic, transformarea lui în produși cu caracter ionogen și determinarea calitativă a elementelor constitutive, aplicându-se metodele chimie analitice și anorganice.

• Identificarea carbonului și hidrogenului.

Carbonul este depistat sub formă de CO_2 , iar hidrogenul sub formă de H_2O în urma oxidării substanței organice cu oxid de cupru (II). 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 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 demonstrarea prezenței apei și a oxidului de carbon (IV):



alb albastru

• Identificarea azotului.

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



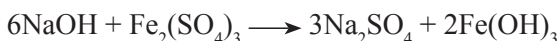
Cianura de sodiu formată se identifică prin transformarea în ”albastru de Berlin”. La adăugarea sulfatului de fier (II) cianura de sodiu formează cianura feroasă:



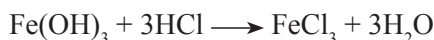
iar aceasta cu cianura de sodiu formează ferocianura de sodiu:



De obicei, sulfatul de fier (II) conține cantități mici de sulfat de fier (III). În mediu 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):

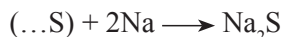


La acidulare amestecul de hidroxizi de fier (II) și (III) se dizolvă, iar în prezența azotului imediat apare „albastrul de Berlin”:

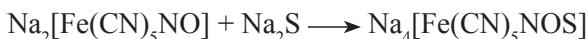
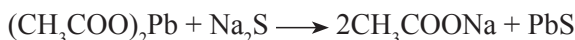


• Identificarea sulfului.

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

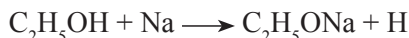


Sulfura de sodiu se identifică prin reacțiile cu acetat de plumb ($\text{CH}_3\text{CO-O})_2\text{Pb}$ (sediment de culoare cafenie) și nitroprusiat de sodiu $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{C-N})_5\text{NO}]$ (colorație violacee-roșcată):

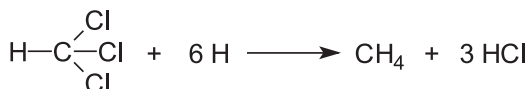


• Identificarea halogenului.

Pentru depistarea halogenilor există două probe eficiente: *metoda Stepanov* (1906), și *metoda Beilstein* (1872). Conform primei metode halogenul este determinat cu ajutorul ionilor Ag^+ , fiind mai întâi ionogenizat prin tratarea substanței cu hidrogen atomic format la interacțiunea alcoolului etilic cu sodiu metalic:



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:



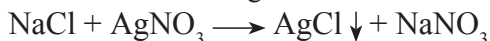
Clorura de sodiu trebuie dizolvată în apă, care reacționează cu etilatul de sodiu:



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:



Proba Beilstein de determinare a halogenilor este foarte sensibilă și ușor realizabilă. În acest scop o 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.

Analiza funcțională calitativă

Printr-un ansamblu de operații și reacții chimice se identifică grupele funcționale ca hidrocarburi R-H, grupe hidroxil -OH, eter -O-, carbonil -C=O, carboxil -COOH, ester -COOR, anhidridă (R-CO)₂O, nitro -NO₂, nitrozo -NO, amină -NH₂, azo -N=N- etc. În acest scop se folosesc pe larg reacțiile calitative specifice și diferite metode spectrale de analiză.

II.2. METODELE SPECTRALE 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 precută 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.

II.2.1. 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, λ – lungimile de undă.

Frecvența ν , sau numărul de oscilații pe secundă, se definește prin ecuația:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

O altă mărime utilizată, numărul de undă, ν' , se definește și se exprimă în cm^{-1} .

Atunci $E = h \cdot c \cdot \nu'$.

În spectroscopia ultravioletă se folosește drept unitate de măsură nanometrul (nm): $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$, sau 10^{-9} 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 ϵ), unde $E = \lg I/I_0$.

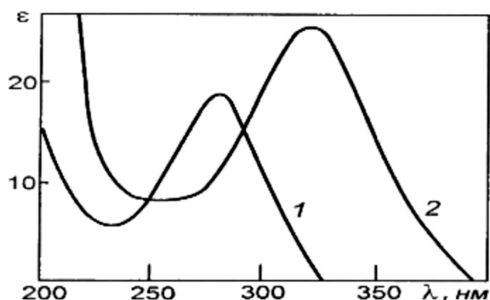


Fig. 27. Spectrul UV al metiletilcetonei și vinilmetilcetonei.

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 $1/\lambda$ (cm^{-1}).

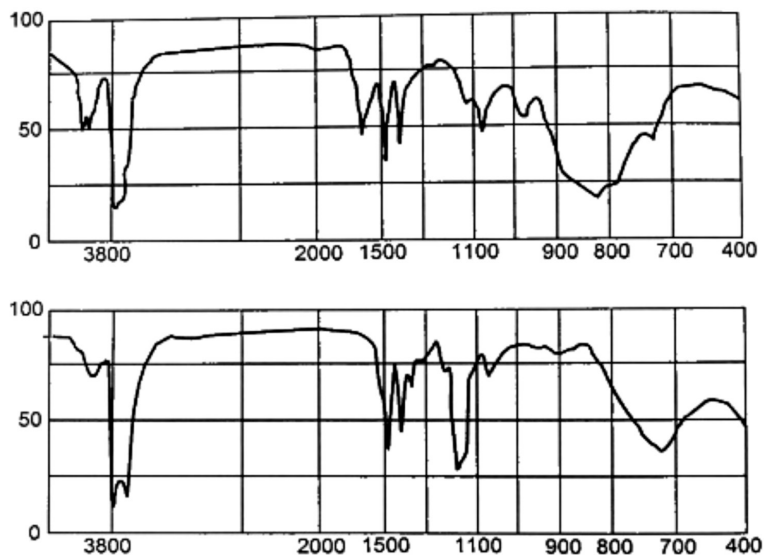


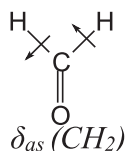
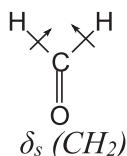
Fig. 28. Spectrul IR al sec-butilaminei și etilaminei.

II.2.2. 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 unghiul de valență al legăturilor. Ele pot fi simetrice (δ_s) și asimetrice (δ_{as}).

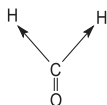
De exemplu:



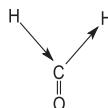
În rezultatul vibrațiilor de valență (de alungire) se schimbă lungimile legăturilor. Așa vibrații se notează v și pot fi v_s și v_{as} .



$v_s (CO)$



$v_s (CH_2)$



$v_{as} (CH_2)$

Una din aplicațiile curente ale spectroscopiei în infraroșu este pentru stabilirea structurii și identificarea substanțelor organice. Fiecare substanță posedă un spectru caracteristic în infraroșu, deosebit de al oricărei alte substanțe, un fel de „amprentă digitală”. În urma măsurării spectrelor pentru un număr mare de substanțe s-a stabilit că fiecare tip de legături se manifestă prin una sau mai multe „frecvențe” (redate cu numere de undă în 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, v_{C-H} , $v_{C=O}$, $v_{C=C}$, v_{O-H} , vibrațiile de deformare δ_{C-H} , δ_{N-H} , δ_{NO_2} , δ_{COO^-} , δ_{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 făcut 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, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, NO_2 și altor grupe, deci este domeniul legăturilor duble;
- 4) domeniul cu mai puțin de 1300 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 compușilor 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. cm^{-1}	Intensitatea fâșiei
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	Alcani	2960 – 2850	Puternică, medie
$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	Alchene	3100 – 3010	Medie
$\begin{array}{c} \equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	Alchine	3300	Puternică
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$	Arene	3100 – 3000	Variabilă
$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{H} \\ \text{(neasociat)} \end{array}$	Alcoolii, fenoli	3700 – 3600	Medie

Legătura	Compusul	Diapazonul frecvențelor v. cm^{-1}	Intensitatea fâșiei
—S—H	Tialcooli, tiofenoli	2600 – 2550	Slabă
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{N—H} \\ \diagdown \\ \text{(neasociat)} \end{array}$	Amine primare și secundare	3550 – 3350	Medie
$\begin{array}{l} \\ \text{—C—OH} \\ \\ \text{>C—OH} \end{array}$	Alcooli, fenoli		
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$	Aldehyde alifatice Cetone alifatice Acizi alifatici	1200 – 1000	Puternică
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	Săruri ale acizilor carboxilici	1740 – 1720 1725 – 1705 1725 – 1700	Puternică
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=C} \\ \diagdown \end{array}$	Alchene, compuși aromatici	1600 – 1590 1400	Puternică Slabă
—C≡C—	Alchine	1600 – 1500 2250 – 2150	Medie Slabă
—C≡N	Nitrili	2250 – 2200	Slabă

Exemplu: Determinați, care spectru corespunde etanolului, acetaldehidei și acidului acetic.

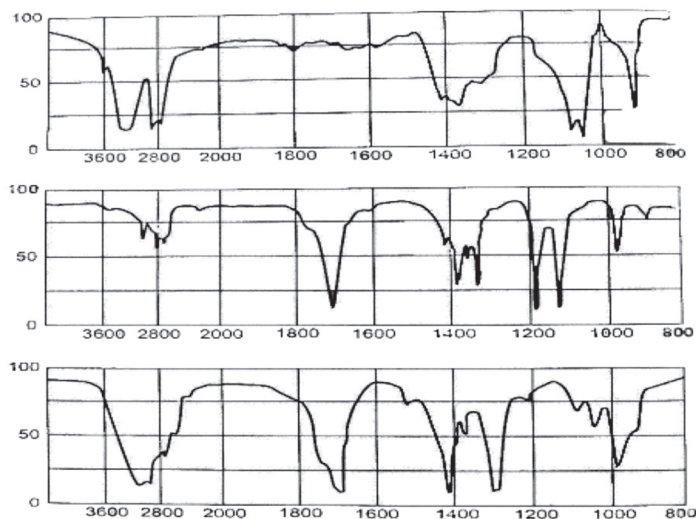


Fig. 29. Spectrele IR ale etanolului acetaldehidei și acidului acetic.

II.2.3. Spectroscopia în ultraviolet

Spectroscopia în ultraviolet se mai numește spectroscopie electronică.

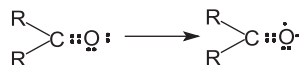
În practica chimiei organice spectroscopia ultravioletă este utilizată pentru:

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.).

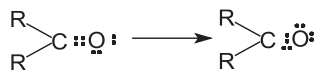
Spectrele ultraviolete iau naștere datorită deplasărilor electronice în molecule.

Se excită ușor sub acțiunea luminii ultraviolete electronii π și ai perechilor neparticipante. Se cunosc următoarele tipuri de excitări:

1) $n \rightarrow \pi^*$: trecerea unui electron al perechii neparticipante pe orbital nestabil;



2) $\pi \rightarrow \pi^*$: trecerea electronului π pe orbital nestabil;



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. Aceasta deplasare se numește hipsocromă. Ea are loc la micșorarea gradului de conjugare în sistemele aromatice:



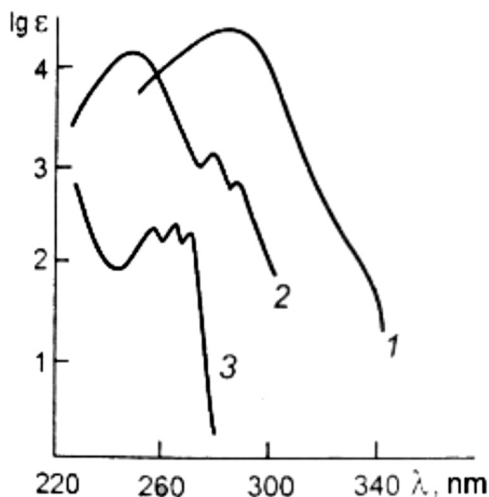


Fig. 30. Spectrele în UV ale alilbenzenului, anilinei și sării anilinei.

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 legături duble conjugate ($>C=C<$) – la 11 nm.

II.2.4. 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 (1H , ^{19}F , ^{31}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 conve-

nabilă. Pentru a se orienta \perp 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 RMN ne informează despre câmpurile magnetice locale, ce înconjoară un anumit nucleu magnetic.

Spectroscopia 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 (CH_3)₄Si. La măsurări se utilizează cu partea de masă a substanței de 5–15% în solvenți aprotonici (CCl_4 , 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 (CH_3 , CH_2 , CH). Deplasarea chimică a (CH_3)₄Si se consideră egală cu 0. În practică deplasarea chimică se notează prin δ unități de măsură.

Deoarece diferite spectrometre au diferite frecvențe de lucru, mărimile δ tot sunt diferite. Pentru a evita aceasta deplasările chimice se măsoară în părți per milion (ppm). De exemplu, dacă deplasarea chimică a protonului din grupa CH_3 este de 150 herți, iar frecvența de lucru a aparatului – 100 megaherți, atunci în mărime relativă deplasarea chimică va fi egală cu:

$$\delta = \frac{150}{100000000} = 1,5 \text{ ppm}$$

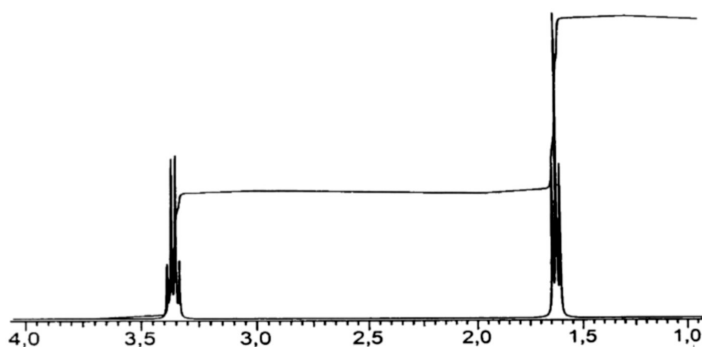


Fig. 31. Spectrul RMN al bromurii de etil.

În spectrul protonic al bromurii de etil protonii grupelor metil și metilen ca urmare a mediului înconjurător diferit au semnale de rezonanță defazate, 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 atomului 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.

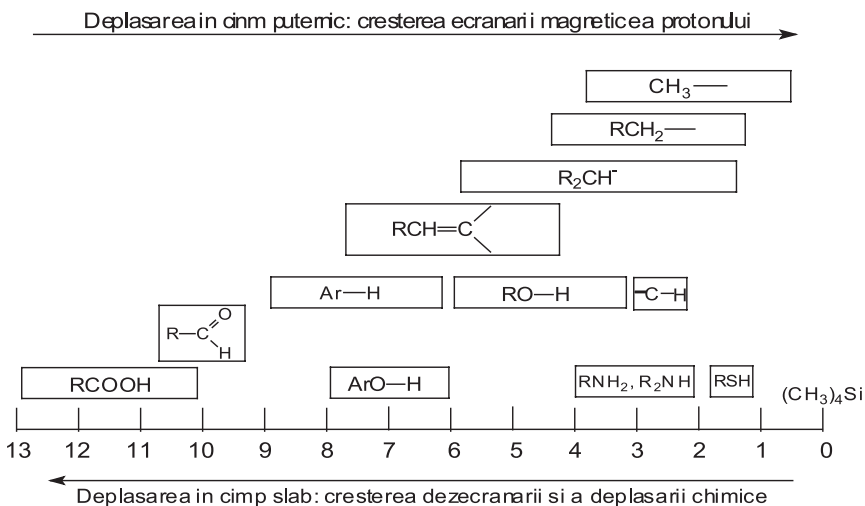


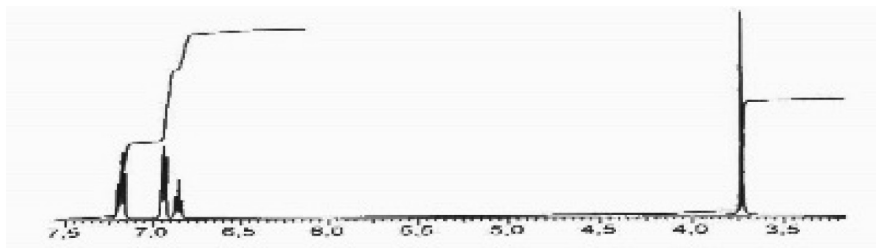
Fig. 32. Deplasările chimice medii ale protonilor de diferite tipuri.

Structura fină este datorită faptului că spinul unui magnet nuclear, dintr-o anumită poziție a moleculei, poate cupla cu spinii magneților nucleari 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 CH_3 , CH_2 , și 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 exemplul bromurii de etil (fig. 32):

- a) pentru grupa CH_2 $n+1=3+1=4$
- b) pentru grupa CH_3 $n+1=2+1=3$



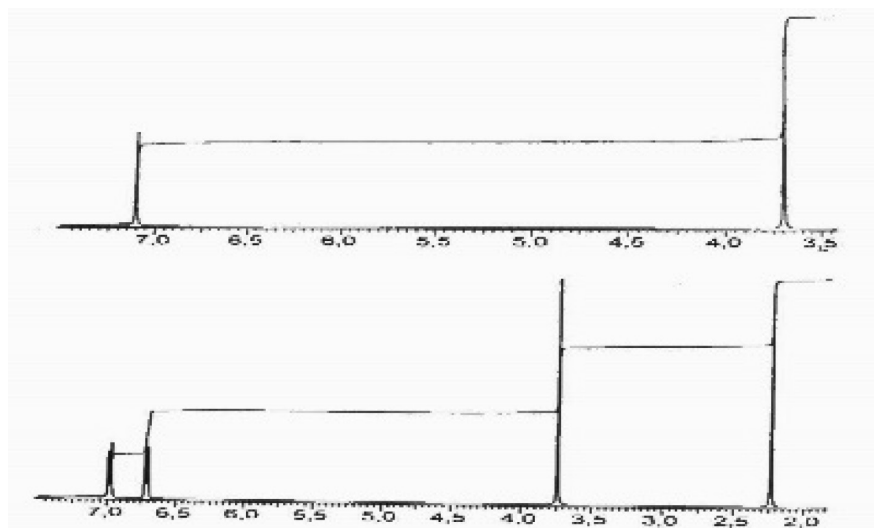


Fig. 33. Spectrele RMN ale aldehidei butirice, izobutirice și 2-pentanonei.

În așa fel semnalele pot scinda în singlete, dublete, triplete, cvadruplete, 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).

II.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.

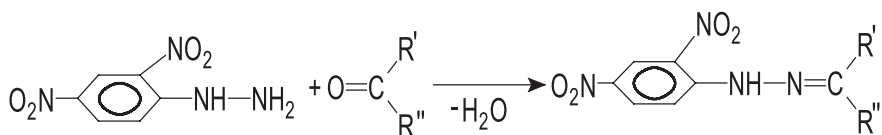
Efectul de separare se obține datorită diferenței dintre viteza componentului respectiv și viteza liniară a fazei mobile prin faza imobilă. Faza mobilă se mai numește eluant, iar eluantul împreună cu componentul respectiv după trecerea prin faza imobilă – eluat.

Bazele fizico-chimice a cromatografiei se studiază în cursul de chimie analitică și fizică. În cursul chimiei organice se studiază numai metodele de aplicare a cromatografiei specifice pentru substanțele organice.

Cele mai răspândite tipuri de cromatografie sunt:

- cromatografia pe 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 aldehydelor și cetonelor mai întâi se obțin derivații lor cu 2,4-dinitrofenilhidrazină:



Prođușii obținuți – 2,4-fenilhidrazonele – sunt substanțe cristaline, se separă ușor prin oxid de aluminiu, sunt colorate și nu necesită procedul de detectare.

II.3.1. Cromatografia pe coloană

Cromatografia pe 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 8–12 mm și lungimea 25–30 cm. În calitate de absorbantă sunt utilizați: oxidul 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 suspenzia dizolventului 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 dizolventul respectiv.

În calitate de eluant se folosesc dizolvanți ușor volatili: hidrocarburi, eterul, alcoolii.

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 dizolventul, iar substanța rămâne în stare pură.

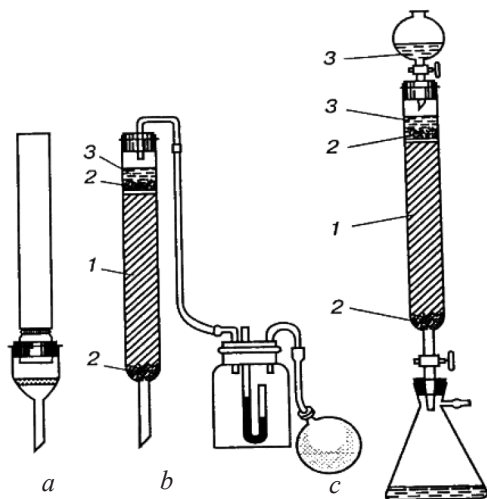


Fig. 34. Coloane cromatografice:

a – coloană obișnuită; *b* – coloană sub presiune; *c* – coloană cu picurătoare pentru sorbent; 1 – sorbent; 2 – tampon de vată; 3 – solvent.

II.3.2. Cromatografia în straturi fine

Straturi fine de absorbant \dot{a} (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 depuse simultan 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.

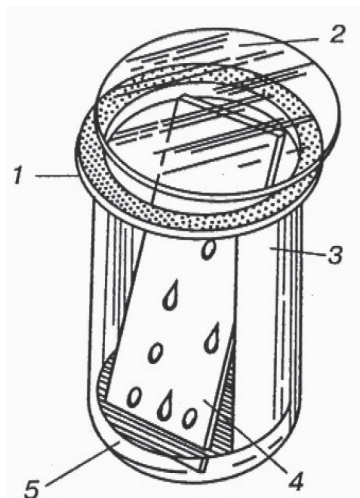


Fig. 35. Camera de cromatografiere:

1 – pahar de sticlă; 2 – capac de sticlă șlefuit; 3 – fâșie de hârtie de filtru; 4 – placă cu strat de absorbant; 5 – dizolvant.

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.

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 (AlCl_3 , 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 s.a.

Pulverizarea se efectuează sub nișă folosind aparate speciale de pulverizare.

După pulverizare placa cu solventul se usucă de obicei la 80 – 110 °C.

Pentru detectarea cu vapori de iod placa cromatografică se situează într-o cameră specială ce conține acest reactant.

Determinarea factorului de retenție R_f

O caracteristică generală a metodei cromatografice de analiză este constanta de repartiție cromatografică sau inversul acesteia, factorul de întârziere – R_p , care se exprimă prin raportul dintre deplasarea punctului mai concentrat al (petei) unui component l_A și deplasarea frontului fazei mobile măsurate de la linia lor de start 1.

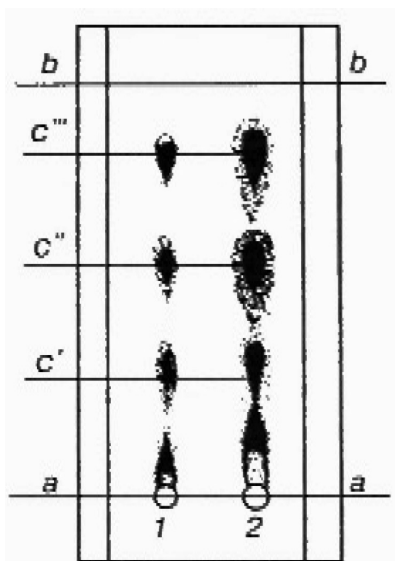


Fig. 36. Cromatogramă detectată:

- 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.

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.

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.

III. BAZELE STRUCTURII, PROPRIETĂȚILE ȘI IDENTIFICAREA COMPUȘILOR ORGANICI

III.1. CLASIFICAREA, NOMENCLATURA ȘI IZOMERIA STRUCTURALĂ A COMPUȘILOR ORGANICI

Scopul lucrării: A forma cunoștințe despre clasificarea, izomeria structurală, principiile de bază ale nomenclaturii IUPAC și deprinderea de a le folosi la alcatuirea numelor și scrierea formulelor structurale după numele reprezentanților diferitor clase de combinații organice.

Nivelul inițial de cunoștințe:

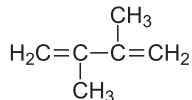
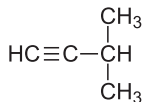
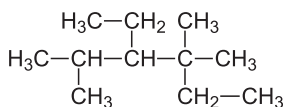
1. Tezele principale ale teoriei structurii compușilor organici, creată de A. M. Butlerov. Izomeria.
2. Nomenclatura hidrocarburilor.

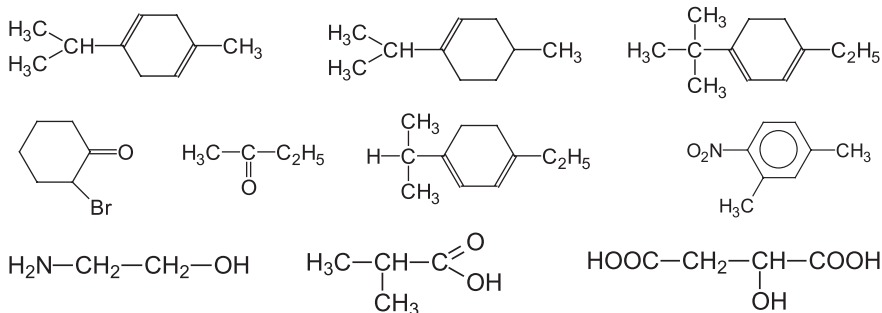
Conținutul lucrării:

1. Aprecierea nivelului inițial de cunoștințe.
2. Introducere în practicum 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. Lucrare de laborator: Vesela chimică de laborator.

Tematica lucrului individual

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



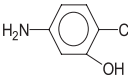


2. Scrieți formulele de structură ale următoarelor combinații:

2-brom-1,1,1-trifluor-2-cloretan; 1,1,2-tricloretan; butanonă-2; 2-izopropil-5-metilciclohexanol-1; hexanhexol-1,2,3,4,5,6; 2-aminoe-tantiol-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-metiltiobutanonic.

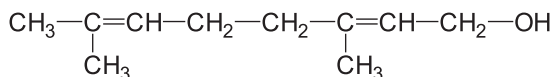
3. Scrieți formulele de structură ale izomerilor de poziție: dimetilbenzen, diclorbenzen, dihidroxibenzen, dimetoxibenzen, aldehydă hidroxi-benzoică, bromfenol, metilfenol, acid aminobenzoic, trimetilbenzen, trinitrobenzen. Numiți toți izomerii.

4. Eterul etilic, întrebuințat în medicină pentru anestezie, are formula moleculară $C_4H_{10}O$. Care alți compuși organici au această formulă? La ce clase de combinații organice ei se referă?

5. Acidul para aminosalicilic (APAS):  se întrebuințează la combaterea tuberculozei.

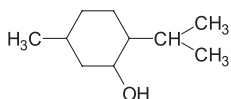
Numiți această combinație după nomenclatura sistematică IUPAC.

6. În preparatul aerosolic "Livian", întrebuințat la tratarea arsurilor, se conține geraniolul:



Numiți alcoolul dat după nomenclatura substituțională IUPAC.

7. Mentolul (partea componentă a uleiului eteric de mîntă) are următoarea structură:



Numiți această combinație după nomenclatura IUPAC.

Lucrare de laborator

Tema: Veselă de laborator în sinteza organică

Scopul: A acumula cunoștințe și deprinderi practice de utilizare a utilajului în laboratorul de chimie organică.

Conținutul lucrării:

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

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 34-43.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.2. LEGATURA 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 σ și π .

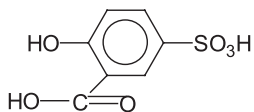
Conținutul lucrării:

1. Seminar “Legătura chimică și influența reciprocă a atomilor în moleculele organice”.
 - 1.1. Tipurile de hibridizare a orbitalilor atomici (OA) ai atomului de carbon. Legăturile σ și π , structura lor electronică și caracteristicile de bază (lungimea, energia).
 - 1.2. Sisteme conjugate. Energia de conjugare. Tipurile de conjugare (π , π și ρ , π). Starea aromatică.
 - 1.3. Efectele electronice ale substituenților în compușii alifatici și aromatici.

2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare practică: Metode de separare și purificare: extracția, recristalizarea.

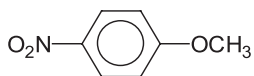
Tematica lucrului individual

1. Descrieți hibridizările sp^3 , sp^2 și sp ale orbitalilor atomici (OA) ai atomului de carbon. Reprezentați orientarea spațială a orbitalilor hibridizați, legăturile σ și π .
2. Explicați fenomenul de conjugare și indicați tipul de conjugare în moleculele: fenolului, anilinei, 1,3,5-hexatrienei, clorbenzenului etc. Dați definiția noțiunii de energie de conjugare. De ce factori depinde mărimea ei.
3. Argumentați starea aromatică a următoarelor combinații : benzen, naftalină, antracen, ionul ciclopentadienil, cationul tropiliu, azulen. Prezentați formulele de structură și modelele orbital-moleculare.
4. Efectul inductiv și efectul mezomer. Indicați și reprezentați grafic efectele electronice ale substituenților în următoarele combinații : clorură de vinil, clorbenzen, acizii acetic, propanoic, benzoic; propenoic; etilamină, anilină, fenol, meta-crezol, acizi para-hidroxi-benzoic, para-aminobenzoic;
5. Acidul cinamic se formează în plante și participă la sinteza biologică a unor pigmenți și taninuri, care se folosesc în medicină. Prezentați efectele electronice ale grupei carboxil.
6. În diagnostica clinică de laborator pentru determinarea proteinei în lichidele biologice ce întrebuințează acidul sulfosalicilic:



Indicați efectele electronice ale substituenților în molecula acestui compus.

7. La studierea transformărilor substanțelor medicamentoase cu legătura eterică ca substanță – model se folosește para-nitroanizolul:



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

Lucrare de laborator
Tema: Metode de separare și purificare:
extracția, recristalizarea.

Scopul: A însuși principiile de bază a lucrului experimental. A poseda metodele de extracție a compușilor organici din soluții apoase cu solvenți organici și de recristalizare a substanțelor solide.

Conținutul lucrării:

1. Extragerea anilinei din soluție apoasă cu tetraclorură de carbon. Uscați 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 Buhner.
3. In registru de laborator descrieți procedeele de extracție și recristalizare, desenați schemele aparatelor corespunzătoare.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 44-53.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

**III.3. STRUCTURA, CONFORMAȚIA ȘI STEREOIZOMERIA
 COMPUȘILOR ORGANICI.**

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 (geometrică).
3. Structura tetraedrică a metanului.
4. Elemente de simetrie geometrică (axă, plan, centru).

Conținutul lucrării:

1. Seminar „Structura spațială a moleculelor organice.”
 - 1.1. Configurația.
 - 1.1.1. Metodele de reprezentare a configurației (formulele stereo-chimice, formule de proiecție Fischer).
 - 1.1.2. Molecule chirale. Enantiomeria.
 - 1.1.3. Seriile *D*, *L* și *R*, *S*.
 - 1.1.4. Diastereomeria.
 - 1.2. Conformația moleculelor organice.
 - 1.2.1. Metodele de reprezentare a conformațiilor (formulele de proiecție Newman).
 - 1.2.2. Conformațiile catenelor de carbon deschise.
 - 1.2.3. Conformațiile cicloalcanilor.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Metode de separare și purificare: determinarea temperaturii de topire.

Tematica lucrului individual

1. Izomeria de structură a compușilor organici. Prezența exemple de izomerie de catenă, izomerie de poziție și izomerie de funcțiune.
2. Izomeria spațială. Izomeria geometrică a alchenelor și a derivaților lor funcționali. Nomenclatura *cis-trans* și nomenclatura IUPAC Cahn-Ingold-Prelog (CIP), regula *E-Z*. Regulile de prioritate a substituenților în convenția CIP. Numiți izomerii *cis-trans* ale următoarelor combinații conform sistemului *E, Z*: pentenă-2; 1-brom-1-clorbutenă-1; acid butendioic; 4-metil-3-etilpentenă-2.
3. Configurația moleculelor organice. Reprezentarea grafică a configurației. Configurația relativă. Scrieți formulele de proiecție Fischer, indicați centrele chirale în moleculele izomerilor spațiali determinați apartenența la seriile *D* și *L* ai următorilor compuși: 3-clorbutanol-2; butandiol-2,3; acid 2-hidroxi-3-clorbutandioic; acid-2,3-dihidroxibutandioic; acid lactic; 2,3-dihidroxibutanal. Indicați enantiomerii și diastereomerii. Care este cauza apariției mezocombinațiilor în moleculele cu mai multe centre chirale?
4. Configurația absolută, nomenclatura *R,S*. Numiți enantiomerii substanțelor de mai sus, din întrebarea 3, conform convenției de notare a configurației absolute (seria *R,S*).

5. Dați definiția noțiunii „conformație”. Explicați regulile de prezentare 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, etanol, 2-cloretanol-1, etantiol, etandiol-1,2, 1,2-diclorețan. Prezentați curba energetică a conformațiilor în funcție de unghiul de rotație a conformerilor.
6. Conformația compușilor ciclici. Prezentați conformațiile „scaun” posibile cu legături axiale și ecuatoriale ale ciclohexanului, 1,4-dimetilciclohexanului, 1,3-dibromciclohexanului, 2-etil-1-metilciclohexan, 3-izopropil-1-metilciclohexan și comparați stabilitatea lor.

Lucrare de laborator

Tema: Determinarea temperaturii de topire.

Scopul: A însuși principiile de bază a metodei de determinare a temperaturii de topire. A poseda tehnica de lucru pentru determinarea punctului de topire a substanțelor organice cristaline.

Conținutul lucrării:

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

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 54-77.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.4. 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 σ și π .
2. Electronegativitatea elementelor.
3. Efecte electronice. Substituenți electrondonatori și elctronacceptori.

Conținutul lucrării:

1. Seminar „Aciditatea și bazicitatea combinațiilor organice. Clasificarea și mecanismele reacțiilor organice”:
 - a. Aciditatea compușilor organici conform teoriei lui Brensted.
 - b. Bazicitatea compușilor organici conform teoriei lui Brensted.
 - c. Tipurile de reagenți.
 - d. Clasificarea reacțiilor organice.
 - e. Mecanismele reacțiilor.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Metode de separare și purificare: distilarea simplă.

Tematica lucrului individual

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? Argumentați de ce acizii carboxilici posedă aciditate mai pronunțată decât fenolii, iar fenolii mai pronunțată decât alcoolii.
3. Repartizați în ordinea micșorării 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.
- Dați definiția noțiunii de bază Brensted. Ce factori influențează bazicitatea compușilor organici? Ce tipuri de baze organice cunoașteți? Caracterizați succint fiecare tip.
 - Comparați bazicitatea alcoolilor, tiolilor, aminelor alifactice și aromatice.
 - Repartizați în ordinea micșorării bazicității următoarele substanțe: etanol, etantiol, etilamină; etanol, eter dietilic, sulfură de dietil; etilamină, anilină, p-metilanilină; etilamină; dietilamină, anilină.
 - Reprezentați clasificarea reacțiilor organice și a reagenților. Reagenți electrofili și nucleofili. Scrieți în formă generală și dați exemple de reacții electrofile, nucleofile și concordantă.

Lucrare de laborator

Tema: Metoda de separare și purificare: distilarea simplă.

Scopul: A însuși operațiunile principale a tehnicii experimentale. Cu ajutorul distilării simple de efectuat separarea unui amestec de substanțe cu diferența temperaturilor de fierbere circa 80°C.

Conținutul lucrării:

- 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.*
 - Colectați aparatul pentru distilarea simplă cu baie de apă.
 - Distilați CCl_4 (temperatura de fierbere 76,5°C).
 - Colectați aparatul pentru distilarea substanțelor cu temperatura de fierbere ridicată.
 - Distilați anilina (temperatura de fierbere 184°C).
 - Măsurați volumul fracțiunilor, calculați masele lor.
- În registru de laborator descrieți procedeul distilării simple. Deseñați schemele de distilare simplă cu refrigerent descendent Libih și de distilare a substanțelor cu temperatura de fierbere ridicată cu refrigerent prin curent de aer.*

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 79-93.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.5. LUCRARE DE TOTALIZARE nr. 1 Bazele teoretice ale chimiei organice

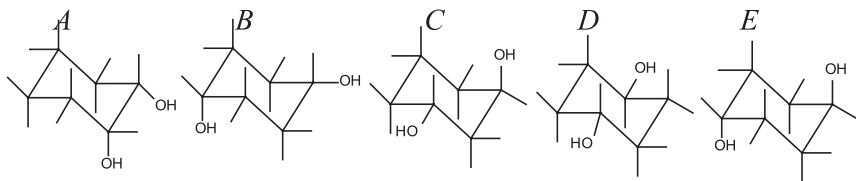
Sarcini de evaluare:

1. Sisteme conjugate. Explicați fenomenul de conjugare și indicați tipul de conjugare în moleculele: fenolului, anilinei, 1,3,5-hexatrienei, clorbenzenului etc. Dați definiția noțiunii de energie de conjugare. De ce factori depinde mărimea ei.
2. Starea aromatică a arenelor. Regula lui Huchel. Argumentați starea aromatică a următoarelor combinații: benzen, naftalină, antracen, ionul ciclopentadienil, cationul tropiliu, azulen. Prezentați formulele de structură și modelele orbital-moleculare.
3. Efectele electronice ale substituenților. Efectul inductiv și efectul mezomer. Indicați și reprezentați grafic efectele electronice ale substituenților în următoarele combinații : clorură de vinil, clorbenzen, acizii acetic, propanoic, benzoic; propenoic; etilamină, anilină, fenol, meta-crezol, acizi para-hidroxibenzoic, para-aminobenzoic;
4. Izomeria spațială. Izomeria geometrică a alchenelor și a derivaților lor funcționali. Nomenclatura *cis-trans* și nomenclatura IUPAC Cahn-Ingold-Prelog (CIP), regula E-Z. Regulile de prioritate a substituenților în convenția CIP. Numiți izomerii cis-trans ale următoarelor combinații conform sistemului *E, Z*: pentenă-2; 1-brom-1-clorbutenă-1; acid butendioic; 4-metil-3-etilpentenă-2, etc.
5. Configurația moleculelor organice. Reprezentarea grafică a configurației. Configurația relativă. Scrieți formulele de proiecție Fischer, indicați centrele chirale în moleculele izomerilor spațiali determinați apartenența la seriile D și L ai următorilor compuși: 3-clorbutanol-2; butandiol-2,3; acid 2-hidroxi-3-clorbutandioic; acid-2,3-dihidroxibutandioic; acid lactic; 2,3-dihidroxibutanal. Indicați enantiomerii și diastereomerii. Care este cauza apariției mezocombinațiilor în moleculele cu mai multe centre chiale?

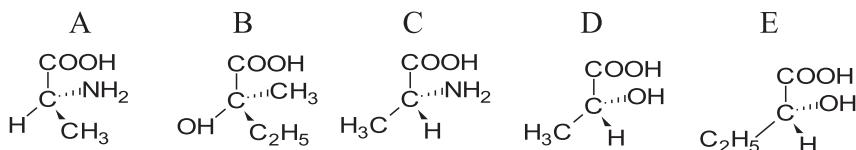
6. Configurația absolută, nomenclatura R,S. Numiți enantiomerii substanțelor de mai sus, din întrebarea 3, conform convenției de notare a configurației absolute (seria *R.S*).
7. Dați definiția noțiunii „conformație”. Explicați regulile de prezentare a formulelor de proiecție Newman? Care conformații se numesc eclipsate, sin- și antiintercalate? Cum diferă energetic aceste conformații? Reprezentați cu ajutorul formulelor Newman conformațiile următoarelor substanțe: propan, butan, etanol, 2-cloretanol-1, etantiol, etandiol-1,2, 1,2-dicloretan. Prezentați curba energetică a conformațiilor în funcție de unghiul de rotație a conformerilor.
8. Conformația compușilor ciclici. Prezentați conformațiile „scaun” posibile cu legături axiale și ecuatoriale ale ciclohexanului, 1,4-dimetilciclohexanului, 1,3-dibromciclohexanului
9. Dați definiția noțiunii de acid Brensted. Care factori influențează aciditatea compușilor organici? Ce tipuri de acizi organici cunoașteți? Caracterizați succint fiecare tip.
10. Comparați aciditatea alcoolilor, tiolilor, aminelor. De ce aceste substanțe posedă aciditate diferită? Argumentați de ce acizii carboxilici posedă aciditate mai pronunțată decât fenolii, iar fenolii mai pronunțată decât alcoolii.
11. Repartizați în ordinea micșorării 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, etc.
12. Dați definiția noțiunii de bază Bronsted. Ce factori influențează bazicitatea compușilor organici? Ce tipuri de baze organice cunoașteți? Caracterizați succint fiecare tip.
13. Comparați bazicitatea alcoolilor, tiolilor, aminelor alifaticе și aromaticе.
14. Repartizați în ordinea micșorării bazicității următoarele substanțe:
etanol, etantiol, etilamină;
etanol, eter dietilic, sulfură de dietil;
etilamină, anilină, p-metilanilină;
etilamină; dietilamină, anilină, etc.
15. Reprezentați clasificarea reacțiilor organice și a reagenților. Reagenți electrofilii și nucleofili. Scrieți în formă generală și dați exemple de reacții electrofile și nucleofile.

TESTE (cu un singur răspuns corect)

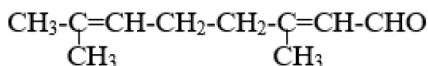
1. Care dintre conformațiile de mai jos este cea mai stabilă:



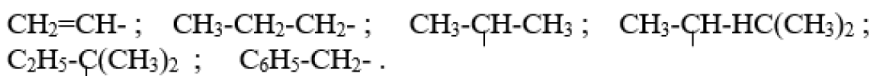
2. Sa se determine configurația acidului lactic dintre cele propuse mai jos:



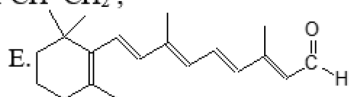
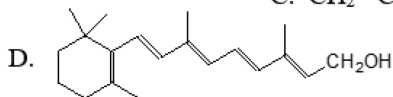
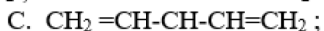
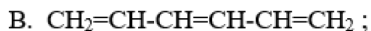
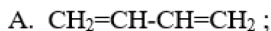
3. Care este denumirea corectă după nomenclatura sistematică a citralului:



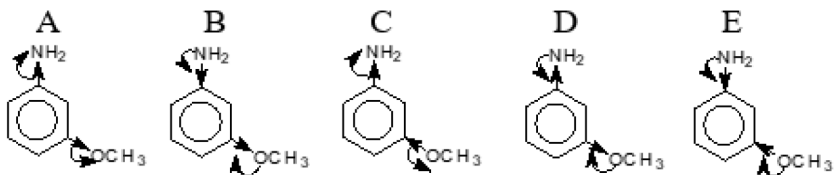
- A. 2,6-dimetiloctanal; B. 3,7-dimetiloctanal;
 C. 3,7-dimetiloctadien-2,6-al; D. 2,6-dimetil-3,7-octadienal;
 E. 2,6-dimetil-2,6-octadienal.
4. Câți radicali dintre cei prezentați mai jos sunt terțiari:



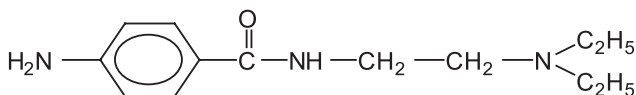
- A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.
5. Câte perechi de enantiomeri va avea substanța cu patru centre chirale:
- A. 2; B. 4; C. 6; D. 8; E. 10.
6. Ca etalon (standard) pentru clasarea enantiomerilor în seriile D- și L- servește substanța:
- A. aldehida propionică; B. aldehida propionică; C. acidul lactic;
 D. glicerina ; E. aldehida glicerică.
7. Care din sistemele prezentate este cea mai stabilă termodinamic?



8. În care din formulele prezentate tipul și semnul efectelor electronice ale substituenților în molecula de m-anizidină (m-metoxianilină) sunt arătate corect:



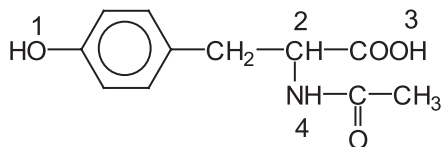
9. Care dintre aminele prezentate posedă bazicitatea cea mai mare :
 A. anilina; B. dietilamina ; C. p-nitroanilina
 D. difenilamina ; E. metilamina .
10. Care dintre substanțele de mai jos are aciditatea cea mai pronunțată?
 A – etanol; B – etantiol; C – fenol;
 D – p-nitrofenol; E – p-aminofenol
11. Novocainamida are următoarea structură ;



Câte centre de bazicitate are novocainamida ?

A. 1 ; B. 2 ; C. 3 ; D. 4 ; E. 5 .

12. În molecula avem patru centre de aciditate.



În care din seriile de mai jos aceste centre sunt aranjate corect în ordinea micsorării acidității lor:

A – 1>3>2>4; B – 2>3>1>4; C – 4>1>2>3;

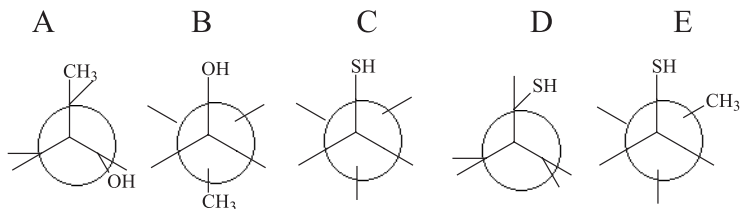
D – 3>1>2>4; E – 2>3>4>1.

(cu răspuns multiplu)

13. Indicați cu ajutorul căror formule se reprezintă configurația și conformația unei molecule organice:

- A – cu formule de structură; B – cu formule stereochemice;
 C – cu formule moleculare; D – cu formule de proiecție Fișer;
 E – cu formule de proiecție Niumen.

14. Indicați care dintre conformațiile prezentate reprezintă etantiolul :



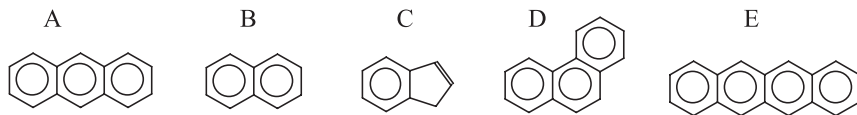
15. Arătați care din substanțele indicate mai jos corespund substanței utilizate ca etalon (standard) configurațional pentru clasa enantiomerilor în seriile D- și L.

- A. propanal; B. propenal; C. 2,4-dihidroxipriopanal;
 D. glicerina ; E. aldehida glicerică.

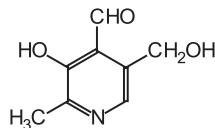
16. Care dintre substituenții reprezentați manifestă efect mezomer pozitiv, fiind conjugat cu inelul benzenic:

- A -COOH; B -OH; C -NO₂; D -C=N; E -NH₂.

17. Indicați care sunt formulele de structură ale antracenului și fenantrenului dintre cele prezentate:



18. Vitamina B₆ (piridoxalul) are structura:



Care din acești substituenți manifestă efect mezomer?

- A – CH₃; B – OH; C – CHO; D – CH₂OH; E – OH (alcoolică).

19. Indicați compușii din următoarele substanțe cu cea mai mică aciditate și cea mai scăzută bazicitate:

- A – C₂H₅SH; B – C₂H₅OH; C – C₆H₅OH; D – C₂H₅NH₂; E – CH₃COOH.

20. Cea mai puternică bază și cel mai puternic acid dintre următorii compuși sunt:
A. anilină; B. p-metilanilină; C. p-nitroanilină;
D. p-hidroxianilină; E. p-cloranilină.

Lucrare de laborator

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

Scopul: A acumula deprinderi practice în domeniul tehnicii experimentale. Cu ajutorul distilării fracționate (cu deflegmator) de efectuat separarea unui amestec de substanțe cu diferența temperaturilor de fierbere 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 temperatură de fierbere până la 83 °C (etanolul).
 - 1.3. Distilați fracțiunea intermediară – 83 – 110 °C.
 - 1.4. Măsurați 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.

III.6. ANALIZA CALITATIVĂ ȘI METODE SPECTRALE DE ANALIZĂ A COMPUȘILOR ORGANICI

Scopul: A însuși analiza calitativă a compușilor organici, care conțin carbon și hidrogen, azot, sulf, azot și sulf, clor. A acumula deprinderi în descifrarea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară (RMN) și a spectrogramelor de masă pentru stabilirea compușilor organici.

Nivelul inițial de cunoștințe:

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

Conținutul lucrării:

1. Seminar „Spectroscopia electronică, în infraroșu și de rezonanță magnetică nucleară a compușilor organici.”.
 - 1.1. Spectroscopia optică. Noțiuni generale.
 - 1.2. Spectroscopia electronică.
 - 1.3. Spectroscopia în infraroșu.
 - 1.4. Spectrele RMN. Deplasările chimice. Interacțiuni de cuplare a spinilor nucleari.
2. Lucrare de laborator: Analiza calitativa a compușilor organici.

Tematica lucrului individual

1. Analiza calitativă elementală a compușilor organici (identificarea carbonului, hidrogenului, azotului, sulfului, halogenilor și fosforului).
2. Spectroscopia în infraroșu (spectroscopie vibrațională):
 - tipuri de vibrații ale atomilor dintr-o moleculă (de valență, de deformare);
 - frecvențele caracteristice principalelor grupe funcționale.
3. Spectroscopia în intervalele ultraviolete și vizibile (spectroscopie electronică):
 - legea Buger-Lambert-Beer;
 - tipuri de tranziții electronice și energiile acestora;
 - parametri principalii ai benzilor de absorbție;
 - deplasarea benzilor (deplasări batocromice și hipsocromice) și cauzele acestora;
4. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN):
 - deplasări chimice ale semnalelor RMN;
 - interacțiuni de cuplare a spinilor nucleari;
 - curbele integrale ale spectrelor RMN;
 - rezonanța magnetică a protonilor (PMR).

Lucrare de laborator

1. Identificarea carbonului și a hidrogenului în substanțele organice.
2. Identificarea azotului în substanțele organice
3. Identificarea sulfului prin topirea substanțelor organice cu sodiu metallic.
4. Identificarea clorului prin topirea substanței cu sodiul metallic.
5. Identificarea halogenilor (proba Beilstein).

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănanu. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 18-32.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.7. ALCHENE, DIENE, ALCHINE.

REAȚII DE ADIȚIE ELECTROFILĂ (A_E-REAȚII)

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 σ și π .
2. Conjugarea sistemelor deschise.
3. Efectele electronice ale substituenților.
4. Nomenclatura IUPAC a alchenelor, alcadienilor, alchinelor.
5. Aciditatea și bazicitatea substanțelor organice.

Conținutul lucrării:

1. Seminar: „Reacții de adiție electrofilă la hidrocarburile aciclice nesaturate”.
 - 1.1. Reacții de adiție electrofilă la alchene în funcție de structura lor electronică și spațială.
 - 1.2. Reacții de halogenare și hidrohalogenare a alchenelor și alchinelor, mecanismul, orientarea spațială și importanța practică.
 - 1.3. Reacția de hidratare a alchenelor, mecanismul ei, rolul catalizei acide. Regula lui Marovnikov. Hidratarea alchinelor.

2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Obținerea și proprietățile etilenei și acetilenei.

Tematica lucrului individual

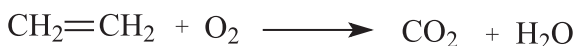
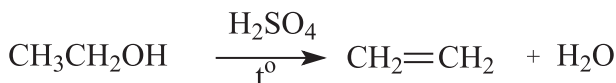
1. Explicați capacitatea alchenelor, alchinelor și alcadienelor de a participa la reacțiile de adiție electrofilă (A_E) reeșind din structura lor.
2. Scrieți reacțiile de hidrohalogenare (hidroclorurare), hidratare în mediul acid a 2-metilpropenei, butenei-1, butenei-2. Descrieți mecanismele reacțiilor. Comparați capacitatea reactivă a acestor substanțe în reacțiile de adiție electrofilă.
3. Argumentați regula lui Markovnicov luând ca exemplu reacțiile de hidratare și hidroclorurare a propenei și 2-metilpropenei. Explicați influența efectelor electronice ale grupelor alchil la stabilitatea carbocationilor primari, secundari și terțiari. Aranjați în șir după micșorarea stabilității.
4. Scrieți reacțiile de bromurare și hidroclorurare a butadienei-1,3. Lămuriți particularitățile lor în dependență de structura electronică a butadienei.
5. Scrieți reacțiile de oxidare cu permanganat de potasiu în mediu bazic (de hidroxilare) și în mediu acid a etenei și propenei. Ce importanță practică au aceste reacții?
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. Particularitățile reacțiilor de adiție la alchine. Scrieți reacțiile de halogenare, hidrohalogenare și hidratare a acetilenei și propinei. Reacțiile de vinilare. Comparați capacitatea reactivă a alchinelor și alchenelor în reacțiile de adiție electrofilă.
9. Explicați capacitatea alchinelor de a participa în reacții de substituție. Scrieți reacțiile acetilenei și propinei cu clorura de cupru(I) în soluție amoniacală și cu reactivul Tollens. Ce importanță practică are această reacție?

Lucrare de laborator:

Experiența 1. Obținerea și proprietățile etilenei.

Într-o eprubeta uscată 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 se conectează tubul de evacuare a gazelor și se încălzește atent până la eliminarea uniformă a gazelor.

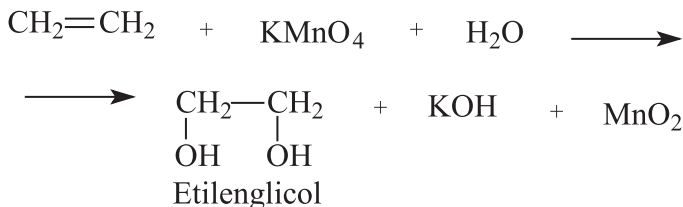
Încălzirea alcoolului etilic cu acidul sulfuric concentrat este însoțit de eliminarea intramoleculară a apei cu formarea etilenei care arde cu o flacără luminoasă:



Introduceți tubul de evacuare într-o eprubetă în care se află 1–2 ml apă de brom. Încălziți eprubeta cu amestecul reactant și barbotezi gazul eliminat prin apa de brom. Observați decolorarea apei de brom:



După decolorarea apei de brom imediat introduceți tubul de evacuare în eprubeta cu 1–2 ml soluție de permanganat de potasiu. Atrageți atenția la decolorarea soluției de permanganat de potasiu și formarea unui sediment brun – oxidul de mangan (IV):



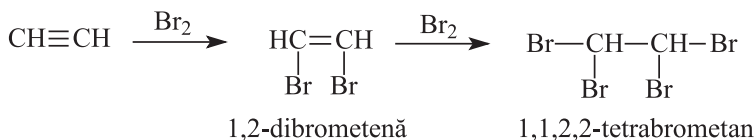
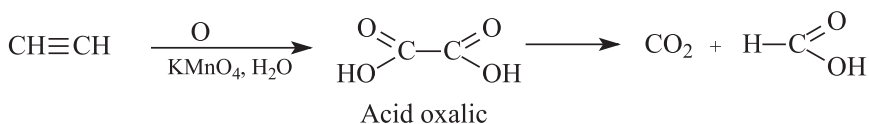
Egalați ecuațiile reacțiilor și formulați concluziile din experiența efectuată.

Experiența 2: Obținerea și proprietățile acetilenei

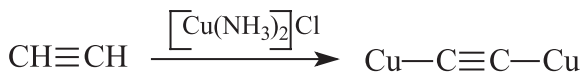
Într-o eprubeta uscată introduceți o granulă de carbură de calciu CaC_2 și adăugați câteva picături de apă. Imediat începe eliminarea acetilenei gazoase. Atrageți atenția la mirosul caracteristic al acetilenei tehnice, condiționat de impurități toxice (fosfina PH_3). Aprindeți acetilena la capătul tubului de evacuare. Încredințați-vă că ea arde cu flacără luminoasă care fumează intens:



Imediat introduceți tubul de evacuare în eprubeta 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 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 $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$.



După eliminarea acetilenei în eprubetă adăugați o picătură soluție alcoolică de fenolftaleină. Explicați apariția culorii roșii. Egalați ecuațiile reacțiilor și formulați concluziile.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănanu. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 104-114.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.8. ARENE. REACȚII DE SUBSTITUȚIE ELECTROFILĂ ÎN HIDROCARBURILE AROMATICE (REACȚII-S_E).

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_E în sinteza substanțelor medicamentoase.

Nivelul inițial de cunoștințe:

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

Conținutul lucrării:

1. Seminar: „Reacții de substituție electrofilă în hidrocarburile aromatice”.
 - 1.1. Mecanismul reacției de substituție electrofilă.
 - 1.2. Influența substituenților donatori și acceptori de electroni asupra direcției și vitezei reacțiilor de substituție electrofilă în inelul benzenic. Orientanți de tipul I și II.
 - 1.3. Orientarea acordată și neacordată în derivații disubstituiți ai benzenului.
 - 1.4. Particularitățile substituției electrofile în seria naftalinei.
 - 1.5. Strategia sintezei substanțelor medicamentoase din șirul aromatic în funcție de acțiunea orientativă a substituenților.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale arenelor.

Tematica lucrului individual

1. Prezența metodele principale de obținere ale arenelor mono-, di- și polinucleare.
2. Proprietățile chimice ale arenelor. Descrieți mecanismul general al reacțiilor de substituție electrofilă. Explicați rolul catalizatorului.

- Influența substituenților asupra reacțiilor de substituție electrofilă (S_E). Indicați care grupe sunt orientanți de ordinul 1 și de ordinul 2. Explicați acțiunea de orientare și activare-dezactivare în reacțiile de substituție electrofilă ale acestor substituenți.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor, descrieți mecanismul și explicați rolul catalizatorului:
 - de nitrare a toluenului și a acidului benzoic;
 - de bromurare a nitrobenzenului, acidului benzoic;
 - de alchilare (metilare) a toluenului conform reacției Friedel-Krafts;
 - de acilare după Friedel-Krafts a anizolului (metoxibenzenului), clorbenzenului;
 - de sulfonare a toluenului.
- Comparați capacitatea reactivă a toluenului, aldehydei benzoice, anilinei cu benzenul în reacții de substituție electrofilă (bromurare). Scrieți ecuațiile reacțiilor.
- Comparați capacitatea de oxidare a benzenului, omologilor benzenului (etiolbenzenul), naftalinei, antracenului și fenantrenului. Scrieți reacțiile, indicați condițiile și numiți produsele.
- Substituția în derivații disubstituiți ai benzenului. Indicați pozițiile de atac predominant cu electrofili în următoarele combinații: m-dibrombenzen, o-xilol (1,2-dimetilbenzen), p-crezol (p-metilfenol), m-nitrofenol, acid salicilic (o-hidroxibenzoic). Scrieți reacțiile și numiți produsele.
- În calitatea 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.
- În calitate de produs intermediar în sinteza fenacetinei (remediu antipiretic) se folosește p-nitrofenolul. Argumentați, din ce cauză acest compus se sintetizează din fenol.
- Acidul sulfanilic (p-sulfoanilina) este materie primă în sinteza preparatelor culfanilamide. Explicați, din ce cauză este rațională obținerea acestui compus în baza anilinei.

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 dizolvă ușor în benzen, colorând stratul superior în galben.

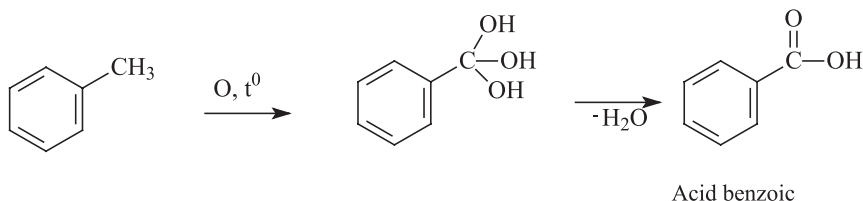
b. Benzenul nu se oxidează cu soluția de permanganat de potasiu.

Într-o eprubetă se iau 5 picături de apă și se adaugă o picătură soluție de $KMnO_4$ cu $C=0,1 \text{ mol/l}$ și o picătură soluție de H_2SO_4 cu $C=1 \text{ mol/l}$. La soluția violetă obținută adăugați o picătură de benzen și agitați energetic amestecul. Observați că culoarea violetă a soluției nu dispare.

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 energetic și încălziți la flacăra becului de gaz. Se observă decolorarea soluției de permanganat, ce demonstrează oxidarea catenei laterale din molecula toluenului:

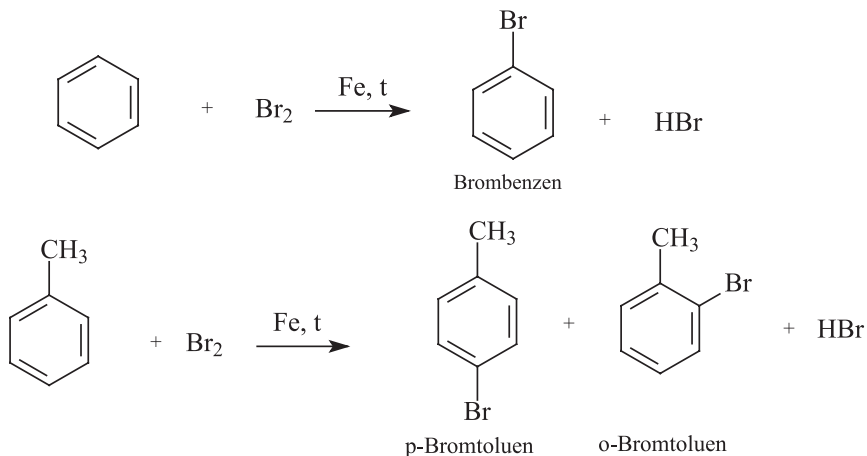
Independent de lungimea catenei laterale în ciclul benzenic, oxidarea ei conduce la formarea grupei hidroxil. Această reacție poate servi la identificarea catenelor laterale în hidrocarburile aromatice.



Experiența 3. Bromurarea catalitică a hidrocarburilor aromatice

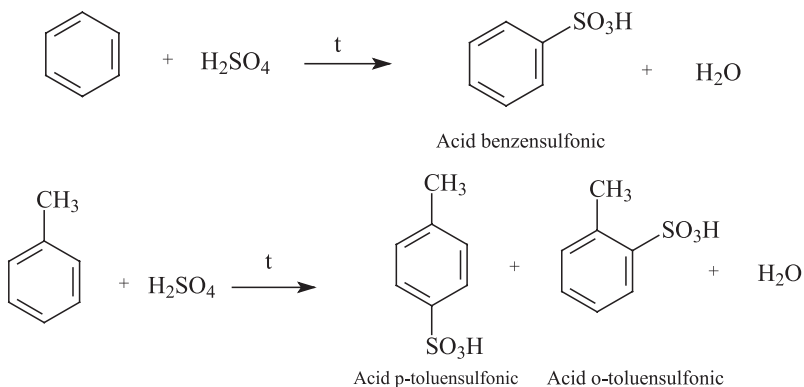
În două eprubete uscate înzestrate cu refrigerente aeriene se iau respectiv câte 10 picături de benzen și toluen și se adaugă în ambele eprubete câte 10 picături soluție de brom în CCl_4 . Apoi în ambele eprubete se introduce câte jumătate de lopățiță de pilitură de fier și ambele eprubete se încălzesc

la baia de apă. Se observă decolorarea bromului și eliminarea bromurii de hidrogen, care se identifică cu hârtia de turnesol.



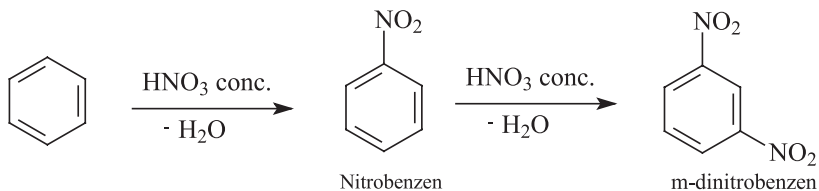
Experiența 4. Sulfonarea hidrocarburilor aromatice

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 °C), agitând energic soluțiile. Hidrocarburile formează cu acidul sulfuric emulsii și treptat se dizolvă. 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.



Experiența 5. Obținerea dinitrobenzenului

Într-o eprubetă uscată se introduce 1-2 lopățele de azotat de sodiu și 1 ml de acid sulfuric concentrat. Se observă că eprubeta se încălzește. După răcire se adaugă câteva picături de benzen. Amestecul se agită energic și se încălzește până la dizolvarea benzenului. Soluția obținută se toarnă în altă eprubetă cu 10-15 ml de apă rece. Se observă apariția unui sediment alb-gălbui de m-dinitrobenzen.



Nitrogrupa este un substituent *meta*- orientant puternic și produsul reacției este m-dinitrobenzenul.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănaru. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 124-140.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.9. DERIVAȚII HALOGENAȚII AI HIDROCARBURILOR. REAȚIILE DE SUBSTITUȚIE NUCLEOFILĂ ȘI ELIMINARE

Scopul: formarea cunoștințelor despre capacitatea reactivă a derivaților halogenați ai hidrocarburilor în reacțiile de substituție nucleofilă și 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 reagenți.
3. Efectele electronice ale substituenților.
4. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.
5. Enantiomeria. Racemații.

Conținutul lucrării

1. Seminar „Reacțiile de substituție nucleofilă și eliminare în șirul derivaților halogenați ai hidrocarburilor utilizate pentru sinteza altor clase de compuși organici”.
 - 1.1. Polaritatea legăturii carbon-halogen; efectele electronice ale halogenilor. Reacții de substituție nucleofilă și de eliminare.
 - 1.2. Mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă (S_N2 și S_N1).
 - 1.3. Mecanismele reacțiilor de eliminare (E_1 și E_2). Regula lui Zaitsev.
 - 1.4. Mobilitatea atomului de halogen legat cu inelul benzenic și situat în catena laterală (clorbenzenul și clorura de benzil).
1. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
2. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale derivaților halogenați.

Tematica lucrului individual

1. Polarizarea legaturilor chimice? Cum influențează reactivitatea derivaților halogenați ai hidrocarburilor? Folosind exemplul bromurii de propil, explicați tendința haloalcanilor de a participa în reacții de substituție și eliminare nucleofilă.
2. Analizați mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă (S_N1 , S_N2) din punct de vedere al factorilor electronici și spațiali. Explicați diferența reacțiilor de substituție nucleofilă S_N1 și S_N2 pentru haloalcanii cu structuri diferite ale radicalului de hidrocarbură (hidroliza clorurii de etil și 2-brom-2-metilpropanului ca exemplu).
3. Care este cauza apariției unui centru β -CH-acid în haloalcani? Arătați cursul reacției de dehidrobrominare a 2-brom-3-metilbutanului și 1-brom-2-metilpropanului. Ce produse se formează dacă reacția se desfășoară conform regulii lui Zaitsev?
4. Arătați utilizarea largă a reacțiilor de substituție nucleofilă pentru sinteza pe bază de haloalcani (folosind bromura de etil ca exemplu) a diferitelor clase de compuși organici (alcooli, aldehide, acizi, eteri și esteri, tioli, tioeteri, nitrili, amine).
5. Scrieți schemele pentru sinteza clorurii de alil și clorurii de benzil. Explicați mobilitatea ridicată a atomului de halogen din acești compuși folosind reacția de hidroliză ca exemplu. Care este motivul stabilității ridicate a cationilor de alil și benzil?

6. Dați exemple de reacții S_N în halogenuri de aril (eliminare-adăugare, adăugare-eliminare).
7. Ce produse se obțin prin acțiunea unei soluții apoase de KOH sau a unei soluții concentrate de alcool de KOH asupra bromurii de propil? Scrieți schemele reacțiilor și indicați mecanismul.
8. Se prepară alcool etilic și etilenă din clorură de etil. Ce reactivi ar trebui folosiți în ambele cazuri? Descrieți mecanismul fiecărei reacții
9. Ce alchenă se formează prin acțiunea unei soluții alcoolice de alcali asupra 2-brombutanului? Care este regula pentru eliminarea unui proton?
10. Scrieți schema de oxidare a cloroformului, care are loc în timpul depozitării sale pe termen lung. Cum se detectează produsele de oxidare?

Lucrare de laborator

1. Obținerea clorurii de etil din alcool etilic.

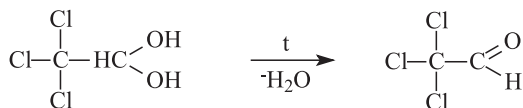
Într-o eprubetă luați câteva cristale de NaCl, adăugați 3–4 picături alcool etilic, 3–4 picături H_2SO_4 concentrat și încălziți atent amestecul la flacăra becului de gaz. Apoi apropiați capătul celălalt al eprubetei la flacăra. Clorura de etil formată se aprinde la flacăra formând un cerculeț de culoare verde (reacție caracteristică pentru halogenoderivații inferiori).



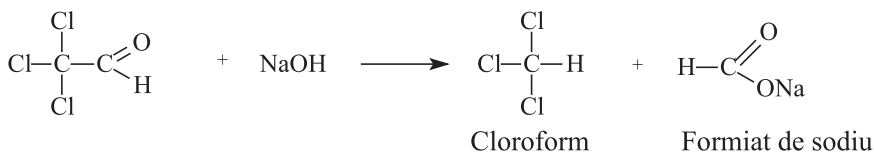
Clorura de etil se obține și pe cale industrială deoarece este utilizată în calitate de anesthetic local.

2. Obținerea cloroformului din cloralhidrat.

Într-o eprubetă se introduc 3–4 de cristale clorhidrat. Apoi se adaugă 6–8 picături soluție de NaOH de 10 % și se încălzește atent. Imediat începe eliminarea cloroformului ($t_f = 62^\circ C$). *(Atrageți atenție la mirosul dulceag, comparându-l cu mirosul cloroformului standard)*



Cloral (tricloacetaldehida)

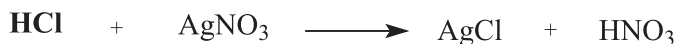


3. Determinarea calității cloroformului.

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, CO₂ și Cl₂.



a. Identificarea clorurii de hidrogen. Într-o eprubetă și introduc 2–3 picături de cloroform destinat pentru cercetare, 3 picături de apă distilată și 1–2 de picături soluție AgNO₃, 5 %. Se agită conținutul eprubetei, ce observați? Apariția unui precipitat alb demonstrează prezența ionilor Cl⁻.



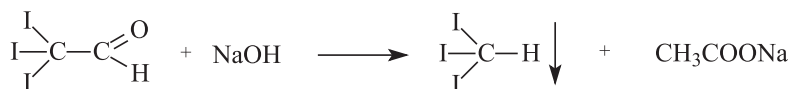
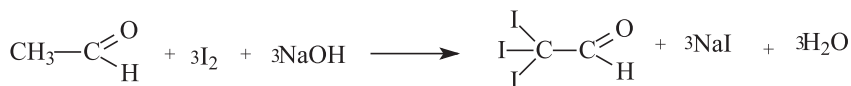
b. Identificarea clorului. Într-o eprubetă se introduc 3–4 picături de cloroform destinat cercetării, 5 picături de apă distilată și o picătură soluție iodură de potasiu de 5 %. Se agită conținutul eprubetei și se fac observații. În prezența clorului stratul de cloroform se colorează în roz. Dacă este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



În paralel efectuați aceeași experiență cu cloroformul pur.

4. Obținerea iodoformului din alcool etilic

Într-o eprubetă se ia o picătură alcool etilic, 3 picături soluție I_2 în KI și la agitare se adaugă 2 picături soluție NaOH cu $C=0.2$ mol/l. Soluția practic se decolorează, iar la încălzire ușoară apare turbureală galbenă de iodoform cu miros caracteristic.

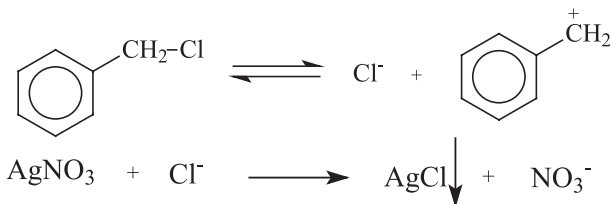


Reacția iodoformică este caracteristică pentru alcoolii care conțin o grupă metil unită cu un atom de carbon primar sau secundar legat cu grupa hidroxil și prin oxidare se transformă într-o grupă acetyl.

5. Proprietățile halogenului legat de ciclul benzenic și catena laterală

În 2 eprubete luați respectiv câte o picătură de clorbenzen și o picătură clorură de benzil. Adăugați în fiecare eprubetă câte 5 picături de apă distilată, încălziți până la fierbere și apoi adăugați câte o picătură soluție $AgNO_3$ cu $C=0,2$ mol/l.

Sedimentul $AgCl$ apare numai în eprubeta cu clorură de benzil, deoarece are loc disocierea ei cu formarea carbocationului stabil și a ionilor de clor!



BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 141-153.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.10. COMPUȘII HIDROXILICI.

ALCOOLI, FENOLI, ETERI ȘI ANALOGII LOR CU SULF

Scopul: formarea deprinderilor de prognozare a capacității reactive a alcoolilor, fenolilor, eterilor și analogilor lor cu sulf în dependență de structura lor și indentificarea 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:

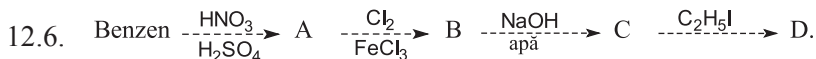
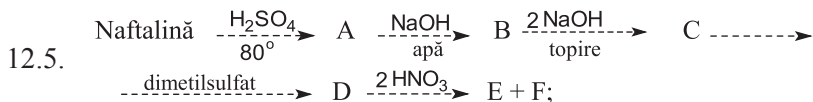
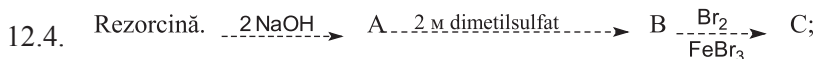
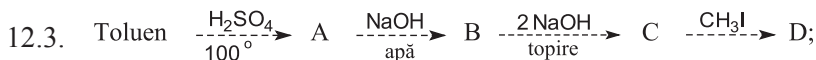
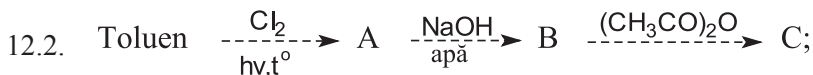
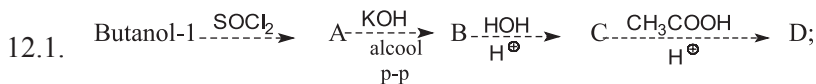
1. Seminar „Capacitatea reactivă a alcoolilor, fenolilor și tiolilor”.
 - 1.1. Aciditatea și bazicitatea alcoolilor, fenolilor și tiolilor.
 - 1.2. Caracterizarea comparativă a capacității reactive a grupei hidroxile din moleculele alcoolilor și fenolilor.
 - 1.3. Capacitatea reactivă a eterilor și a tioeterilor.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale compușilor hidroxilici.

Tematica lucrului individual

1. Scrieți formulele de structură ale alcoolilor izomeri teoretic posibili ai compoziției $C_3H_{11}-OH$, C_4H_7-OH , $C_4H_8(OH)_2$. Numiți-i.
2. Având în vedere efectul inductiv al substituenților, dispuneți următorii compuși în ordinea acidității descrescătoare: propanol-1, 2-cloropropanol-1, 2-metilpropanol-1, 2-iodopropanol-1.
3. Aranjați următorii compuși în ordinea creșterii acidității: p-nitrofenol, fenol, p-metoxifenol, acid picric.
4. Descrieți proprietățile chimice ale alcoolilor. Scrieți mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă a hidroxilului, deshidratare inter-

moleculară și intramoleculară pe exemplul alcoolului etilic și alcoolului izopropilic.

- Aranjați etanolul, pentanol-2 și 2-metilbutanol-2 în ordinea creșterii capacității de deshidratare intramoleculară sub acțiunea acizilor și explicați rezultatul.
- Descrieți proprietățile chimice ale fenolului. Scrieți mecanismul de reacție pentru carboxilarea fenolatului de sodiu prin complexele π și σ , schema de formare a rășinilor fenol-formaldehidice.
- Comparați atitudinea față de oxidarea alcoolilor și tiolilor. Scrieți scheme de reacție și precizați condițiile. Efectuați oxidarea blândă și dură a tiolului.
- Ce reacții de culoare cunoașteți pentru detectarea fenolilor și indicați care dintre următorii compuși vor da culoare cu FeCl_3 : alcool benzilic, hidrochinonă, anisol, pirogalol, etilenglicol, pirocatecol.
- Cu ajutorul căror reacții se pot identifica etanolul și glicerolul? Prezentați schemele de reacție pentru identificarea etanolului sub formă de iodoform.
- Sintetizați β -naftilacetat, 1-nitro-2-naftol reeșind din naftalină.
- Sintetizați acid picric, fenetol, acetat de benzil din benzen.
- Completați următoarele scheme de transformare:

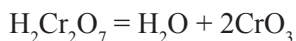
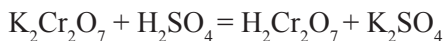


Numiți compușii A, B, C, D, E, F.

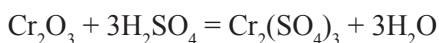
Lucrare de laborator

1. Oxidarea alcoolului etilic cu amestec cromic

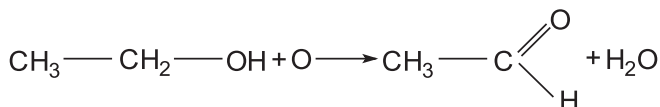
Amestecul cromic este un agent de oxidare al alcoolilor:



Concomitent are loc formarea sulfatului de crom (III) de culoare albastră-verzuie:



Oxidarea alcoolului etilic decurge conform schemei:



Aldehida acetică se identifică după mirosul plăcut de mere și prin reacția cu acidul fuxinsulfuros (culoarea roză – violetă).

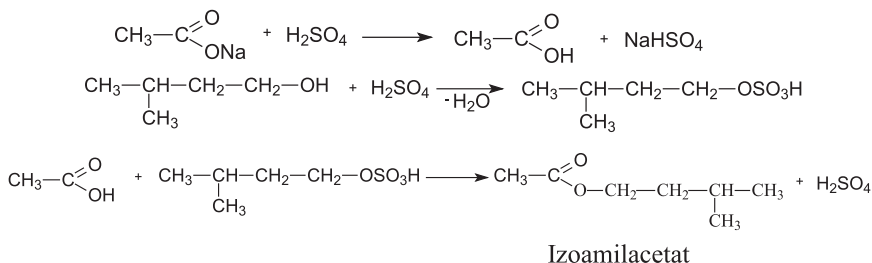
Experiență. Într-o eprubetă luați 2 picături alcool etilic, 2 picături soluție $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cu $C = 0,08 \text{ mol/l}$. Încălziți soluția oranjă obținută pînă la schimbarea culorii în albastră – verzuie (culoarea sărurilor oxidului de crom (III)). Concomitent se simte mirosul de mere coapte caracteristic aldehidei acetice. O picătură soluție adăugați într-o eprubetă cu 3 picături soluție de acid fuxinsulfuros. Apariția culorii roze-violete confirmă formarea aldehidei.

Reacția descrisă poate fi folosită la identificarea alcoolului etilic (după mirosul aldehidei).

2. Obținerea izoamilacetatului

Izomilacetatul se obține în mod analog cu etilacetatul din acetat de natriu, alcool izoamilic și H_2SO_4 concentrat la încălzire.

Experiență. Într-o eprubetă uscată luați 2 lopățele acetat de natriu anhidru CH_3COONa , 3 picături alcool izoamilic $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 2 picături H_2SO_4 conc. și încălziți atent la agitare. Peste 1-2 min. lichidul devine cafeniu și apare mirosul caracteristic al izoamilacetatului (mirosul esenței de prăsadă).



Pentru a simți mai clar mirosul izoamilacetatului adăugați 10 picături de apă, agitați conținutul eprubetei și turnați-l într-un pahar cu apă. Impuritățile se dizolvă în apă, iar esterul ocupă stratul superficial.

Dacă avem insuficiență de acid acetic și exces de acid sulfuric, se poate obține o hidrocarbură nesaturată – amilen, cu miros neplăcut.

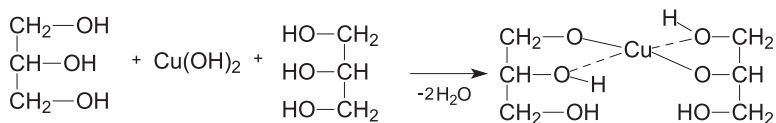
Vaporii de izoamilacetat sunt dăunători și conduc la iritarea căilor respiratorii!

3. Reacția glicerinei cu hidroxid de cupru (II) în mediu bazic

Cel mai important reprezentant al alcoolilor trihidroxilici este glicerina sau propantriolul- 1,2,3. Se obține mai ales prin saponificarea grăsimilor și pornind de la propenă prin procedeele de clorurare, hidroliză, hipohalogenare.

Glicerina participă în reacțiile caracteristice pentru alcooli cu formare de derivați mono-, di- și trisubstituiți (interacțiunea cu natriu metalic, acid azotic, acizi grași superiori etc).

Pentru identificare se aplică reacția glicerinei cu sulfatul de cupru în mediu alcalin (reacția cu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ în mediu bazic) apariția colorației albastre):



Complecși de același tip (complecși helati) se formează și la interacțiunea altor alcooli polihidroxicilici, hidraților de carbon cu $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Această reacție se consideră de recunoaștere a polialcoolilor.

Experiență. Într-o eprubetă luați 3 picături soluție CuSO_4 cu $C=0.1 \text{ mol/l}$, 3 picături soluție NaOH cu $C=2 \text{ mol/l}$ și agitați energic. Hidroxidul de

cupru (II) format la încălzire în mediu bazic se descompune în oxid de cupru (II) de culoare neagră și apă.

Repetăți experiența adăugând înainte de încălzire $\text{Cu}(\text{OH})_2$ o picătură de glicerină. Ce se întâmplă cu sedimentul la agitare? Cum se schimbă culoarea soluției?

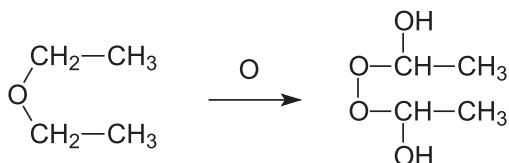
Încălziți soluția obținută pînă la fierbere și încredințați-vă că gliceratul de cupru nu se descompune.

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

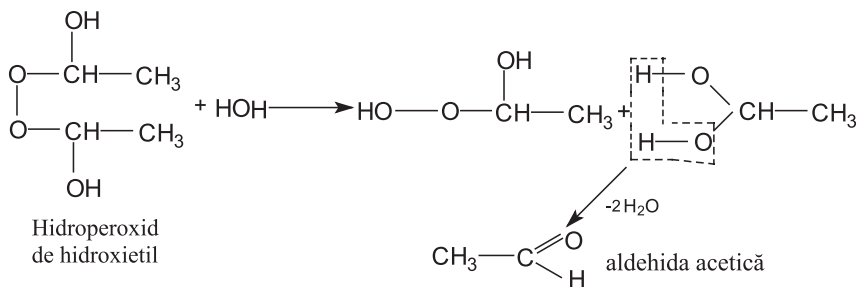
4. Determinarea calității eterului dietilic

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).

Printre produșii de oxidare a eterului etilic se formează în cea mai mare cantitate o substanță de tipul peroxizilor organici, numită peroxid de hidroxietyl:



Sub acțiunea unor cantități mici de apă peroxidul de hidroxietyl se descompune în hidroxi-peroxid de hidroxietyl și aldehydă acetică:



Peroxizii eterilor se pot identifica ușor prin aplicarea reacției cu KI; ei oxidează ionul de iod, transformându-l în iod liber, care colorează soluția incoloră de iodură de potasiu în galben:



Aldehida acetică se identifică după colorarea în roșu a acidului fuxin-sulfuros (soluție de fuxină, decolorată în prealabil prin barbotarea SO_2)

Experiență. Pentru identificarea peroxizilor luați într-o eprubetă 3-4 picături eter etilic, adăugați o picătură soluție iodură de potasiu cu $\text{C}=0.5 \text{ mol/l}$ și agitați conținutul eprubetei. În prezența peroxizilor iodura de potasiu se oxidează cu eliminarea iodului liber.

Iodul eliminat posedă solubilitate mai pronunțată în eter, de cât în apă; la agitare are loc trecerea iodului din soluția apoasă în stratul superficial eteric, colorându-l în galben (se confirmă prezența peroxidului eterului).

În cazul când culoarea iodului nu se evidențiază, se adaugă 2 picături soluție de amidon de 0.5%. La aceasta apare o colorație albastră ca rezultat a reacției iod-amidon.

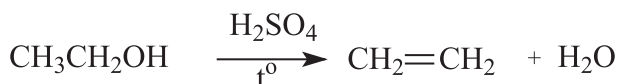
Compușii de tipul peroxidic sunt explozibili și deseori cauzează explozii, de aceea eterul trebuie manipulat cu multă precauție. De exemplu, se interzice distilarea eterului păstrat mult timp fără a controla preventiv reacția cu KI. Fiind identificați, peroxizii eterici se înlătură. Cu acest scop eterul se agită cu soluție concentrată apoasă de FeSO_4 pînă la dispariția reacției cu KI.

Aldehida acetică se identifică adăugînd într-o eprubetă 3-4 picături de eter și 3 picături acid fuxinsulfuros. Apariția culorii roze confirmă prezența aldehidei.

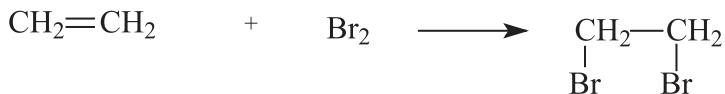
5. Deshidratarea alcoolului etilic.

Într-o eprubeta uscată 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 se conectează tubul de evacuare a gazelor și se încălzește atent pînă la eliminarea uniformă a gazelor.

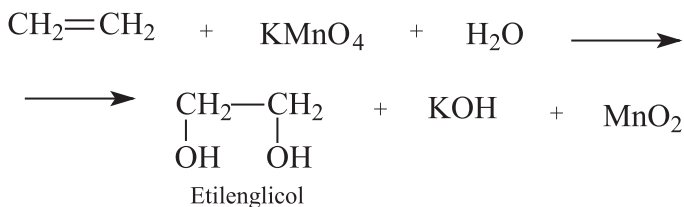
Încălzirea alcoolului etilic cu acidul sulfuric concentrat este însoțit de eliminarea intramoleculară a apei cu formarea etilenei care arde cu o flacără luminoasă:



Introduceți tubul de evacuare într-o eprubetă în care se află 1–2 ml apă de brom. Încălziți eprubeta cu amestecul reactant și barbotezi gazul eliminat prin apa de brom. Observați decolorarea apei de brom:



După decolorarea apei de brom imediat introduceți tubul de evacuare în eprubeta cu 1–2 ml soluție de permanganat de potasiu. Atrageți atenția la decolorarea soluției de permanganat de potasiu și formarea unui sediment brun – oxidul de mangan (IV):



Egalați ecuațiile reacțiilor și formulați concluziile din experiența efectuată.

6. Solubilitatea fenolului în apă.

Fenolul pur prezintă o substanță incoloră cristalină cu miros caracteristic, cu temperatura de topire 41 °C. În 15 g apă la 20 °C se dizolvă 1 g de fenol cristalin. În același timp în 100 g fenol se dizolvă 8 g apă, iar soluția obținută se numește fenol lichid.

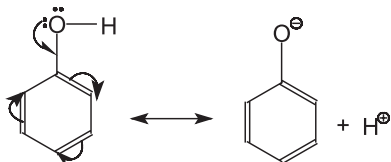
Experiență: Într-o eprubetă luați câteva cristale de fenol, adăugați câteva picături de apă și agitați energic. Se obține un lichid tulbure – emulsia fenolului în apă. Așa o emulsie la păstrare formează două straturi: I – soluția de apă în fenol sau fenolul lichid, II – soluția de fenol în apă sau apa carbolică.

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

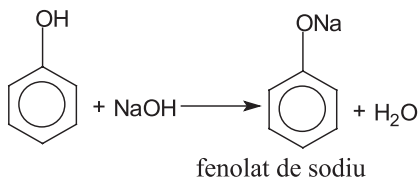
Păstrați apa carbolică obținută pentru următoarele încercări.

7. Obținerea fenolatului de sodiu și descompunerea acidică a lui.

În comparație cu alcoolii fenolul posedă proprietăți de acid mai pronunțate. Cauza acidității mărite se explică prin fenomenul de conjugare. Perechile de electroni neparticipanți ale atomului de oxigen participă în conjugarea ρ, π cu inelul benzenic, slăbind considerabil legătura O-H:



Pentru a demonstra aciditatea fenolului se efectuează reacția cu hidroxid de sodiu:



În comparație cu fenolul fenolatul de natriu este bine solubil în apă.

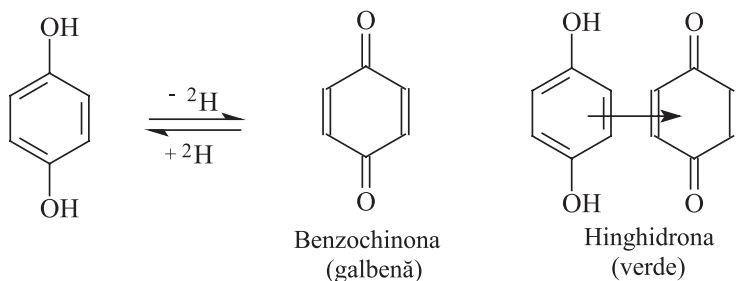
Experiența. Într-o eprubetă uscată se introduc câteva cristale de fenol, 3 picături de apă și se agită amestecul obținut. La emulsia tulburată de fenol în apa obținută se adaugă câteva picături de soluție de 10 % de hidroxid de sodiu până ce soluția devine străvezie. Apoi soluția obținută se acidulează cu câteva picături de acid clorhidric de 10 % până ce devine tulbure. De ce?

8. Reacțiile de culoare ale fenolilor cu clorura de fier(III).

Fenolii, la tratare în soluție apoasă cu clorură de fier(III), dau colorații caracteristice (violet, albastru, verde, roșu) datorate complexilor $C_6H_5OFeCl_2$, $(C_6H_5O)_2FeCl$, $(C_6H_5O)_3Fe$. Apariția culorii depinde de pH (în mediu acid sau bazic culoarea nu apare).

Experiența. În cinci eprubete turnați respectiv câte 5 picături de soluții de: fenol, rezorcinol, pirogalol, pirocatechol, hidrochinonă. Adăugați în toate câte 1 ml de apă și apoi câte 3-5 picături soluție de clorură de fier(III). Soluțiile de fenol și rezorcinol se colorează în violet, soluția de pirogalol – într-un roșu-cărmiziu, soluția de pirocatechol – în verde, iar soluția de hidrochinonă la început se înverzește, apoi trece în galben.

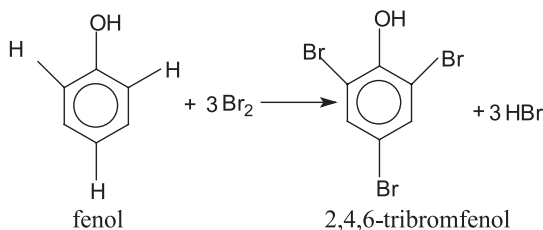
Schimbarea culorii în cazul hidrochinonei se explică prin formarea compusului intermediar – hingidrona, care ulterior duce la formarea benzochinonei de culoare galbenă.



Reacția de culoare cu clorură de fier(III) este utilizată pentru identificarea fenolilor.

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 hidroxil fenolică, posedând efect mezomer pozitiv, mărește densitatea electronică în ciclul benzenic în pozițiile orto și para. Una din reacțiile de substituție electrofilă a fenolului este reacția de bromurare:



Experiență. Într-o eprubetă luați 3 picături apă de brom și adăugați o picătură apă carbolică. Ce să observați? Se păstrează oare culoarea apei de brom? Notați observațiile în jurnalul de laborator.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 156-182.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.11. LUCRARE DE TOTALIZARE nr 2

Hidrocarburi, derivații halogenați, hidroxicili și omologii lor cu sulf

Sarcini de evaluare:

1. Explicați capacitatea alchenelor, alchinelor și alcadienelor de a participa la reacțiile de adiție electrofilă (A_E) reeșind din structura lor. Scrieți reacțiile de hidrohalogenare (hidroclorurare), hidratare în mediul acid a 2-metilpropenei, butenei-1, butenei-2, etc. Descrieți mecanismele reacțiilor, argumentați regula lui Marcovnicov. Comparați capacitatea reactivă a acestor substanțe în reacțiile de adiție electrofilă.

10. Scrieți reacțiile de bromurare și hidroclorurare a butadienei-1,3. Lămuriți particularitățile lor în dependență de structura electronică a butadienei.

11. Scrieți reacțiile de oxidare cu permanganat de potasiu în mediu bazic (de hidroxilare) și în mediu acid a etenei și propenei. Ce importanță practică au aceste reacții?

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

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

14. Particularitățile reacțiilor de adiție la alchine. Scrieți reacțiile de halogenare, hidrohalogenare și hidratare a acetilenei și propinei. Reacțiile vinilare. Comparați capacitatea reactivă a alchinelor și alchenelor în reacțiile de adiție electrofilă.

15. Explicați capacitatea alchinelor de a participa în reacții de substituție. Scrieți reacțiile acetilenei și propinei cu clorura de cupru(I) în soluție amoniacală și cu reactivul Tollens. Ce importanță practică are această reacție?

16. Prezentați metodele principale de obținere ale arenelor mono-, di- și polinucleare.

17. Proprietățile chimice ale arenelor. Descrieți mecanismul general al reacțiilor de substituție electrofilă. Explicați rolul catalizatorului. Influența substituenților asupra reacțiilor de substituție electrofilă (S_E). Indicați care grupe sunt orientanți de ordinul 1 și de ordinul 2. Explicați acțiunea de orientare și activare-dezactivare în reacțiile de substituție electrofilă ale acestor substituenți.

18. Scrieți ecuațiile reacțiilor, descrieți mecanismul și explicați rolul catalizatorului în reacțiile: de nitrare a toluenului și a acidului benzoic; de bromurare a nitrobenzenului, acidului benzoic; de alchilare (metilare) a toluenului conform reacției Friedel-Krafts; de acilare după Friedel-Krafts a anizolului (metoxibenzenului), clorbenzenului; de sulfonare a toluenului, etc.

19. Comparați capacitatea reactivă a toluenului, aldehidei benzoice, anilinei cu benzenul în reacții de substituție electrofilă (bromurare). Scrieți ecuațiile reacțiilor.

20. Comparați capacitatea de oxidare a benzenului, omologilor benzenului (etilbenzenul), naftalinei, antracenuului și fenantrenului. Scrieți reacțiile, indicați condițiile și numiți produsele.

21. Substituția în derivații disubstituiți ai benzenului. Indicați pozițiile de atac predominant cu electrofilii în următoarele combinații: m-dibrombenzen, o-xilol (1,2-dimetilbenzen), p-crezol (p-metilfenol), m-nitrofenol, acid salicilic (o-hidroxibenzoic). Scrieți reacțiile și numiți produsele.

22. Ce este polaritatea legăturii chimice? Cum influențează reactivitatea derivaților halogenați ai hidrocarburilor? Folosind exemplul bromurii de propil, explicați tendința haloalcanilor de a participa în reacții de substituție și eliminare nucleofilă.

23. Analizați mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă (S_N1 , S_N2) din punct de vedere al factorilor electronici și spațiali. Explicați diferența reacțiilor de substituție nucleofilă S_N1 și S_N2 pentru haloalcanii cu structuri diferite ale radicalului de hidrocarbură (hidroliza clorurii de etil și 2-brom-2-metilpropanului ca exemplu).

24. Care este cauza apariției unui centru β -CH-acid în haloalcani? Arătați cursul reacției de dehidrobrominare a 2-brom-3-metilbutanului și 1-brom-2-metilpropanului. Ce produse se formează dacă reacția se desfășoară conform regulii lui Zaitsev?

25. Arătați utilizarea largă a reacțiilor de substituție nucleofilă pentru sinteza pe bază de haloalcani (folosind bromura de etil ca exemplu) a diferitelor clase de compuși organici (alcooli, aldehide, acizi, eteri și esteri, tioli, tioeteri, nitrili, amine).

26. Scrieți schemele pentru sinteza clorurii de alil și clorurii de benzil. Explicați mobilitatea ridicată a atomului de halogen din acești compuși folosind reacția de hidroliză ca exemplu. Care este motivul stabilității ridicate a cationilor de alil și benzil?

27. Dați exemple de reacții S_N în halogenuri de aril (eliminare-adăugare, adăugare-eliminare).

28. Clasificarea și nomenclatura alcoolilor. Scrieți formulele de structură ale alcoolilor izomeri teoretic posibili cu compoziția $C_5H_{11}-OH$, C_4H_7-OH , $C_4H_8(OH)_2$. Numiți.

29. Descrieți proprietățile chimice ale alcoolilor. Scrieți mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă a hidroxilului, deshidratare intermoleculară și intramoleculară pe exemplul alcoolului etilic și alcoolului izopropilic.

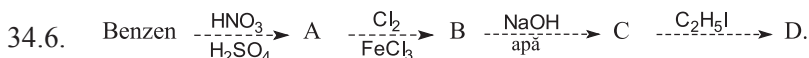
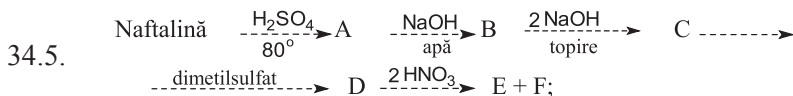
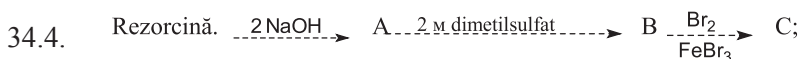
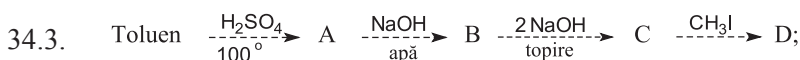
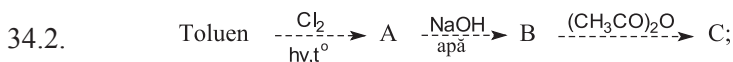
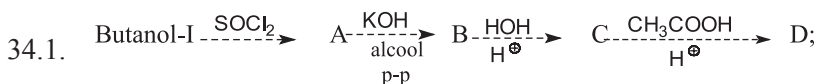
30. Descrieți proprietățile chimice ale fenolului. Scrieți mecanismul de reacție pentru carboxilarea fenolatului de sodiu prin complexe π și σ , schema de formare a rășinilor fenol-formaldehidice.

31. Comparați oxidarea alcoolilor și tiolilor. Scrieți scheme de reacție și precizați condițiile. Efectuați oxidarea blândă și în condiții aspre a etanolului.

32. Cu ajutorul căror reacții se pot identifica etanolul și glicerolul? Prezentați schemele de reacție pentru identificarea etanolului sub formă de iodoform.

33. Sintetizați β -naftilacetat, 1-nitro-2-naftol reeșind din naftalină.

34. Completați următoarele scheme de transformare:



Numiți compușii A, B, C, D, E, F.

TESTE

(cu un singur răspuns corect)

- Sulfonarea metilbenzenului decurge după mecanismul reacției:
A. A_N ; B. A_E ; C. S_E ; D. S_N1 ; E. S_N2 .
- După care mecanism decurge reacția de nitrare a metilfenilcetonei ($C_6H_5-CO-CH_3$).
A. A_N ; B. S_N ; C. A_E ; D. S_E ; E. S_N1 .
- Care dintre substanțele prezentate mai jos va fi mai activă în reacția de substituție electrofilă:
A. acid benzoic ; B. Aldehida benzoică ; C. Nitrobenzen ;
D. toluen ; E. Dinitrobenzen .
- După care mecanism se desfășoară reacția de clorurare a fenolului:
A. A_N ; B. S_E ; C. A_E ; D. S_N ; E. S_N2 .
- Obțineți p-aminofeniletiletonea ($p-NH_2-C_6H_4-CO-C_2H_5$) pe calea acilării anilinei după Friedel-Crafts. După care mecanism se desfășoară această reacție.
A. A_N ; B. S_N ; C. A_E ; D. S_E ; E. E_1 .
- Alegeți care produs se formează în reacția de acetilare a benzenului cu clorura de acetil în prezența catalizatorului $AlCl_3$:
A. toluenului; B. Etilbenzenului ; C. 1,3-dimetilbenzenului;
D. metilfenilcetonei ; E. Etilfenilcetonei .
- Dupa care mecanism decurge reacția dintre bromura de etil și hidroxidul de sodiu în mediul apos:
A. S_E ; B. S_N1 ; C. A_E ; D. A_N ; E. S_N2 .
- În care reacție din cele prezentate mai jos substituția nucleofilă decurge mai ușor
A) $Cl-CH_2-COOH + NH_3 \dots \rightarrow$;
B) $CH_3-CH_2-OH + HCl \dots \rightarrow$;
C) $Cl-CH_2-CH_2-COOH + NH_3 \dots \rightarrow$;
D) $CH_3-CH(OH)-CH_3 + HCl \dots \rightarrow$;
E) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH + HCl \dots \rightarrow$.
- După care mecanism decurge reacția dintre L-2-brombutan și hidroxidul de sodiu în mediu apos:
A. S_N1 ; B. S_E ; C. A_E ; D. S_N2 ; E. A_N .
- După care mecanism decurge reacția de hidroliză a bromurii de terț-butil cu NaOH în soluție apoasă:
A. A_N ; B. S_E ; C. A_E ; D. S_N1 ; E. S_N2 .

11. La alchilarea etantiolului se obține:
 - A. Etilamină ; B. Eter dietilic ; C. Disulfura;
 - D. acid sulfonic ; E. Tioetanol.
12. După care mecanism se desfășoară reacția de interacțiune a bromurii de etil cu etoxidul de sodiu:
 - A. A_E ; B. A_N ; C. S_N1 ; D. S_E ; E. S_N2 .
13. Care dintre alcoolii prezentați se va deshidrata cel mai ușor:
 - A. CH_3OH ; B. C_2H_5OH ; C. $CH_3-CH_2-CH_2OH$;
 - D. $CH_3-\underset{\underset{|}{OH}}{CH}-CH_3$; E. $CH_3-CH_2-\underset{\underset{|}{OH}}{CH}-CH_2-OH$.
14. Denumirea corectă a substanței ce se obține la interacțiunea etoxidului de sodiu în soluție alcoolică cu 2-cloropropan este;
 - A. alcool izoamilic; B. 2-clor-2-etilzobutan; C. eter etilizopropilic;
 - D. terț-izobutoxietan; E. 2-clor-2-etilpropan.
15. După care mecanism decurge reacția dintre 2-brom-2-metilbutan și hidroxid de potasiu în mediul apos:
 - A. E_2 ; B. E_1 ; C. S_E ; D. S_N1 ; E. S_N2 .
16. Reacția de acetilare a benzenului cu clorura de acetil în prezența catalizatorului $AlCl_3$ duce la formarea:
 - A. toluenului; B. etilbenzenului ; C. 1,3-dimetilbenzenului;
 - D. metilfenilcetonei ; E. etilfenilcetonei .
17. Una din etapele sintezei mezatonului (un preparat cu acțiune hipertensivă) constă în nitrarea metilfenilcetonei ($C_6H_5-CO-CH_3$). După care mecanism decurge această reacție:
 - A. A_N ; B. S_N ; C. A_E ; D. S_E ; E. S_N1 .
18. Selectați, la formarea cărui compus duce reacția de acetilare a benzenului cu clorura de acetil în prezența catalizatorului $AlCl_3$:
 - A. Toluenuului; B. Etilbenzenului ; C. 1,3-dimetilbenzenului;
 - D. metilfenilcetonei ; E. Etilfenilcetonei .
19. Fenacetina (preparat antipiretic) se obține la reducerea și acetilarea ulterioară a p-nitro-fenetolului. După care mecanism decurge reacția de nitrare a fenetolului ($C_6H_5-O-C_2H_5$)?
 - A. A_N ; B. A_E ; C. S_N1 ; D. S_N2 ; E. S_E .
20. După care mecanism decurge reacția dintre bromura de butil și etoxidul de sodiu?
 - A. S_E ; B. S_N1 ; C. A_E ; D. A_N ; E. S_N2 .

21. Denumirea corectă a substanței ce se obține la interacțiunea etoxidului de sodiu în soluție alcoolică cu 1-clorpropanul este:
A. alcool izoamilic; B. 2-clor-2-etilzopropan;
C. Eter etilpropilic; D. terț-izobutoxietan; E. Eter dietilic.
22. Indicați produsul final de interacțiune a 3-metilbutinei-1 cu apa în condițiile reacției Kucerov.
A. 2,2-dimetilpropanal; B. 3-metilbutanonă-2;
C. 3-metilbutanal; D. 3-metil-2-oxobutanal; E. 2-metilbutanonă-3.
23. Care din următoarele arene participă în reacțiile S_E coordonate:
A. o-Dimetilbenzenul; B. p-Dinitrobenzenul; C. Acidul o-ftalic;
D. Acidul salicilic; E. Acidul p-nitrobenzoic.

(cu răspuns multiplu)

1. Indicați reagenții care pot fi utilizați pentru a obține izopropilbenzenul din benzen.
A. Propenă; B. propan; C. 1-clorpropan;
D. 2-clorpropan; E. propanol-2
2. Care substituenți din cei prezentați mai jos sunt orto- și para-orientanți:
A. -COOH; B. -C₂H₅; C. -OH; D. NO₂; E. Br.
3. Indicați compușii care pot participa în reacții de substituție electrofilă.
A. Mentolul; B. Cumenul (izopropilbenzen); C. α -Naftolul;
D. Benzaldehida; E. Ciclohexena.
4. Din următoarele arene participă în reacțiile S_E coordonate:
A. o-Dimetilbenzenul; B. p-Dibrombenzenul; C. m-Aminofenol;
D. m-Dimetilbenzenul; E. Acidul p-hidroxi benzoic.
5. După care mecanism decurge reacția dintre 2-brom-2-metilpropan și hidroxid de potasiu în mediul apos și ce produs se obține:
A. S_N1 ; B. S_N2 ; C. Terț-butanol; D. 2-metilpropanol-2; E. Butanol-2.
6. Indicați produsul final de hidratare a 2-butinei și a 3-metilbutinei-1 în condițiile reacției Kucerov.
A. 2,2-dimetilpropanal; B. 3-metilbutanonă-2;
C. 3-metilbutanal; D. Butanonă-2; E. 2-metilbutanonă-3.
7. În ce poziții are loc substituția electrofilă în molecula acidului salicilic (2-hidroxi benzoic).
A. 2; B. 4; C. 5; D. 3; E. 6.
8. Reacțiile S_E în acidul p-hidroxi benzoic decurg în pozițiile:
A. 2; B. 3; C. 4; D. 5; E. 6.

9. Care din alchinele de mai jos formează acetiluri?
A. butina-2; B. propina; C. hexina-3;
D. pentină-2; E. 4-metil-pentina-1
10. Care din compușii prezentați mai jos pot servi ca substanțe inițiale pentru obținerea etanolului?
A. etantiol; B. etena; C. etilamina; D. cloretan; E. etilacetat.
11. Indicați ce substanțe se obțin la hidratarea și hidroclorurarea acidului acrilic.
A. acid 3-clorbutanoic; B. acid 2-hidroxiopropanoic;
C. acid 3-hidroxiopropanoic;
D. acid 3-clorpropanoic; E. acid 2-clorpropanoic.
12. Selectați ce substanțe se obțin la alchilarea (metilarea) metoxibenzenului și după care mecanism decurg aceste reacții.
A. 2-metoxitoluen; B. AE; C. SE;
D. 3-metoxitoluen; E. 4-metoxitoluen.
13. Selectați ce substanțe se obțin la hidratarea acidului fumaric (trans-butendioic) și după care mecanism decurge reacția.
A. A_N; B. acid 2-hidroxi-butandioic; C. A_E;
D. acid 2-hidroxi-butanoic; E. acid malic.
14. Alegeți ce substanțe se obțin la nitrarea naftalinei și după care mecanism decurge reacția.
A. 1-nitronaftalină; B. 2-nitronaftalină;
C. S_E; D. S_N1; E. 5-nitronaftalină.
15. Selectați ce substanțe se obțin la deshidratarea etanolului și după care mecanism decurg aceste reacții.
A. 1-etoxietan; B. E₂; C. E₁; D. eter dietilic; E. etenă.
16. Indicați ce substanțe se obțin la hidratarea și la hidroliza bazică a bromurii de alil (CH₂=CH-CH₂-Br) și care este mecanismul acestor reacții.
A. 1-bromopropanol-2; B. S_N1; C. alcool alilic; D. propanol-1; E. S_N2;
17. După care mecanism decurge reacția dintre 2-clor-2-metilbutan și hidroxid de potasiu în mediul apos și ce produs se obține?
A. Terț-butanol; B. S_N1; C. S_N2; D. 2-metilbutanol-2; E. Butanol-2.
18. Selectați care din următoarele arene participă în reacțiile S_E coordonate:
A. m-Dimetilbenzenul; B. o-Dimetilbenzenul;
C. m-Aminofenol; D. p-Diclorbenzenul;
E. Acidul p-hidroxi-benzoic.

19. Indicați ce produse se obțin la nitrarea etibenzenului cu acidul azotic în prezență de acid sulfuric concentrat.
- A. o- nitroetilbenzen; B. m-nitroetilbenzen;
 - C. p-nitroetilbenzen;
 - D. α - nitroetilbenzen; E. β - nitroetilbenzen.
20. Indicați ordinul și caracterul activator sau dezactivator al substituentului: $-C_3H_7$.
- A. ordinul I,
 - B. activator
 - C. ordinul II,
 - D. dezactivator
 - E. puternic dezactivator
21. Indicați în ce poziții orientează substituția electrofilă următorul substituent: $-NHC_2H_5$.
- A. orto
 - B. para
 - C. meta
 - D. orto și para
 - E. orto și meta
22. Indicați ordinul și caracterul activator sau dezactivator al substituentului: $-COOC_2H_5$.
- A. ordinul I,
 - B. activator
 - C. ordinul II,
 - D. dezactivator
 - E. puternic activator
23. Selectați afirmațiile corecte despre acidul benzoic:
- A. este prezent substituent EA
 - B. este prezent substituent ED
 - C. substituentul manifestă effect $-I$ și $-M$
 - D. Este mai puțin reactiv ca benzenul
 - E. substituentul manifestă effect $-I$ și $+M$
24. La nitrarea etoxibenzenului se obține? Denumirea produșilor de reacție:
- A. o-nitroetoxibenzen
 - B. o-nitroetoxibenzen și p-nitroetoxibenzen
 - C. o-nitrofenetol
 - D. p-nitroetoxibenzen
 - E. m-nitroetoxibenzen

25. Indicați ce produși se obțin la descompunerea triozonidei benzenului?
- H_2O_2
 - aldehida benzoică
 - ciclohexan
 - $HOC-CHO$
 - glioxal
26. Selectați afirmațiile corecte despre Anilină:
- este prezent substituent EA
 - este prezent substituent ED
 - substituentul manifestă effect $-I, -M$
 - Este mai reactivă ca benzenul
 - substituentul manifestă effect $-I, +M$

Lucrare de laborator

Tema: Metode de laborator de separare și purificare:

Antrenarea cu vapori de apă

Scopul: A acumula deprinderi practice în domeniul tehnicii experimentale. Cu ajutorul antrenării cu vapori de apă de separat un amestac de substanțe din care una este volatilă cu vaporii de apă.

Conținutul lucrării:

- Colectați aparatul pentru antrenare cu vapori de apă.
- Separați amestecul de o- și p-nitrofenol prin antrenare cu vapori de apă. Filtrați cristalele de o-nitrofenol cu pîlnia Buhner, uscați-le între foile de filtru și determinați temperatura de topire ($45\text{ }^\circ\text{C}$).
- În registrul de laborator descrieți procedeele antrenării cu vapori de apă, desenați schema aparatului.

III.12. COMPUȘII CARBONILICI. ALDEHIDE ȘI CETONE

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 alchidelor 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:

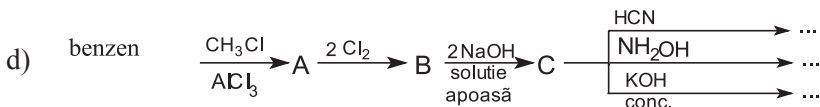
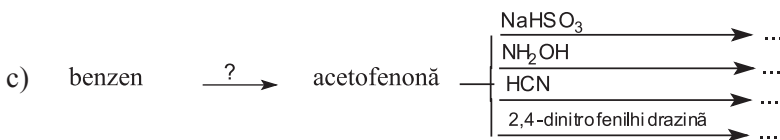
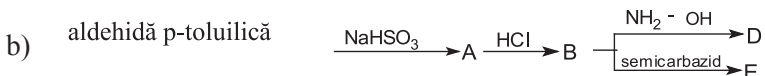
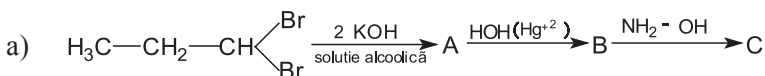
1. Seminar „Capacitatea reactivă a combinațiilor carbonilice”.
 - 1.1. Structura electronică a oxo-grupeii, caracteristicile ei principale.
 - 1.2. Reacțiile de adiție nucleofilă, mecanismul lor.
 - 1.3. Reacțiile de adiție-eliminare.
 - 1.4. Reacțiile de dismutație (Kannizzaro).
 - 1.5. Reacțiile de condensare aldolică și crotonică.
 - 1.6. Influența oxo-grupeii asupra radicalului de hidrocarbură. Reacțiile haloformice.
 - 1.7. Reacțiile de oxidare și reducere ale alchidelor, cetonelor și chinonelor.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale alchidelor și cetonelor.

Tematica lucrului individual

1. Comparați structura electronică a grupeii carbonil și a legăturii duble C=C. Prezentați schema structurii compușilor carbonilici cu legătura π polarizată, schema reacției și mecanismul general al adiției nucleofile (A_N).
2. Factorii care influențează reactivitatea grupeii carbonil. Comparați capacitatea reactivă a următoarelor combinații carbonilice: alchidă tribromacetică, formaldehidă, benzaldehidă, dimetilcetonă, alchidă acetică.
3. Scrieți mecanismele reacțiilor de adiție nucleofilă la acetaldehidă și benzaldehidă a substanțelor: HCN, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}^+)$, $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}^+)$, NaHSO_3 ; la acetonă și metilfenilcetonă-HCN, NaHSO_3 .
4. Scrieți mecanismele reacțiilor de adiție –eliminare: interacțiunea alchidei acetice cu amoniac; formarea hidrazonului acetonei, feni-

lhidrazonei aldehidei propionice, semicarbazonei formaldehidei, oximei benzaldehidei.

5. Descrieți mecanismul reacției de dismutație (Kanižaro). Pentru care aldehide este caracteristică această reacție?
6. Ce aldehidă-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 aldehidele acetică și benzoică.
7. Scrieți reacția intramoleculară pentru 5-hidroxi-pentanal în mediu acid. După ce mecanism decurge această reacție?
8. Interacțiunea compușilor carbonilici cu reactivii Grignard: Scrieți reacțiile de interacțiune a bromurii de etilmagneziu cu formaldehida, cu propanalul, cu metiletiletona și numiți produsele obținute.
9. Folosind cunoștințele capacității reactive a oxocombinațiilor, îndepliniți schemele următoarelor transformări:



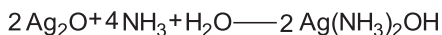
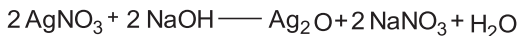
Numiți produsele reacțiilor.

Lucrarea de laborator

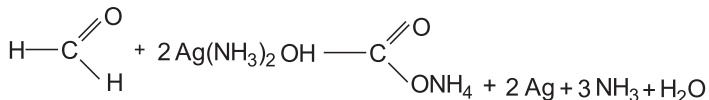
1. Reacția Tollens.

Aldehidele reduc azotatul de argint în mediu alcalin la argint metallic care se depune sub formă de oglindă pe pereții eprubetei, iar aldehida trece în acidul corespunzător.

În calitate de reagent este utilizată soluția amoniacală a hidroxidului de argint proaspăt pregătită din azotat de argint, hidroxid de sodiu și amoniac.



Soluția străvezie obținută se mai numește reactivul Tollens care fiind adăugată la o soluție de aldehydă dă „oglindea de argint”.



Experiență. 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 % pînă 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 „oglindea de argint”, care depinde de gradul de curățenie a eprubetei și de concentrația aldehydei. Soluții mai diluate dau oglinzi mai frumoase.

2. Reducerea reactivului Fehling cu aldehyde.

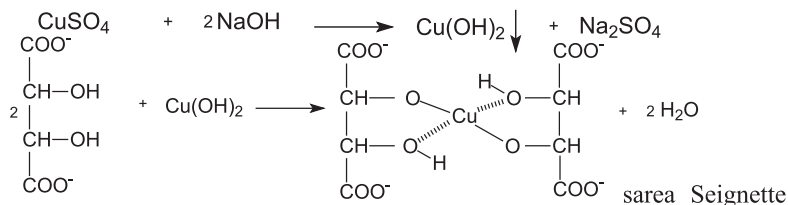
Aldehydele alifatice reduc reactivul Fehling, la cald, cu formare de oxid de cupru(I), care colorează soluția în galben sau roșu. Dacă se formează o cantitate mare de oxid de cupru(I), acesta se separă sub formă de precipitat.

Reactivul Fehling se prepară din două soluții Fehling:

Soluția Fehling I se prepară prin dizolvarea a 35 g sulfat de cupru(II) în apă care conține câteva picături de acid sulfuric diluat. Soluția obținută se aduce la 500 ml cu apă distilată.

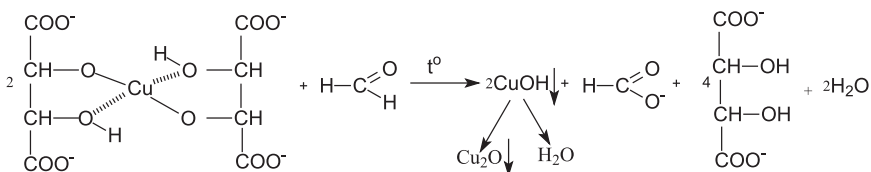
Soluția Fehling II se prepară astfel: se dizolvă 175 g tartrat de sodiu și potasiu (sare Seignette) și 60 g hidroxid de sodiu (sau 130 g hidroxid de potasiu) în apă distilată, se filtrează se aduce volumul la 500 ml cu apă distilată.

Reactivul Fehling se prepară prin amestecarea unor volume egale de soluții Fehling I și Fehling II când hidroxidul de cupru(II) format interacționează cu sarea Seignette și se obține o substanță colorată în albastru intens. Culoarea se datorește unui complex cupro-tartric solubil în apă. Cele două soluții Fehling I și Fehling II se păstrează separat în flacoane bine închise.



complex cupro-tartric

Experiență. Într-o eprubetă cu 2-3 picături de formalină se adaugă 2-3 picături de reactiv Fehling și se încălzește 3-4 minute într-o baie de apă în fierbere. Se observă schimbarea culorii soluției de la albastru la verde sau galben, respectiv apariția unui precipitat roșu.

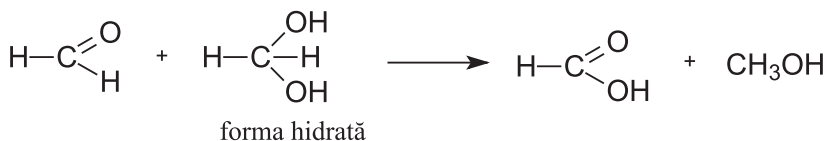


Reacția este negativă în cazul alchidelor aromatice, dar poate fi dată de glucidele reducătoare.

3. Reacția de oxido-reducere a alchidelor. Reacția Canizzaro-Tișchenko

Alchidele, care nu conțin atom de hidrogen în poziția α , suferă în prezența alcaliilor concentrate, reacții de autooxidare și reducere cu formarea unui amestec de alcooli și acizi carboxilici. Iată de ce soluțiile apoase de formaldehidă sunt acide.

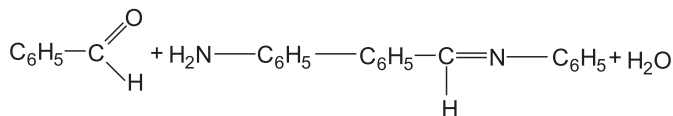
Experiență: Într-o eprubetă se iau 3-4 picături de formalină de 40 % la care se adaugă 1 picătură de indicator metil-roșu (soluție de 0,2 %). Se observă apariția unei colorații roșii indicând mediul acid.



Această reacție este caracteristică și pentru alte alchide, cum ar fi benzaldehidă, și se mai numește reacția Canizzaro Tișchenko.

4. Obținerea bazelor Schiff

Aldehidele aromatice reacționează ușor cu anilina și se formează o bază Schiff cristalină.



Experiență: 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 bază Schiff.

5. Formarea oximelor

Reacția de condensare a cetonelor cu hidroxilamina decurge ușor și se formează oxime cristaline.

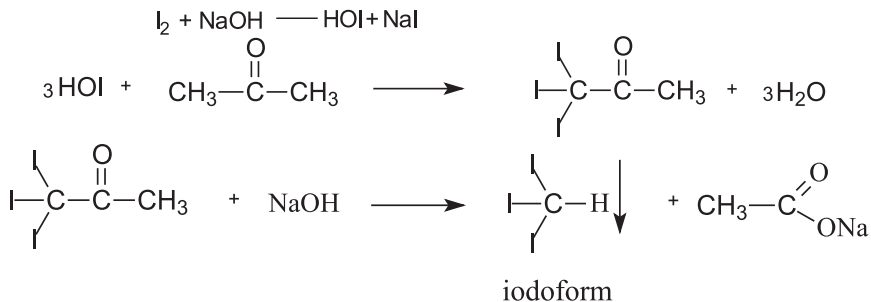
Experiență: Într-o eprubetă se introduce câte 1 lopățiță de clorhidrat de hidroxilamină și de sodă anhidră și se dizolvă în 10-15 picături de apă. După degajarea oxidului de carbon (IV) și răcirea eprubetei prin agitare energetică se adaugă 15 picături de cetonă. Amestecul se încălzește și are loc precipitarea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



Formarea oximelor este o reacție generală a compușilor carbonilici și este utilizată pentru identificarea aldehidelor și cetonelor.

6. Identificarea acetonei prin transformare în iodoform

Reacția de formare a iodoformului este specifică pentru compușii carbonilici α -metilați (de exemplu, acetaldehida, acetona, metiletiletionă, etc.). Acestea prin tratare cu iod în soluție alcalină formează iodoform, reacția fiind foarte sensibilă. Iodoformul format, chiar în cantitate foarte mică, se recunoaște după mirosul său caracteristic. Reacția cu acetona decurge conform schemei:



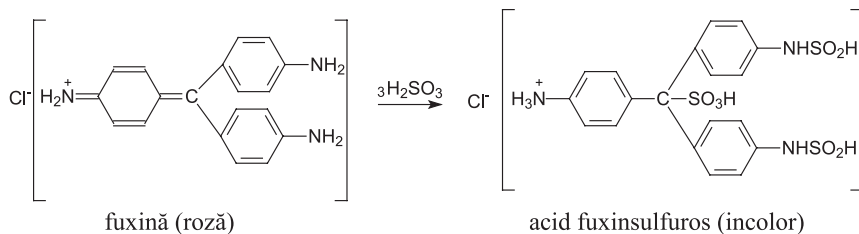
Experiență: Într-o eprubetă se ia 1 picătură soluție de iod în iodură de potasiu și se decolorează cu 1-2 picături soluție de NaOH de 5 %. La soluția obținută se adaugă 1 picătură de soluție ce conține acetonă. Iodoformul se obține sub forma unui precipitat galben cu miros caracteristic.

Reacția iodoformului este foarte sensibilă și permite identificarea acetonei pînă la 0,04% în soluție.

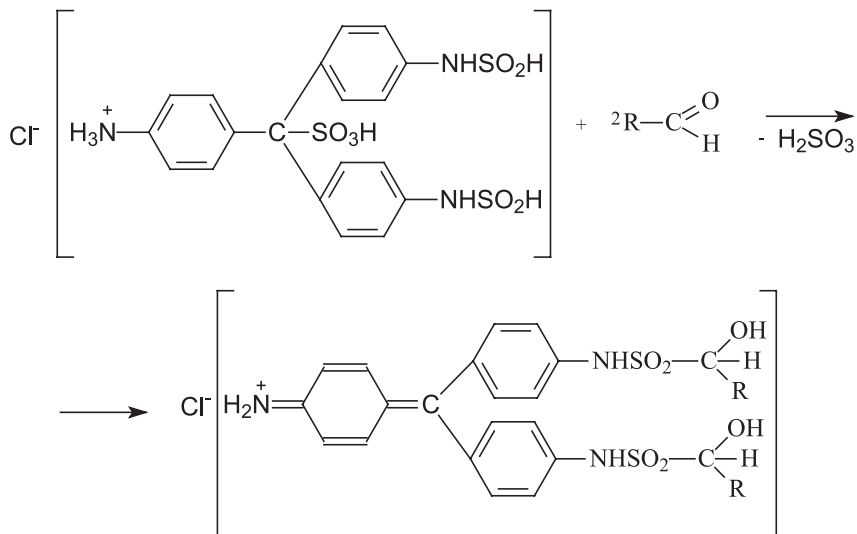
7. Reacția cu fuxină decolorată (Reacția Schiff)

Reacția este caracteristică aldehydelor și se bazează de faptul că o soluție apoasă de fuxină decolorată cu oxid de sulf (IV) (acidul fuxinsulfuros, numit reactivul Schiff) se colorează în roșu-violet în prezența aldehydelor.

Acidul fuxinsulfuros prezintă produsul de interacțiune a fuxinei (colorant trifenilmetanic) cu acidul sulfuros:



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 albastru-violet.



BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 183-200.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.13. ACIZI CARBOXILICI ȘI DERIVAȚII LOR FUNCȚIONALI

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre particularitățile comportării chimice ale acizilor carboxilici și a derivaților lor funcționali în funcție de structură.

Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Nomenclatura acizilor carboxilici.
2. Tipurile de hibridizări ale atomului de carbon.
3. π -Diastereomeria (izomeria cis-trans).
4. Efectele electronice ale substituenților.
5. Proprietățile acide și bazice ale compușilor organici. Legături de hidrogen.
6. Mecanismele reacțiilor de substituție nucleofilă (A_N) și de adiție electrofilă (A_E).

Conținutul lucrării:

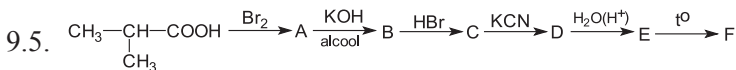
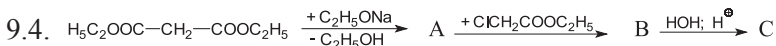
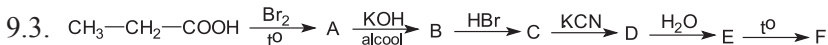
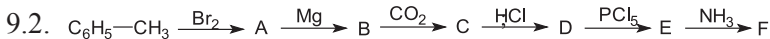
1. Seminar: „Capacitatea reactivă a acizilor carboxilici și a derivaților lor funcționali”
 - 1.1. Proprietățile acide ale acizilor carboxilici. Structura electronică a ionului carboxilat (bază conjugată).
 - 1.2. Mecanismul reacției de substituție nucleofilă (S_N) la atomul de carbon trigonal.
 - 1.3. Obținerea derivaților funcționali ai acizilor carboxilici: esteri, amide, anhidride, halogenanhidride. Mecanismul reacției de esterificare a acizilor carboxilici.
 - 1.4. Hidroliza esterilor și amidelor. Mecanismele reacțiilor.
 - 1.5. Proprietățile chimice ale dietilmalonatului. Utilizarea lui pentru sinteza acizilor carboxilici.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici.

Tematica lucrului individual

1. Caracterizați reactivitatea chimică a acizilor carboxilici. Indicați centrele de reactivitate.
2. Esterii. Scrieți schema reacției de esterificare și descrieți mecanismul ei luând ca exemplu esterul etilic al acidului acetic și esterul metilic al acidului benzoic.
3. Hidroliza esterilor. Scrieți reacțiile și mecanismele de hidroliză (în mediu acid și mediu bazic) a etilacetatului și metilbenzoatului.
4. Descrieți mecanismul reacției de substituție nucleofilă (S_N) și obțineți derivații funcționali ai acizilor propionic și benzoic: amidă, hidrazidă, cloranhidridă, anhidridă.
5. Prezentați patru metode de obținere a amidei propionice. Scrieți schemele reacțiilor de hidroliză a amidelor acizilor etanoic, p-metilbenzoic în prezența catalizatorului acid și bazic. Descrieți mecanismele reacțiilor.
6. Scrieți schema reacției de halogenare a acidului butanoic, care afirmă mobilitatea atomului de hidrogen din poziția α . Asupra produsului obținut acționați cu soluție apoasă și alcoolică de bază. Descrieți mecanismele acestor reacții.
7. Proprietățile acizilor dicarboxilici în funcție de poziția reciprocă a grupelor carboxil în moleculă.

8. Condensări de esteri. Scrieți reacția și mecanismul reacției Claisen.

9. Îndepliniți schemele următoarelor transformări și numiți produsele:



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

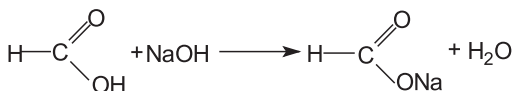
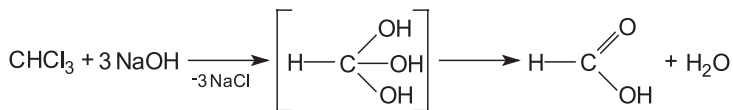
11. Sinteze organice cu esterul malonic. Prezentați schema reacțiilor de obținere a acidului pentanoic, adipic și 2-metil-3-fenilpropanoic din esterul malonic.

3. Lucrare de laborator

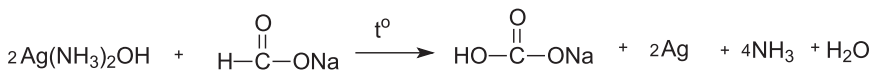
1. Obținerea și identificarea acidului formic

Hidroliza bazică a cloroformului duce la formarea formiatului de natriu.

La fierberea amestecului de cloroform și soluție de bază alcalină are loc hidroliza cloroformului și transformarea lui în acid formic care se obține sub formă de sare, conform schemei:



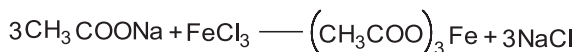
Acidul formic posedă proprietăți reducătoare, de aceea soluția obținută reduce oxidul de argint:



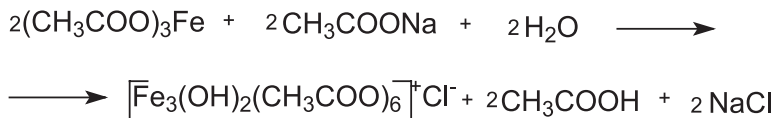
Experiență: Într-o eprubetă se introduce 1-2 picături de cloroform și 3-4 picături soluție de NaOH de 10 %. Amestecul se încălzește la flacără până la dispariția picăturii de cloroform. Pentru identificarea formiatului de sodiu obținut se adaugă câteva picături de soluție amoniacală a oxidului de argint, 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 sodiu apare un precipitat negru sau se formează „oglină de argint”.

2. Identificarea acidului acetic.

Acidul acetic este un lichid incolor, care se identifică ușor după mirosul caracteristic de oțet. Sărurile acidului acetic sunt inodore, dar prin acidulare dau acid acetic. O altă metodă de identificare a acidului acetic și a sărurilor lui este reacția de formare și hidroliză a acetatului de fier (III). Reacțiile care au loc sunt următoarele:



Soluția se colorează în roșu-brun datorită formării acetatului de fier(III). Acetatul de fier format hidrolizează imediat parțial la încălzire, formând ioni complecși de hexaacetat de fier bazic:



La fierbere se observă formarea unui precipitat roșu-brun, ce se datorește formării acestui ion complex.

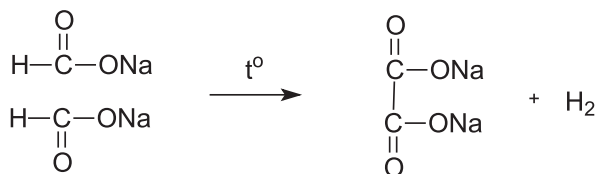
Această reacție poate fi efectuată și cu acidul acetic fiind neutralizat cu hidroxid de sodiu.

Experiență: Într-o eprubetă se dizolvă o lopățiță de acetat de sodiu în 1ml de apă și agitând se adaugă 2-3 picături de clorură de fier (III). Soluția se colorează în roșu-brun datorită formării acetatului de fier. Încălzind amestecul până la fierbere se observă formarea unui precipitat roșu-brun. Se oprește încălzirea și se lasă eprubeta să sedimenteze precipitatul. Soluția de deasupra precipitatului nu conține ioni de fier (III) și devine străvezie. Pentru a verifica, cu ajutorul unei pipete se ia puțină soluție și se introduce într-o altă eprubetă, peste care se adaugă câteva picături de ferocianură de potasiu. Nu se formează albastrul de Berlin caracteristic ionilor de fier(III).

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

3. Reacția de formare a oxalatului de sodiu.

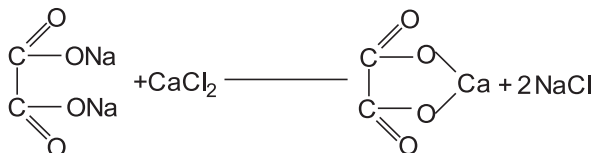
Acidul oxalic este unica combinație cu grupe carboxil în pozițiile 1,2. Reacția de obținere a oxalatului de sodiu din formiat de sodiu este o confirmare a structurii acidului oxalic.



Experiență: Într-o eprubetă uscată se introduc aproximativ 0,5 g formiat de sodiu 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 sodiu. Soluția se păstrează pentru următoarea experiență.

4. Identificarea acidului oxalic în formă de oxalat de calciu.

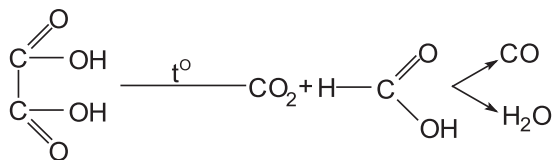
Oxalatul de calciu este sare albă insolubilă în apă și în acid acetic, dar se dizolvă în acizi minerali. Reacția de formare a oxalatului de calciu este utilizată în laboratoarele clinice pentru analiza urinei. Cristalele de oxalat de calciu au o formă bine determinată care amintește un plic poștal.



Experiență: 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 atenția la această particularitate caracteristică a oxalatului de calciu.

5. Reacția de descompunere a acidului oxalic.

Acidul oxalic cristalin $C_2H_2O_4 \times 2H_2O$, prin încălzire pierde apa de cristalizare, se decarboxilizează și trece în acid formic, care la rândul său se descompune în apă și oxid de carbon:

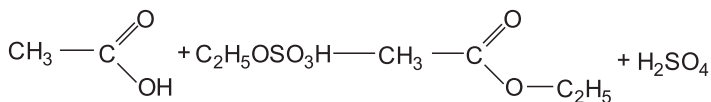
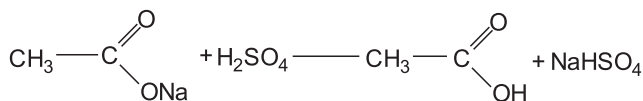


Reacția de descompunere a acidului oxalic este accelerată de acidul sulfuric concentrat care absoarbe apa de cristalizare.

Experiență: 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 precipitatul $BaCO_3$. Se înlătură eprubeta cu precipitatul format și continuând încălzirea se aprinde gazul care se degajă. Oxidul de carbon arde cu flacără albastră caracteristică.

6. Obținerea acetatului de etil

Acetatul de etil se obține prin esterificarea alcoolului etilic cu acidul acetic în prezența acidului sulfuric concentrat la încălzire. Reacția decurge mai efectiv când practic se folosește sarea de sodiu a acidului acetic. Au loc reacțiile:



Ca agenți de acilare se pot folosi și derivații acizilor carboxilici: anhidride sau cloranhidride.

Acetatul de etil este utilizat în calitate de solvent organic.

Reacția este specifică pentru alcool etilic și servește pentru identificarea lui (după mirosul caracteristic al esterului).

Experiență: Într-o eprubetă uscată se introduce puțin acetat de sodiu (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.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănanu. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 202-222.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.14. AMINE

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

Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Clasificarea și nomenclatura aminelor.
2. Bazicitatea conform teoriei Brensted-Louri.
3. Reagenții nucleofili.
4. Mecanismul substituției nucleofile.
5. Regulile de orientare în inelul benzenic.

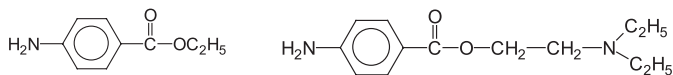
Conținutul lucrării:

1. *Seminar „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. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale aminelor.

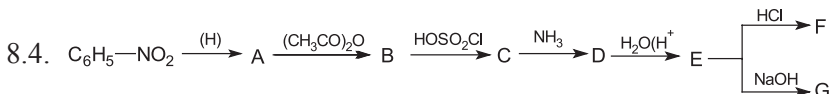
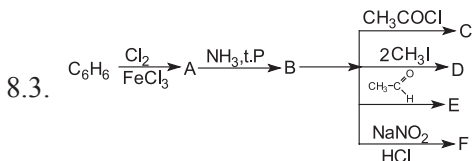
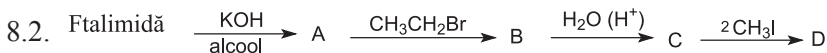
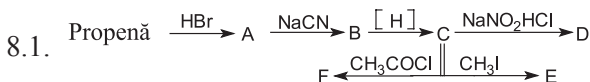
Tematica lucrului individual

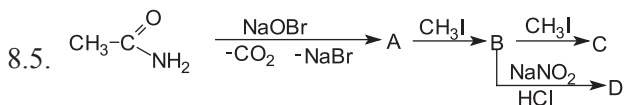
1. Comparați bazicitatea următoarelor amine: metilamină; *N*-etil-etamină; anilină; *N,N*-dimetilanelină; difenilamină; trifenilamină. Care

din remediile anestezice: anestezina sau novocaina este o bază mai puternică?



2. Scrieți reacțiile de alchilare (metilare) a etilaminei, acilare a anilinei *p*-dimetilaminoanilinei. Utilizarea reacției de acilare pentru separarea metilaminei, dimetilaminei și atriethylaminei.
3. Acțiunea acidului azotos asupra aminelor primare, secundare și terțiare. Scrieți reacțiile cu metilamina, anilina, *N,N*-dimetilamnilina, *N*-metilaminobenzenul, izopropilamina, trimetilamina?
4. Prezentați reacțiile care reflectă particularitățile reacțiilor de substituție electrofilă în anilină. Scrieți reacțiile de bromurare, sulfonare și nitrare a anilinei. Obținerea sulfanilamidei din anilină. Noțiuni de preparate sulfanilamidice.
5. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a preparatelor farmaceutice paracetamol și fenacetină pornind de la benzen și alte substanțe auxiliare.
6. 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, adrenalina clorhidrică. Numiți aceste combinații după nomenclatura substituțională IUPAC.
7. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a izomerilor *p*-nitroanilinei și a adrenalinei reeșind din benzen și reagenții necesari.
8. Efectuați transformările și numiți produsele:

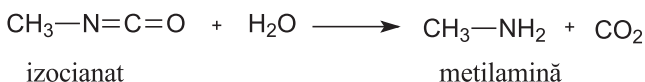
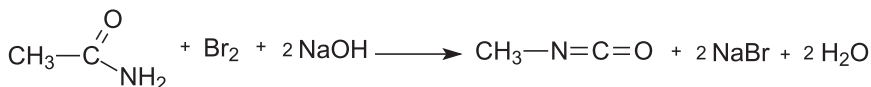




Lucrare de laborator

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

Amidele nesubstituite, la tratare cu brom în mediu bazic, se transformă în amine primare care au cu un atom de carbon mai puțin datorită reacției de degradare cu decarboxilare, care au loc:



Experință: Într-o 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 altă eprubetă B cu 1–2 ml de apă distilată. La fierberea amestecului în eprubeta A se obține metilamină, care se absoarbe cu apa în eprubeta B.

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

2. Reacția bazică a aminelor

Caracterul bazic al aminelor poate fi evidențiat prin determinarea pH-ului soluțiilor lor cu ajutorul indicatorilor.

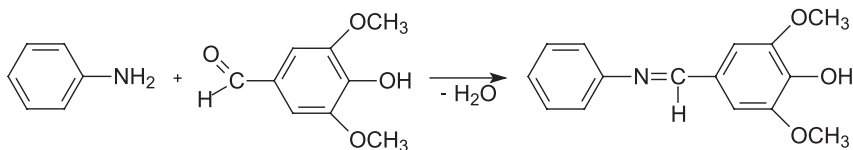
Aminele alifaticе sunt baze mai tari decât amoniacul datorită efectului inductiv pozitiv al radicalilor alchil care măresc densitatea electronică la azot și în acest fel cresc capacitatea de adiție a protonului.

Aminele aromatice sunt baze mai slabe decât amoniacul datorită faptului că disponibilitatea electronilor neparticipanți de la azot pentru adiția protonului este diminuată datorită conjugării cu nucleul aromatic.

Experință: Pe o fâșie de hârtie cu indicator universal se aplică o picătură soluție de metilamină și se observă colorarea hârtiei în albastru, ce indică mediu bazic. În mod analog se aplică o picătură soluție de anilină și se observă colorarea hârtiei în galben-verzui, ce indică mediu slab bazic.

3. Testul de lignină

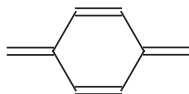
Testul de lignină se bazează pe interacțiunea aminelor aromatice primare cu aldehidele aromatice rezultate din hidroliza ligninei.



Experință: O picătură de soluție care conține clorhidrat de anilină se trece pe o bucățică de hârtie de ziar, care conține multă lignină. Imediat apare o pată galben-oranj. Pe hârtia de filtru, care nu conține lignină, colorarea nu are loc.

4. Oxidarea anilinei

Prin oxidare cu dicromat de potasiu în prezența acidului sulfuric sau cu hipocloriți aminele aromatice dau colorații caracteristice datorită formării produselor de oxidare cu structură chinoidică:



Experință: 2 picături soluție de clorhidrat de anilină se picură separat pe o lamă de sticlă. La una din ele adăugați 1 picătură soluție apoasă 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și 1 picătură soluție 10% de H_2SO_4 , iar la alta 1 picătură soluție saturată de apă de clor.

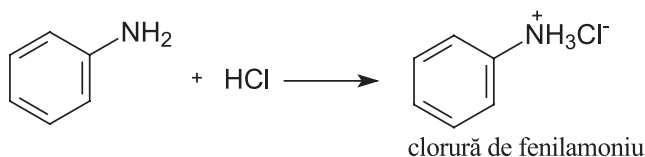
În urma obținerii produselor la oxidarea anilinei picăturile treptat se colorează: - cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în albastru-închis, trecând în culoare neagră. - cu CaOCl_2 în violet-închis, trecând în continuare în albastru-închis.

5. Solubilitatea anilinei și a sărurilor ei în apă.

Anilina este o amină aromatică, cu proprietăți bazice slab pronunțate și prezintă un lichid uleios, slab solubil în apă.

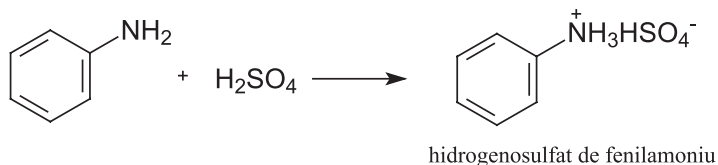
Experință: Introduceți într-o eprubetă o picătură de anilină $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Adăugați 3 picături de apă și agitați energic conținutul. Se obține o tulburare albă – emulsia anilinei în apă. Aceasta demonstrează că anilina este greu solubilă în apă. Adăugați încă 3 picături de apă – emulsia nu se dizolvă.

Jumătate din emulsia de anilină o treceți în altă eprubetă. Adăugați în prima eprubetă o picătură soluție HCl de 10 %. Soluția devine străvezie în rezultatul formării clorhidratului anilinei bine solubil în apă.



În cealaltă eprubetă adăugați o picătură soluție HCl de 10 %. La agitare cade un precipitat cristalin greu solubil în apă – sulfat de anilină.

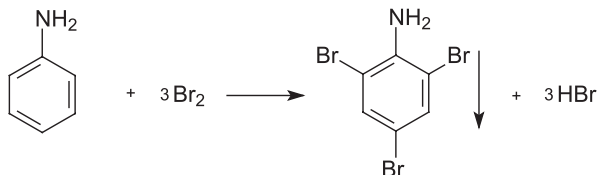
Încălziți eprubeta până la dizolvarea precipitatului. La răcire rapidă cad cristale în formă de ace. Din soluții mai diluate la cristalizare se formează cristale plate hexagonale.



5. Reacția de bromurare a anilinei

Aminele aromatice, datorită activării nucleului benzenic prin efectul donator de electroni al azotului aminic, reacționează cu bromul și formează derivați bromurați corespunzători. Reacția confirmă faptul că grupa aminică este legată direct de nucleul aromatic.

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

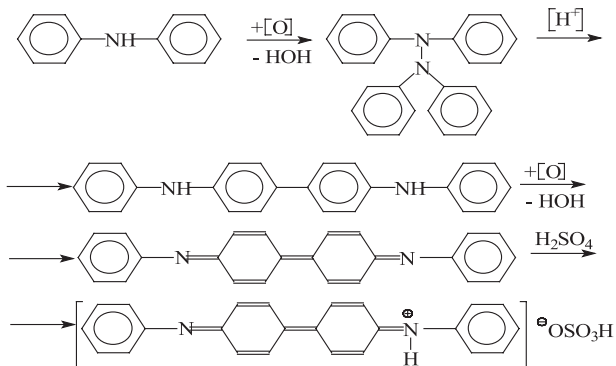


Reacția aceasta decurge cantitativ și se folosește în analiza farmaceutică.

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-



Această reacție e foarte sensibilă și se folosește în controlul sanitaro-chimic pentru identificarea nitraților.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănaru. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 223-234.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.15. DIAZO- ȘI AZOCOMBINAȚII LUCRARE DE TOTALIZARE nr. 3

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:**

1. Seminar „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.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Obținerea diazo- și azocompușilor.

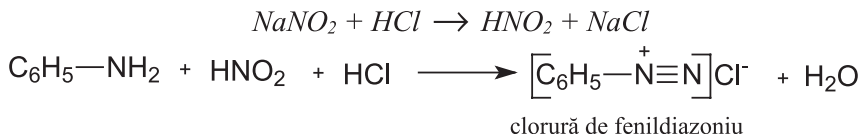
Tematica lucrului individual

1. Cu ajutorul căror reagenți se efectuează reacția de diazotare? Determinați, care din aminele prezentate participă la reacția de diazotare: N,N-dimetilaminobenzen, p-bromanilină, N-metil-fenilamină, o-aminobenzaldehidă. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
2. Lămurii structura cationului diazoniu. Reacții cu eliminare de azot: Scrieți reacțiile clorurii de fenildiazoniu cu apă, alcool, cianură de potasiu, iodură de potasiu, hidrogen sulfurat.
3. Dați definiția noțiunilor „diazocomponent”, „azocomponent”. Scrieți reacțiile de azocombinare a clorurii de fenildiazonil cu fenol și dimetilanilină. Din ce cauză azocombinarea cu fenoli are loc în mediu slab bazic, iar cu aminele – în mediu slab acid?
4. Scrieți reacțiile de azocombinare a clorurii de fenildiazoniu cu o-nitrofenol, acid o-aminobenzoic, N,N-dietilfenilamină. Numiți produsele.
5. Prezentați schema sintezei coloranților: metil-oranj (heliantină), roșu de congo, β -naftoloranj.
6. Dați definiția noțiunilor „cromofori”, „auxocromi” și scrieți structura celor mai importante grupe cromofore și auxocrome.
7. Propuneți reagenții pentru identificarea streptocidului în formă de azocolorant. Scrieți schema reacțiilor
8. Efectuați sinteza azocolorantului având la dispoziție azocomponentul acid benzensulfonic și diazocomponentul clorura de 1-naftil-diazoniu.

Lucrare de laborator

1. Diazotarea anilinei

Aminele aromatice primare se transformă sub acțiunea acidului azotos la rece ($0 - 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) în prezența acizilor tari, în săruri de diazoniu:



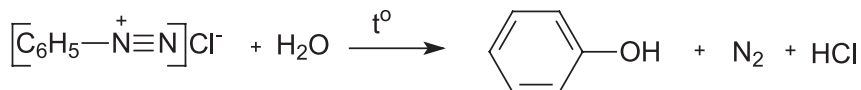
Sărurile de diazoniu prin încălzire se descompun cu formare de fenoli și cu degajare de azot liber. Sărurile de diazoniu pot fi identificate prin cuplare cu amine aromatice terțiare.

Experință: Într-un pahar chimic se dizolvă 1 ml de anilină, 7-8 ml de apă și 2,5 ml de acid clorhidric concentrat, răciți amestecul până la $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ în apă cu gheață și se adaugă treptat cu picătura prin agitare 1 ml soluție de nitrit de sodiu de 30 %. Urmăriți ca temperatura soluției să întrecă limitele de $5-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, pentru aceasta se recomandă de adăugat o bucățică de gheață în eprubetă.

După 3-4 minute, reacția pentru acidul azotos trebuie să fie pozitivă: treceți o picătură de soluție pe o hârtie de iodamidon și se observă colorarea acesteia în albastru ce demonstrează prezența excesului de HNO_2 . Dacă reacția e negativă adăugați încă câteva picături de NaNO_2 până la înalbăstrirea hârtiei de iodamidon și continuați răciți soluția sării de fenildiazoniu. Păstrați soluția pentru următoarele trei experiențe.

2. Descompunerea sării de fenildiazoniu.

Descompunerea sărurilor de difenildiazoniu la încălzirea soluției apoase cu formarea fenolilor și eliminarea azotului liber poate fi reprezentată în felul următor:



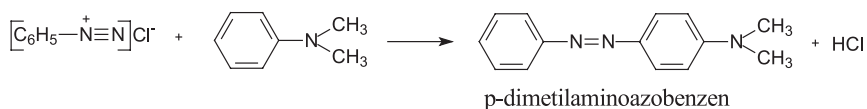
Experință: O parte din soluția sării de fenildiazoniu, obținută în experiența precedentă, se încălzește ușor la flacăra becului de gaz sau într-o baie de apă. Imediat se observă eliminarea intensă a unui gaz – azotul, care continuă să se elimine în continuare și fără încălzire.

La sfârșitul reacției eprubeta se ajustează cu un tub de evacuare a gazelor, capătul căruia se introduce într-o eprubetă uscată. Eprubeta cu amestecul reactant se încălzește la fierbere. Fenolul format se antrenează cu vaporii de apă și se condensează în eprubeta uscată.

Fenolul se poate identifica după mirosul caracteristic, dar mai bine prin metodă chimică. Pentru aceasta la picătura de apă cu fenol adăugați o picătură soluție de FeCl_3 de 2 % și se observă apariția culorii violetă, care demonstrează prezența fenolului.

3. Obținerea colorantului bazic p-dimetilaminoazobenzen

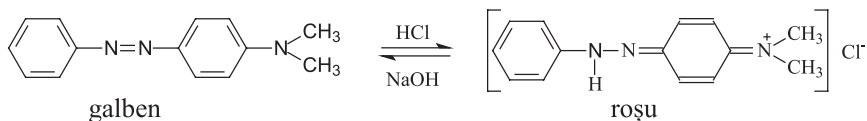
Obținerea azocolorantului are loc în urma reacției de azocombinare a sărurilor de diazoniu cu aminele aromatice sau cu fenolii. Pentru obținerea azocolorantului bazic clorura de fenildiazoniu reacționează cu N,N-dimetilanilina:



Experiență: Într-o eprubetă 1 picătură de dimetilamină $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ se amestecă cu 5-6 picături de apă la care se adaugă cu picătura acid clorhidric concentrat până la formarea unei soluții transparente. Conținutul se răcește sub getul de apă rece, se adaugă 1ml din soluția sării de fenildiazoniu și se agită energic. La adăugarea a 2-3 picături soluție de acetat de sodiu de 5% cade un precipitat galben-oranj a bazei azocolorantului – fenilazodimetilanilină sau p-dimetilaminoazobenzen. Emulsia formată se păstrează pentru experiența următoare.

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

Coloranții azoici, în funcție de mediul soluției, se pot colora de la galben până la roșu datorită apariției formei chinoide. De exemplu p-dimetilaminoazobenzenul în mediul neutru sau bazic este galben, iar în mediul acid este roșu:



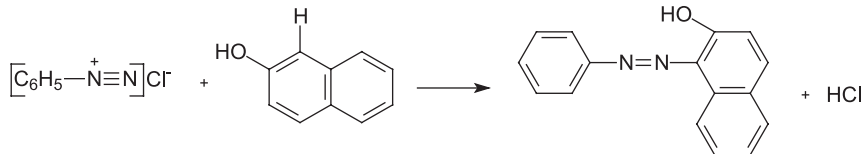
Experință: La o porțiune de emulsie de p-dimetilaminoazobenzen obținută în experiența precedentă adăugați 2–3 picături HCl de 10 %. Se obține sarea de culoare roșie-deschisă.

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 10 %. Culoarea roșie se schimbă în galbenă – culoarea bazei libere a p-dimetilaminoazobenzenului.

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.

5. Obținerea azocoloratului acid – sudan I.

Sărurile de arildiazoniu prin azocombinare cu fenolii (sau naftolii) formează azocoloranți acizi, datorită prezenței grupei hidroxil – fenolică. De exemplu prin azocombinarea clorurii de fenildiazoniu cu β-naftolul se formează azocolorantul α-fenilazo-β-naftol sau sudan I:



Experință: Introduceți într-o eprubetă câteva cristale de β-naftol și adăugați pentru dizolvare 2–3 picături de NaOH de 10%. O picătură de soluție obținută adăugați-o la soluția sării de fenildiazoniu. Imediat cade în formă de fulgi de culoare roșie colorantul acid α-fenilazo-β-naftol sau sudan I.

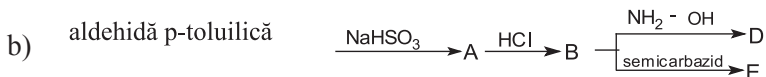
Sudan I este insolubil în apă, dar este bine solubil în grăsimi și în solvenți organici (alcool, acetonă, benzen). Identificarea grăsimilor prin colorare cu sudan I se folosește în histologie și anatomia patologică, în laboratorul clinic.

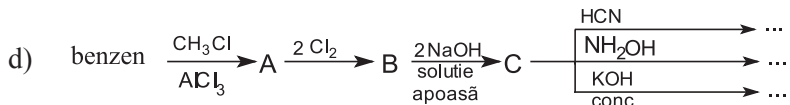
BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 234-240.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

Sarcini de evaluare la lucrarea de totalizare nr.3: Compușii carbonilici și carboxilici, amine și diazocombinații

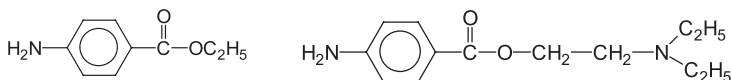
- Factorii care influențează reactivitatea grupei carbonil. Comparați capacitatea reactivă a următoarelor combinații carbonilice: aldehidă tribromacetică, formaldehidă, benzaldehidă, dimetilcetonă, aldehidă acetică.
- Scrieți mecanismele reacțiilor de adiție nucleofilă la acetaldehidă și benzaldehidă a substanțelor: HCN, CH₃OH(H⁺), 2CH₃OH(H⁺), NaHSO₃; la acetonă și metilfenilcetonă-HCN, NaHSO₃.
- Scrieți mecanismele reacțiilor de ediție –eliminare: interacțiunea aldehidei acetice cu amoniac; formarea hidrazonei acetonei, fenilhidrazonei aldehidei propionice, semicarbazonei formaldehidei, oximei benzaldehidei.
- Descrieți mecanismul reacției de dismutație (Kanižarro). Pentru care aldehide este caracteristică această reacție?
- Ce aldehidă-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 aldehidele acetică și benzoică.
- Scrieți reacția intramoleculară pentru 5-hidroxi-pentanal în mediu acid. După ce mecanism decurge această reacție?
- Interacțiunea compușilor carbonilici cu reactivii Grignard: Scrieți reacțiile de interacțiune a bromurii de etilmagneziu cu formaldehida, cu propanalul, cu metiletilcetonă și numiți produsele obținute.
- Folosind cunostințele capacității reactive a oxocombinațiilor, îndepliniți schemele următoarelor transformări și numiți produsele reacțiilor:



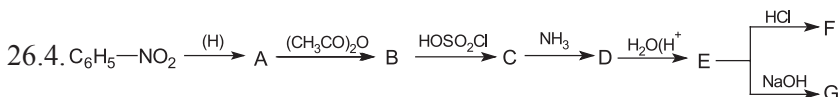
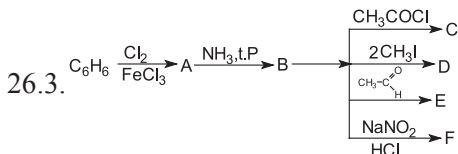
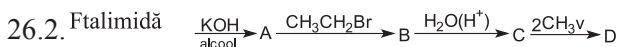
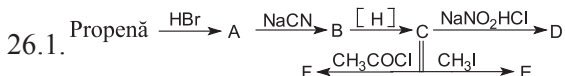


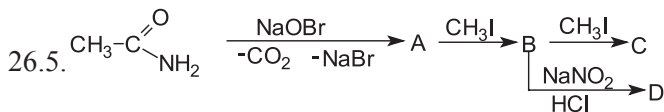
9. Caracterizați reactivitatea chimică a acizilor carboxilici. Indicați centrele de reactivitate.
10. Esterii. Scrieți schema reacției de esterificare și descrieți mecanismul ei luând ca exemplu esterul etilic al acidului acetic și esterul metilic al acidului benzoic.
11. Hidroliza esterilor. Scrieți reacțiile și mecanismele de hidroliză (în mediu acid și mediu bazic) a etilacetatului și metilbenzoatului.
12. Scrieți reacțiile și descrieți mecanismul reacției de substituție nucleofilă (S_N) pentru a obține derivații funcționali ai acizilor propionic și benzoic: amidă, hidrazidă, cloranhidridă, anhidridă.
13. Prezentați patru metode de obținere a amidei propionice. Scrieți schemele reacțiilor de hidroliză a amidelor acizilor etanoic, p-metilbenzoic în prezența catalizatorului acid și bazic. Descrieți mecanismele reacțiilor.
14. Scrieți schema reacției de halogenare a acidului butanoic, care afirmă mobilitatea atomului de hidrogen din poziția α . Asupra produsului obținut acționați cu soluție apoasă și alcoolică de bază. Descrieți mecanismele acestor reacții.
15. Proprietățile acizilor dicarboxilici în funcție de poziția reciprocă a grupelor carboxil în moleculă.
16. Condensări de esteri. Scrieți reacția și mecanismul reacției Claisen.
17. Îndepliniți schemele următoarelor transformări și numiți produsele:
 - 17.1. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{t}^\circ]{\text{Cl}_2}$ A $\xrightarrow{\text{KCN}}$ B $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ C $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ D
 - 17.2. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Br}_2}$ A $\xrightarrow{\text{Mg}}$ B $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ C $\xrightarrow{\text{HCl}}$ D $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ E $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ F
 - 17.3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow[\text{t}^\circ]{\text{Br}_2}$ A $\xrightarrow[\text{alcool}]{\text{KOH}}$ B $\xrightarrow{\text{HBr}}$ C $\xrightarrow{\text{KCN}}$ D $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ E $\xrightarrow{\text{t}^\circ}$ F
 - 17.4. $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{- C}_2\text{H}_5\text{OH}]{+\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$ A $\xrightarrow{+\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5}$ B $\xrightarrow{\text{HOH}; \text{H}^\oplus}$ C
 - 17.5. $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{Br}_2}$ A $\xrightarrow[\text{alcool}]{\text{KOH}}$ B $\xrightarrow{\text{HBr}}$ C $\xrightarrow{\text{KCN}}$ D $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+)}$ E $\xrightarrow{\text{t}^\circ}$ F
18. Scrieți ecuațiile reacțiilor pentru a obține acidul succinic din 1,2-dibrometan prin metode cunoscute.

19. Sinteze organice cu esterul malohic. Prezentați schema reacțiilor de obținere a acidului pentanoic, adipic și 2-metil-3-fenilpropanoic din esterul malonic, etc.
20. Comparați bazicitatea următoarelor amine: metilamină; *N*-etil-eta-mină; anilină; *N,N*-dimetilamină; difenilamină; trifenilamină. Care din remediile anestezice: anestezina sau novocaina este o bază mai puternică?



21. Scrieți reacțiile de alchilare (metilare) a etilaminei, acilare a anilinei *p*-dimetilaminoanilinei. Utilizarea reacției de acilare pentru separarea metilaminei, dimetilaminei și arietilaminei.
22. Acțiunea acidului azotos asupra aminelor primare, secundare și terțiare. Scrieți reacțiile cu metilamina, anilina, *N,N*-dimetilamină, *N*-metilaminobenzenul, izopropilamina, trimetilamina?
23. Prezentați reacțiile care reflectă particularitățile reacțiilor de substituție electrofilă în anilină. Scrieți reacțiile de bromurare, sulfonare și nitrare a anilinei. Obținerea sulfanilamidei din anilină.
24. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a preparatelor farmaceutice paracetamol și fenacetină pornind de la benzen și alte substanțe auxiliare.
25. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a izomerilor *p*-nitroanilinei și a adrenalinei reieșind din benzen și reagenții necesari.
26. Efectuați transformările și numiți produsele:





27. Cu ajutorul căror reagenți se efectuează reacția de diazotare? Determinați, care din aminele prezentate participă la reacția de diazotare: N,N-dimetilaminobenzen, p-bromanilină, N-metil-fenilamină, o-aminobenzaldehidă. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
28. Lămuriți structura cationului diazoniu. Scrieți reacțiile clorurii de fenildiazoniu cu apă, alcool, cianură de potasiu, iodură de potasiu, hidrogen sulfurat.
29. Scrieți mecanismele reacțiilor de azocombinare a clorurii de fenildiazoniu cu o-nitrofenol, acid o-aminobenzoic, N,N-dietilfenilamină.
30. Dați definiția noțiunilor „cromofori” și „auxocromi” și scrieți structura celor mai importante grupe cromofore și auxocrome. Prezentați schema sintezei coloranților: metil-oranj (heliantină), roșu de congo, β-naftoloranj.
31. Propuneți reagenții pentru identificarea streptocidului în formă de azocolorant. Scrieți schema reacțiilor
32. Efectuați sinteza azocolorantului având la dispoziție azocomponentul acid benzensulfonic și diazocomponentul clorura de 1-naftildiazoniu.

TESTE

(cu un singur răspuns corect)

1. După care mecanism decurge reacția dintre formaldehidă și 2,4-dinitrofenilhidrazină.
A. S_E; B. S_N; C. A_N; D. A_E; E. E 2.
2. După care mecanism decurge reacția dintre acetaldehidă și alcoolul etilic: A. A_E; B. A_N; C. S_E; D. S_N; E. E₁.
3. Care dintre aldehidele prezentate mai jos formează cel mai stabil hidrat în reacția cu apă :
A. Formaldehida; B. acetaldehida; C. benzaldehida;
D. cloracetaldehida; E. tricloracetaldehida.
4. Care dintre substanțele de mai jos poartă denumirea sistematică de propanonă:
A. formaldehida; B. Acetaldehida; C. Acetona;
D. acetilacetona; E. Diacetilacetona.

5. Reacția de condensare aldolică a acetaldehidei decurge după mecanismul:
A. S_E ; B. S_N ; C. A_E ; D. A_N ; E. S_N1 .
6. Dintre combinațiile carbonilice prezentate mai jos cea mai activă în reacțiile de adiție nucleofilă este:
A. acetaldehida; B. formaldehida; C. acetona;
D. benzaldehida; E. acetofenona.
7. După care mecanism decurge reacția dintre acetaldehidă și etilamină?
A. S_N ; B. A_N ; C. S_E ; D. A_E ; E. S_N1 .
8. Care este denumirea după nomenclatura sistematică a produsului de condensare aldolică a acetaldehidei:
A. aldehydă propionică; B. 2-hidroxiubutanal; C. 3-hidroxiubutanal;
D. 4-hidroxiubutanal; E. 3-hidroxiubutanal.
9. Indicați, care este produsul de bromurare a anilinei utilizată la dozarea anilinei.
A. dibromanilina; B. p-bromanilina; C. o-bromanilina;
D. 2,4,6-tribromanilina; E. 2,4,6-tribromanilida.
10. Ce substanță se obține la interacțiunea aldehydei propionice cu anilina:
A. o amină; B. o imină; C. un alcool;
D. un acid carboxilic; E. o cetonă.
11. Indicați, ce substanță se obține la interacțiunea acetaldehidei cu un mol de alcool metilic:
A. o cetonă; B. Un ester; C. Un acetal;
D. un semiacetal; E. Un alcool.
12. Ce substanță se obține la reducerea metiletiletonei cu $LiAlH_4$?
A. un acid carboxilic; B. O aldehydă; C. Un alcool;
D. o amină; E. O cetonă.
13. După care mecanism decurge reacția dintre benzaldehidă și anilină ?
A. S_N ; B. A_N ; C. A_E ; D. E_1 ; E. S_E .
14. Care dintre substanțele prezentate mai jos este cea mai activă în reacția cu alcoolul etilic?
A. C_6H_5-CHO ; B. CH_3-CHO ; C. $H-COH$;
D. $CH_3-CO-CH_3$; E. $CH_3-CO-C_2H_5$.
15. Reacția dintre aldehyda butirică și acetaldehidă decurge după mecanismul:
A. A_N ; B. S_N ; C. A_E ; D. S_N1 ; E. S_E .

16. Care dintre derivații funcționali ai acizilor carboxilici este cel mai activ în reacțiile de substituție nucleofilă:
 A. anhidridele; B. Cloranhidridele; C. Acizii carboxilici;
 D. esterii; E. Amidele.
17. La încălzirea fără catalizator a carui acid dicarboxilic saturat se obține acid acetic și oxid de carbon(IV)
 A. oxalic; B. malonic; C. succinic; D. glutaric; E. adipic.
18. Reacția de formare și hidroliză a acetamidei decurge după mecanismul:
 A. S_E ; B. S_N ; C. A_N ; D. E_1 ; E. A_E .
19. Care dintre acizii prezentați poartă denumirea de acid valerianic:
 A. C_2H_5COOH ; B. C_3H_7COOH ; C. C_4H_9COOH ;
 D. $C_5H_{11}COOH$; E. C_6H_5COOH .
20. Produsul reacției dintre acidul propionic și clorura de tionil este:
 A. acid monoclorpropionic;
 B. acid diclorpropionic
 C. cloranhidrida acidului propionic ;
 D. cloranhidrida acidului monoclorpropionic ;
 E. cloranhidrida acidului diclorpropionic.
21. Care din acizii prezentați poartă denumirea trivială de acid malic:
 A. butandioic; B. Pentandioic; C. 2,3-dihidroxi-butandioic;
 D. 2-hidroxi-butandioic; E. 3-hidroxi-butandioic.
22. La interacțiunea anhidridei acetice cu dietilamina se obține:
 A. acetamidă ; B. N,N-dietilacetamidă; C. N,N-dietilpropionamidă;
 D. N,N-dietilamină; E. N,N-dietiletanolamină.
23. Ce se obține la interacțiunea cloranhidridei a unui acid carboxilic cu o sare a aceluiași acid carboxilic:
 A. o amidă; B. O anhidridă; C. Un ester;
 D. un acid carboxilic; E. Un hidroxiacid.
24. Reacția de hidroliză a butiratului de metil decurge după mecanismul:
 A. E_1 ; B. S_E ; C. S_N ; D. A_E ; E. A_N .
25. Din ce substanțe se obțin anhidridele la interacțiunea cu cloranhidride:
 A. din esterii; B. Din amide; C. Din acizi carboxilici;
 D. din sărurile acizilor carboxilici; E. Din aldehide și cetone.
26. Ce acid intră în componența novocainei:
 A. benzoic; B. O-hidroxi-benzoic; C. P-hidroxi-benzoic;
 D. p-aminobenzoic; E. O-aminobenzoic.

27. Reacția de hidroliză bazică a amidei propionice decurge după mecanismul:
 A. A_N ; B. S_N ; C. A_E ; D. S_E ; E. S_N1 .
28. Ce substanță se obține la încălzire fără catalizator a acidului glutaric:
 A. o hidrocarbură; B. O aldehydă; C. O anhidridă;
 D. un acid monocarbixilic; E. O cetonă.
29. Reacția de hidroliză acidă a benzamidei decurge după mecanismul ?
 A. A_E ; B. S_N ; C. S_E ; D. A_N ; E. E_2 .
30. Ce se obține la condensarea de tip aldolic a acetatului de etil în mediul alcoolic în prezența etoxidului de sodiu:
 A. ester acetilacetic; B. Ester acetat de etil; C. Acid β -cetobutiric;
 D. acid butanoic; E. Acid acetilacetic.

(cu răspuns multiplu)

1. Ce substanțe se obțin la hidroliza acidă a propionatului de etil și după care mecanism decurge reacția?
 A. etanal
 B. etanol
 C. acid propionic
 D. substituție electrofilă
 E. substituție nucleofilă
2. Interacțiunea acetaldehidei cu etilamină este o reacție de:
 A. substituție
 B. eliminare
 C. adiție electrofilă
 D. adiție nucleofilă
 E. adiție eliminare
3. Ce produs se obține în reacția de acilare a metanolului cu acidul propionic și după care mecanism decurge reacția?
 A. metanal
 B. metilacetat
 C. metilpropionat
 D. substituție nucleofilică
 E. adiție nucleofilă
4. Numiți produsele obținute în reacțiile γ -butirolactonei cu următorii reagenți: a) H_2O (H^+) b) $NaOH$ (H_2O)
 A. acid-2-hidroxibutanoic

- B. acid-3-hidroxi-butanoic
 - C. acid-4-hidroxi-butanoic
 - D. 3-hidroxi-butirat de sodiu
 - E. 4-hidroxi-butirat de sodiu
5. Ce substanțe se obțin la hidroliza acidă a acetamidei?
- A. acid aminopropionic
 - B. acid etanoic
 - C. acid hidroxiacetic
 - D. amoniac
 - E. cation de amoniu
6. Ce substanțe se obțin și după care mecanism decurge reacția dintre aldehida propionică și alcoolul metilic
- A. 2-metilpropanal
 - B. 1-metoxi-1-propanol
 - C. 1,1-dimetoxipropan
 - D. adădire nucleofilă
 - E. substituție nucleofilă
7. După care mecanism decurge hidroliza acidă a 1,1-dietoxipropanului și ce substanțe se obțin?
- A. adădire electrofilă
 - B. adădire nucleofilă
 - C. acetaldehidă
 - D. aldehidă propionică
 - E. etanol
8. La hidroliza acidă a novocainei se obține:
- A. acid p-hidroxi-benzoic
 - B. acid p-aminobenzoic
 - C. acid o-aminobenzoic
 - D. N,N-dietilaminoetanol
 - E. N,N-dimetilaminoetanol
9. Ce se obține și după care mecanism decurge hidroliza acidă 1-metoxietanolului?
- A. substituție nucleofilă
 - B. adădire nucleofilă
 - C. etanol
 - D. metanol
 - E. acetaldehidă

10. După care mecanism decurge reacția dintre acidul benzoic și alcoolul propilic și ce produs se obține?
- A. adiție nucleofilă
 - B. substituție nucleofilă
 - C. benzoat de propil
 - D. propil benzoat
 - E. benzamidă
11. Care substanțe se obțin la interacțiunea alchidelor cu aminele primare, hidroxilamină și cu hidrazină?
- A. baze Schiff
 - B. imină
 - C. oximă
 - D. hidrazonă
 - E. hidrazină
12. Ce se obține la interacțiunea acidului acrilic cu următoarele substanțe a) HBr b) SOCl_2 c) Br_2
- A. cloranhidridă acidului propanoic
 - B. acid-2-brompropanoic
 - C. acid-3-brompropanoic
 - D. acid-2,3-dibrompropanoic
 - E. cloranhidrida acidului propenoic
13. Produsele obținute la interacțiunea acetonei și aldehidei propionice cu alcoolul propilic sunt:
- A. 1-propoxi-1-propanol
 - B. 2-propoxi-2-propanol
 - C. 1,2-dipropoxipropan
 - D. 1,1-dipropoxipropan
 - E. 2,2-dipropoxipropan
14. Salicilatul de metil (esterul metilic a acidului 2-hidroxi-benzoic) la hidroliza bazică se transformă în:
- A. acid salicilic
 - B. acid 2-hidroxi-benzoic
 - C. salicilat de sodiu
 - D. metanol
 - E. alcool etilic
15. Ce substanțe se obțin la hidroliza acidă a acidului 2,2-dietoxi-etanoic?
- A. acetaldehidă

- B. acid acetic
 - C. acid glioxilic
 - D. acid 2-oxopropanoic
 - E. alcool etilic
16. Ce se obține la încălzire fără catalizator a acizilor oxalic, malonic?
- A. acid butiric
 - B. acid formic
 - C. acid propionic
 - D. acid acetic
 - E. acid valerianic
17. Ce produse se obțin la oxidarea în condiții blânde a etantiolului și cisteinei:
- A. sulfura de etil
 - B. disulfura de etil
 - C. metionină
 - D. cistină
 - E. disulfură de cisteină
18. După care mecanism decurge reacția dintre anilină și anhidrida acetică și ce se obține?
- A. substituție electrofilă
 - B. substituție nucleofilă
 - C. adiție nucleofilă
 - D. acetamidă
 - E. acetanilidă
19. Ce substanțe se obțin și după care mecanism decurg reacțiile de condensare aldolica a aldehydelor?
- A. dialdehide
 - B. aldoli
 - C. β -hidroxialdehide
 - D. adiție electrofilă
 - E. adiție nucleofilă
20. La încălzirea soluției de benzamidă în mediul alcalin se obține:
- A. acid benzoic
 - B. sarea acidului benzoic
 - C. amida acidului benzoic
 - D. amoniac
 - E. sare de amoniu

21. Ce se obține la interacțiunea pe etape a acetaldehidei cu două molecule de etanol?
- A. acetal
 - B. butanal
 - C. semiacetal
 - D. 1-etoxi-1-etanol
 - E. 1,1-dietoxietan
22. Ce produse se obțin la hidroliza acidă a acetamidei și după care mecanism decurge reacția?
- A. acetat de amoniu
 - B. acid acetic
 - C. cation de amoniu
 - D. substituție nucleofilă
 - E. substituție electrofilă
23. Din care substanțe inițiale se obține iodoformul?
- A. metanol
 - B. etanol
 - C. propanol
 - D. propanonă
 - E. butanonă
24. Din care substanțe se obțin amidele acizilor carboxilici?
- A. din esteri
 - B. din anhidride
 - C. din acizi carboxilici
 - D. din cloranhidride
 - E. din eteri
25. Care sunt produsele reacției de hidroliză acidă a acetalului dimetoxipropanului?
- A. propanol
 - B. propanal
 - C. metanol
 - D. metanal
 - E. etanol
26. Ce denimire are produsul de interacțiune a 2,4-dinitrofenilhidrazinei cu aldehidele și după care mecanism decurge această reacție?
- A. 2,4-dinitrofenilcetoza
 - B. 2,4-dinitrofeniloximă
 - C. 2,4-dinitrofenilhidrazonă

- D. adiție electrofilă
E. adiție nucleofilă
27. Numiți substanțele din care se obține $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONH}_2$
- A. acid butiric
B. acid izobutiric
C. acid butenoic
D. amoniac
E. metilamina
28. La condensarea aldolică a aldehidei propionice se obține
- A. 3-hidroxipentanal
B. 2-metil-3-hidroxipentanal
C. 3-metil-2-hidroxipentanal
D. aldehida β -metil- α -hidroxivalerianică
E. aldehida β -hidroxi- α -metilvalerianică
29. Indicați acizii carboxilici din care se obțin substanțele:
- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$; b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$;
c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$
- A. acid valerianic
B. acid butiric
C. acid propionic
D. acid acetic
E. acid malonic
30. După care mecanism decurge reacția de hidroliză a 1,1-dietoxietanolului și ce substanțe se obțin?
- A. adiție nucleofilă
B. adiție electrofilă
C. etanol
D. etanal
E. etandiol
31. Din care substanțe se obține fenacetina $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCOCH}_3$
- A. din eterul etilic a p-aminofenolului
B. din o-aminofenol
C. din m-aminofenol
D. din anhidridă acetică
E. din anhidridă butirică
32. Numiți substanțele ce se obțin la hidroliza acidă a butiratului de etil:
- A. acid acetic
B. alcool butiric

- C. alcool etilic
 D. acid butiric
 E. acid propionic
33. Care produse se obțin la reducerea cu LiAlH_4 a aldehidei propionice și metiletilcetonei?
 A. 1-propanol
 B. 2-propanol
 C. 1-butanol
 D. 2-butanol
 E. 3-butanol
34. Ce produse se obțin la oxidarea metiletilcetonei:
 A. acid formic
 B. acid acetic
 C. acid propionic
 D. acid butiric
 E. acid valerianic
35. Care sunt denumirile produselor reacțiilor: a) $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$; b) $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow$; c) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow$?
 A. dimetilacetamidă
 B. N,N-dimetilpropionamidă
 C. clorură de acetyl
 D. acetat de propil
 E. propionat de etil

III.16. 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, hidroxil, carbonil și carboxil).

4. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.
5. Mecanismele reacțiilor de adiție și substituție nucleofilă și de substituție electrofilă.

Conținutul lucrării:

1. *Seminar: „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 α -, β -, γ -hidroxiacizilor.
 - 1.3. Acizi aldehidici și cetonici. Principalii metaboliți. Tautomeria ceto-enolică.
 - 1.4. Aminoacizi. Particularitățile α -, β -, γ -aminoacizilor.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale acizilor heterofuncționali.

Tematica lucrului individual

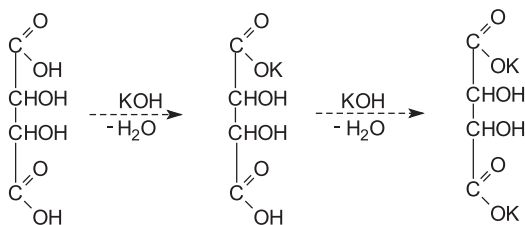
1. Scrieți formulele de structură ale tuturor izomerilor hidroxi-, oxo- și aminoacizilor ce conțin cinci atomi de carbon și dați denumirea lor.
2. Prezentați metodele principale de obținere a hidroxi-, oxo- și aminoacizilor.
3. Scrieți reacțiile chimice ale grupelor carboxi-, hidroxi-, oxo- și amino- din acizii heterofuncționali.
4. Demonstrați prin reacții chimice corespunzătoare proprietățile bifuncționale ale acizilor α -, β -, γ -aminobutirici. Pentru fiecare din acești acizi scrieți reacția specifică, care decurge la încălzire.
5. Demonstrați prin reacții chimice corespunzătoare proprietățile bifuncționale ale acizilor α -, β -, γ -hidroxibutirici. Pentru fiecare din acești acizi scrieți reacția specifică, care decurge la încălzire.
6. Hidroliza lactonelor și lactamelor. Scrieți reacțiile de hidroliză în mediu acid a γ -valerolactamei, γ -valerolactonei etc.
7. Ce produse se obțin la încălzirea acizilor citric și salicilic cu acid sulfuric concentrat?
8. Scrieți reacția și descrieți mecanismul condensării de esteri Claisen. Scrieți reacțiile esterului acetilacetic cu HCN, NaHSO₃, CH₃COCl, Br₂.

9. Caracterizați următorii metaboliți principali: acidul piruvic, acidul acetilacetic, acidul oxalilacetic, acidul γ -cetoglutaric.
10. Descrieți mecanismul reacției de decarboxilare a acidului acetilacetic.
11. Din acetilenă sintetizați esterul acetilacetic. Care este cauza tautomeriei ceto-enolice? Explicați capacitatea reactivă dualistă a esterului acetilacetic, acidului oxalilacetic. Scrieți pentru aceste combinații formele tautomere și dovediți existența lor cu ajutorul reacțiilor chimice:
12. Scindarea acidă și scindarea cetonică a esterului acetilacetic. Sinteze organice în baza esterului acetilacetic: obțineți pentanonă-2, acid valerianic, acid adipic etc.

Lucrare de laborator:

1. Demonstrarea prezenței a două grupe carboxil în acidul tartric.

Acidul tartric formează două tipuri de săruri – acide și neutre. Tartratul acid de potasiu, este insolubil în apă, iar tartratul neutru este solubil. Aceasta demonstrează prezența celor două grupe carboxil în molecula acidului tartric.



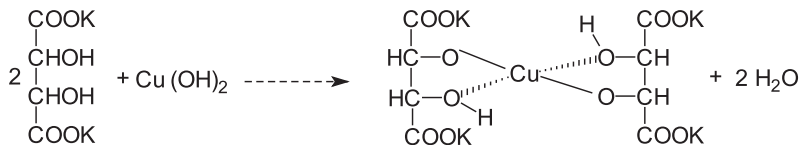
Experiență: Într-o eprubetă luați 2 picături soluție de acid tartric 15% și 2 picături soluție 5% de hidroxid de potasiu. Amestecul se agită energic și se observă apariția unui precipitat cristalin. Apoi adăugați în eprubetă încă 4-5 picături soluție de hidroxid de potasiu. Precipitatul se dizolvă, ce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

Soluția se păstrează pentru experiența următoare.

2. Demonstrarea prezenței grupelor hidroxil în acidul tartric.

Tartratul de potasiu sau de sodiu dizolvă precipitatul de hidroxid de cupru formând o combinație complexă solubilă în apă, iar soluția se colo-

rează în albastru-violet ce este caracteristic pentru polialcoolii. Soluția obținută nu se descompune la încălzire, nu elimină precipitatul negru de oxid de cupru cum se observă în cazul hidroxidului de cupru (II), și sub numele de reactivul Fehling se utilizează pentru identificarea glucozei. Schema reacției este următoarea:

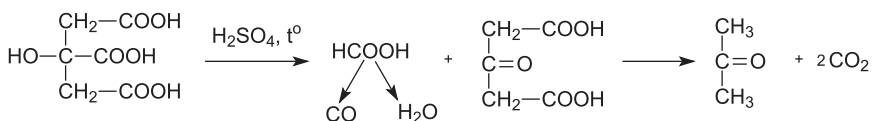


Combinăție complexă (tratatul de cupru)

Experiență: În două eprubete luați câte 2 picături soluție 2 % de sulfat de cupru (II) și hidroxid de sodiu 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).

3. Descompunerea acidului citric.

Descompunerea acidului citric la încălzire în prezența acidului sulfuric concentrat se produce după tipul descompunerii acizilor α -hidroxicarbonilici, formând acid formic și acid acetondicarboxilic. În rezultatul transformărilor ulterioare se obțin produsele finale de descompunere: apă, oxizi de carbon (II) și (IV), acetonă. Schema reacției este următoare:



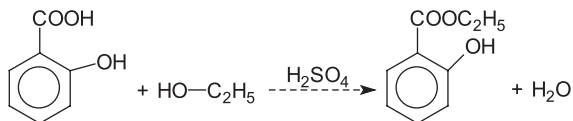
Produsele de descompunere se identifică prin reacții cunoscute.

Experiență: Într-o eprubetă uscată adoptată cu un tub de evacuare a gazelor se încălzește o lopățiță de 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 potasiu 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.

4. Reacția de esterificare a acidului salicilic.

Acidul salicilic cu alcoolul etilic în prezența acidului sulfuric concentrat formează esterul etilic (etilsalicilat) cu miros caracteristic:



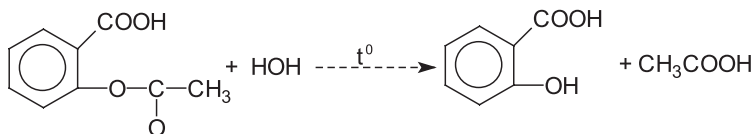
Etilsalicilatul este utilizat în medicină împreună cu alte uleiuri pentru aplicații antireumatice.

Experiență. Într-o eprubetă uscată se iau 0,3 g acid salicilic la care se adaugă 4-5 picături de etanol și 2 picături acid sulfuric concentrat. Eprubeta se încălzește cu atenție agitând conținutul. Peste 2-3 min. Apare o picătură de lichid uleios cu miros caracteristic de etilsalicilat.

5. Hidroliza aspirinei.

Aspirina reprezintă un ester al acidului acetic și acidului salicilic, în care legătura esterică este formată cu participarea hidroxilului fenolic, iar grupa carboxil rămâne liberă. De aici rezultă și denumirea rațională a aspirinei – acid acetilsalicilic.

Hidroliza aspirinei decurge foarte ușor, chiar fără adăugarea de acizi sau baze.



Formarea acidului salicilic liber se poate identifica prin reacția lui caracteristică cu clorură de fier (III).

Aspirina nu dă reacția de culoare cu clorura de fier (III) deoarece hidroxilul fenolic din moleculă este acetilat.

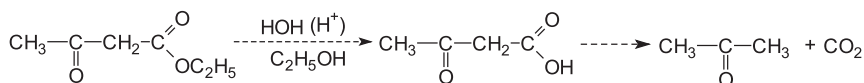
Experiență. Într-o eprubetă se dizolvă câteva cristale de aspirină în 1-2 ml de apă. Se împarte soluția în două părți și una din ele se fierbe 1-2 minute, apoi se răcește. Introduceți în fiecare eprubetă câteva picături

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.

6. Scindarea cetonică a esterului acetilacetic.

Prin încălzirea esterului acetilacetic cu acizi sau cu baze diluate în primul rând are loc hidroliza grupării esterice. Se formează acidul acetilacetic, care fiind un acid β -cetonic decarbolizează imediat și se formează acetona:



Acetona se identifică prin transformare în iodoform, iar CO_2 – cu hidroxidul de bariu.

Experiență. Într-o eprubetă uscată asoptată cu un tub de evacuare a gazelor luați 1ml ester acetilacetic și 1ml 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.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 241-260.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.17. α -AMINOACIZII PROTEINIGENI. PEPTIDE ȘI PROTEINE

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre structura și capacitatea reactivă a α -aminoacizilor, condiționată de componența lor heterofuncțională; acumularea cunoștințelor despre principiile organizării structurale și metodelor de analiză ale peptidelor și proteinelor; acumularea deprinderilor practice de efectuare a reacțiilor calitative la aminoacizi și proteine;

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.

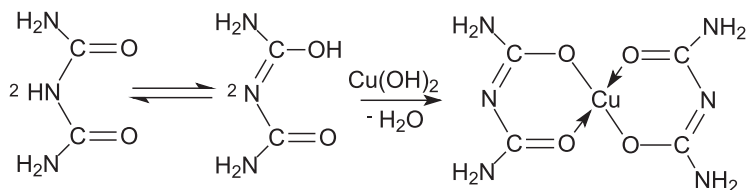
Conținutul lucrării:

1. *Seminar: „Structura și proprietățile chimice ale α -aminoacizilor și peptidelor”*
 - 1.1. α -Aminoacizii proteinogeni (componenti ai proteinelor). Structura, clasificarea și nomenclatura lor. Proprietățile acido-bazice, structura bipolară, punctul izoelectric.
 - 1.2. Proprietățile chimice ale α -aminoacizilor; reacții de esterificare, alchilare, acilare, dezaminare, condensare, formarea sărurilor complexe și a feniltioghidantoinelor. Importanța acestor reacții în analiza α -aminoacizilor.
 - 1.3. Reacțiile aminoacizilor cu importanță biologică; reacții de transaminare, de dezaminare oxidativă, de decarboxilare și de hidroxilare. Rolul coenzimelor (piridoxalfosfat, NAD^+ , 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.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale aminoacizilor.

Tematica lucrului individual

1. Structura, clasificarea și nomenclatura α -aminoacizilor proteinogeni (componenti ai proteinelor).
2. Scrieți formulele de proiecție ale enantiomerilor următorilor aminoacizi: Ile, Tre, Glu, His. Care din acești aminoacizi sunt indispensabili?

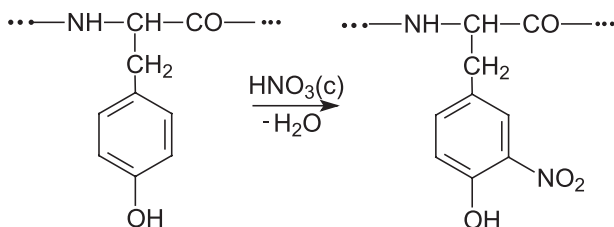
3. Prezentați schema echilibrului ionic în soluția de lizină, leucină, acid asparagic în dependență de pH mediului (acid – bazic). În care domeniu al pH-lui se află punctul izoelectric al lor. Scrieți structura bipolară.
4. Prezentați reacțiile α -aminoacizilor cu alcoolul etilic în mediul acid, cu acidul azotos (dezaminare), cu formaldehida. Ce importanță practică au aceste reacții.
5. Prezentați formulele de structură ale hidroxi- α -aminoacizilor și a produselor de interacțiune a acestor acizi cu acidul azotos. Dați denumirile sistematice substantelor inițiale și finale.
6. Ce substanțe se obțin la interacțiunea α -aminoacizilor aromatici 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.
7. Scrieți formulele de structură ale α -aminoacizilor heterociclici și schema reacțiilor triptofanului cu acidul azotos și cu formaldehida.
8. Prezentați schema reacției dintre α -aminoacizi și fenilizotiocianură. Numiți produsul final și indicați importanța practică a acestor reacții.
9. Scrieți reacțiile de alchilare și acilare a α -aminoacizilor cu clorura de metil și respectiv cu clorura de acetyl. Numiți produșii reacțiilor.
10. Ce produși se obțin la decarboxilarea aminoacizilor His, Leu, Ser, Tri? Indicați condițiile decurgerii acestor reacții *in vitro* și *in vivo*.
11. 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.
12. Prezentați schema reacțiilor de transaminare a acidului asparagic cu acidul α -cetoglutaric, a alaninei cu acidul oxalilacetic. Indicați condițiile și demonstrați rolul piridoxalfosfatului.
13. 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 tiohidantoică (Edman). În ce regiune al pH-ului (acidă, bazică, neutră) se află punctul izoelectric al acestor tripeptide?
14. Efectuați sinteza dipeptidelor Ala-Cis, Val-Leu, Met-Gli, Fen-Val, Cer-Met folosind operațiunile de "activare" și "protecție".



Experiență: 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). Prin agitare observați apariția culorii albastru-violete.

5. Reacția xantoproteinică

Această reacție este caracteristică pentru proteinele, care conțin resturi de aminoacizi aromatici (fenilalanina, tirozina, triptofanul și a.). La tratarea proteinelor cu acid azotic concentrat apare o colorație galbenă, datorată produșilor de nitrare a aminoacizilor aromatici, de exemplu, restul de tirozină:



Culoarea se intensifică în mediu bazic datorită formării fenoxidului corespunzător.

Experiență: Într-o eprubetă turnați 1ml soluție de proteină și picurați acid azotic concentrat pînă 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.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănanu. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 261-275.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.18. HIDRAȚII DE CARBON. MONOZAHARIDE

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre principiile structurii stereochemice, tautomeria și principalele proprietăți chimice ale monozaharidelor pentru explicarea unor transformări metabolice și a deprinderilor practice de a efectua reacții calitative de identificare a monozaharidelor;

Nivelul inițial de cunoștințe:

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

Conținutul lucrării:

1. *Seminar: „Ciclo-oxotautomeria și reactivitatea chimică monozaharidelor”*
 - 1.1. Stereoizomeria monozaharidelor.
 - 1.2. Tautomeria monozaharidelor.
 - 1.3. Proprietățile grupei hidroxil semiacetale (glicozidice).
 - 1.4. Proprietățile grupei hidroxil alcoolice și a grupei carbonil.
 - 1.5. Comportarea monozaharidelor la oxidare și reducere.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale monozaharidelor.

Tematica lucrului individual

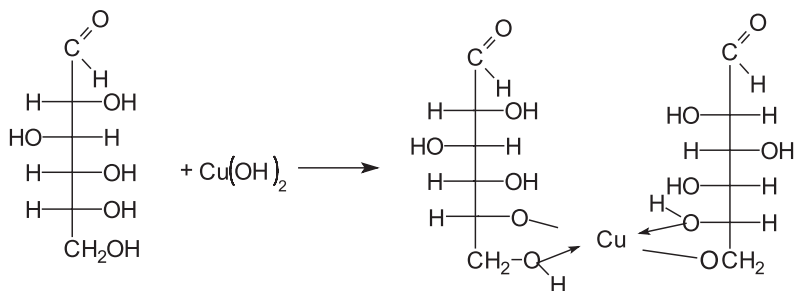
1. Clasificarea monozaharidelor. Prezența formulele de structură ale pentozelor și hexozelor mai importante. Cum se determină apartenența lor la seriile D- și L- de enantiomeri?
2. Din derivații monozaharidelor o importanță biologică deosebită au aminoglucele: D-glucozamina, N-acetil-D-glucozamina, D-galactozamina, N-acetil-D-galactozamina. Scrieți formulele de structură a formelor ciclice și aciclice (oxo-forma) a acestor substanțe.
3. Care stereoizomeri se numesc epimeri? Prezența structura epimerilor D-glucozei și D-ribozei.
4. În soluție D-glucoza formează 5 forme tautomere: α - și β -anomerii formelor piranozice și furanozice, oxo-forma. Prezența schema acestor transformări reciproce a D-glucozei.

5. Reprezentați tautomeria oxo-ciclică pentru monozaharidele: D-fructoză, D-galactoză, D-riboză, D-dezoxiriboză. D-xiloză, D-manoză, D-glucoză. Care stereoizomeri se numesc anomeri?
6. Scrieți reacțiile de interacțiune a β -anomerilor glucopiranozei, galactopiranozei și ribofuranozei cu următorii reagenți:
 - a) alcool metilic sau etilic în prezența HCl anhidru. În ce mediu se hidrolizează combinația obținută?
 - b) surplus de dimetilsulfat (sau iodură de metil). Efectuați hidroliza acidă a produsului de reacție;
 - c) etilamină. Numiți produsul de reacție.
 - d) surplus de anhidridă acetică. Efectuați hidroliza produsului de reacție și indicați condițiile de hidroliză.
7. Prezentați reacțiile de reducere a D-glucozei, D-manozei, D-xilozei, D-ribozei. Indicați condițiile și numiți produșii obținuți.
8. Acidul ascorbic (vit.C) se sintetizează din D-glucoză și reprezintă γ -lactona acidului 2-oxo-L-gulonic. Scrieți schema sintezei vitaminei C din D-glucoză. Indicați importanța biologică a vitaminei C.
9. Scrieți reacțiile de obținere a acizilor gluconic, glucaric și gluconic din glucoză. Indicați reagenții corespunzători.
10. Cu ajutorul căror reacții se poate demonstra caracterul bifuncțional (aldehidă și polialcool) al glucozei?

Lucrare de laborator:

1. Demonstrarea prezenței grupelor hidroxil vicinale în glucoză.

D-Glucoza prin tratare cu hidroxidul de cupru (II) formează un complex de culoare albastră, caracteristic pentru alcooli polihidroxicilici, ce demonstrează prezența grupelor hidroxil în molecula glucozei. Schema reacției este următoare:

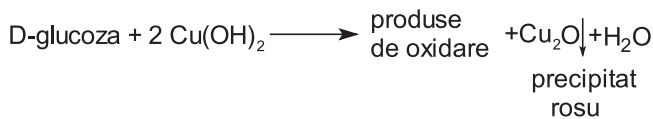


Experiență: Într-o eprubetă se amestecă 1 picătură soluție de glucoză de 0,5 % și 6 picături soluție 10 % de hidroxid de natriu. La amestecul obținut se adaugă 1-2 picături soluție 2 % de sulfat de cupru (II). Se obține un precipitat albastru de hidroxid de cupru (II), care printr-o ușoară agitare se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

Soluția obținută se păstrează pentru experiența următoare.

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

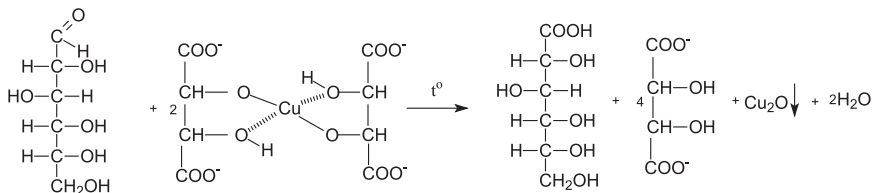
Esența experienței constă în proprietatea glucozei de a reduce hidroxidul de cupru (II) până la oxid de cupru (I) sau chiar la cupru metalic. Astfel aldozele se oxidează în acizi aldonici. În realitate procesul de oxidare a glucozei este mai complicat și este însoțit de scindarea catenei de carbon, deoarece în produsele de oxidare au fost identificate așa substanțe ca acid formic, acid glicolic etc. Schema reacției:



Experiență: 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 mai sensibilă pentru glucidele reducătoare, se numește proba Tromer și este utilizată pentru identificarea glucozei în urină.

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).

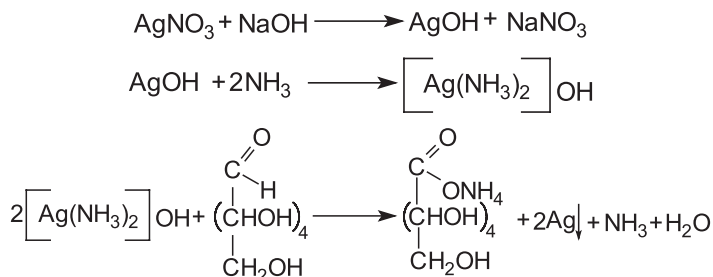


Experiență: Într-o eprubetă se introduc 2 picături soluție de glucoză și câteva picături soluție Fehling. Conținutul se agită și se încălzește până la fierbere. Are loc o schimbare de culoare, care trece de la albastru la verde și apoi la galben-marou, iar în final se depune un precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (I).

Pentru prepararea reactivului Fehling vezi cap. Aldehyde și cetone.

4. Reacția Tollens.

Glucidele reducătoare reduc azotatul de argint amoniacal până la argint metalic cu formarea unei oglinzi de argint caracteristice.

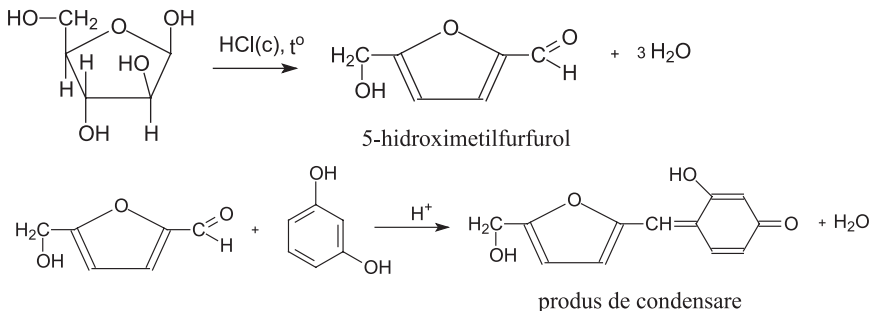


Experiență: Într-o eprubetă perfect curată câteva picături soluție de AgNO_3 5 % se tratează cu 1-2 picături soluție de NaOH 10 % și se adaugă amoniac până la dizolvarea precipitatului de oxid de argint. Soluția obținută, numită reactivul Tollens, se diluează cu o cantitate egală de apă și se adaugă câteva picături soluție de glucoză. Se încălzește ușor pe baie de apă și se observă depunerea argintului sub formă de precipitat negru sau de oglindă pe pereții eprubetei.

5. Reacția Selivanoff.

Reacția Selivanoff este una din cele mai importante reacții de culoare pentru identificarea cetozelor. Astfel fructoza la încălzire cu acid clorhidric concentrat formează hidroximetilfurfurul care în prezența rezorcinei dă un produs de condensare cu o colorație roșie.

Experiență: Într-o eprubetă se introduc câteva cristale de rezorcină, 2-3 picături acid clorhidric concentrat și 2 picături soluție de fructoză. Eprubeta se încălzește până la fierbere și se observă apariția culorii roșii.



BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănaru. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 277-289.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.19. OLIGOZAHARIDE ȘI POLIZAHARIDE

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre legitățile comportării chimice a principalelor oligo- și polizaharide în legătură reciprocă cu activitatea lor biologică;

Nivelul inițial de cunoștințe:

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

Conținutul lucrării:

1. *Seminar: „Structura și capacitatea reactivă a oligo- și polizaharidelor”.*
 - 1.1. Principiile structurii și nomenclurii oligozaharidelor.
 - 1.2. Proprietățile chimice ale dizaharidelor.
 - 1.3. Homopolizaharide. Structura primară, noțiuni despre structura secundară, conformație și importanța homopolizaharidelor.
 - 1.4. Componența, structura primară și importanța heteropolizaharidelor.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. Lucrare de laborator: Proprietățile chimice ale oligo- și poliozaharidelor.

Tematica lucrului individual

1. Dizaharide reducătoare și nereducătoare. 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.
2. Prezentați formele tautomere oxo- și ciclice ale maltozei, celobiozei și lactozei cu formule Haworth. Indicați fragmentul reducător în moleculă.
3. Scrieți reacțiile de oxidare a maltozei, celobiozei și lactozei cu hidroxidul de cupru(II) în mediul bazic la încălzire.
4. 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 .
5. 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.
6. Reprezentați conformația a D-glucopiranozei, maltozei, celobiozei.
7. Care polizaharide se numesc homopolizaharide? Prezentați un fragment de macromoleculă de amiloză. În componența cărui polizaharid natural intră amiloza ?
8. Prezentați un fragment de macromoleculă de amilopectină cu un punct de ramificare al catenei. Indicați tipul legăturilor glicozidice. Care este importanța amidonului?
9. Prezentați un fragment de macromoleculă de glicogen. Indicați tipul legăturilor glicozidice. Ce importanță are glicogenul?
10. 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.
11. Prezentați structura unui fragment de moleculă de celuloză, indicați tipul legaturilor glicozidice și importanța celulozei. Scrieți reacțiile de obținere a acetatului, xantogenatului și nitratului de celuloză. Indicați domeniile de întrebuințare a lor. Prezentați schema sintezei carboximetil- și dietilaminoetilcelulozei. În ce domenii se întrebuințează acești derivați?

12. Care polizaharide se numesc heteropolizaharide? Prezentați structura unui fragment de macromoleculă de acid hialuronic, condroitin-sulfat, 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

1. Demonstrarea prezenței grupelor hidroxil în zaharoză

Principiul metodei se bazează pe capacitatea zaharozei de a forma un compus complex de culoare albastră cu ionii de cupru (II), caracteristici pentru alcoolii polihidroxilici.

Experiență: 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 în urma agitării conținutului și se obține o soluție transparentă colorată în albastru. Soluția se păstrează pentru experiența următoare.

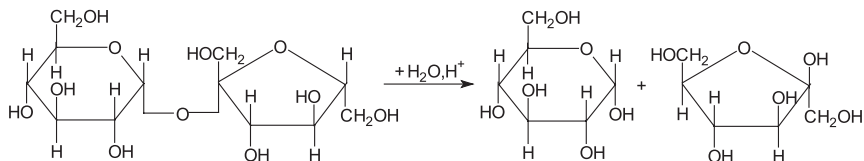
2. Caracterul nereducător al zaharozei

Esența metodei constă în incapacitatea zaharozei de a reduce hidroxidul de cupru (II) sau reactivul Fehling ce demonstrează caracterul ei nereducător. Cauza este lipsa grupelor semiacetalice libere ale glucozei și fructozei, care au participat la formarea legăturii glicozidice.

Experiență: 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.

3. Hidroliza zaharozei

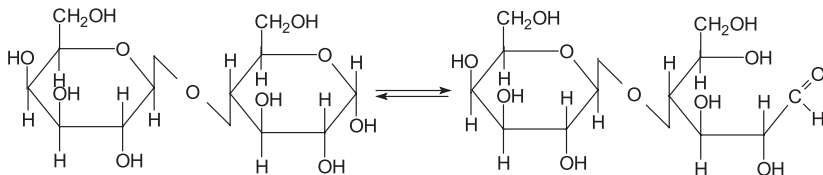
Dizaharidele prin hidroliză acidă sau enzimatică, se transformă într-un amestec de monozaharide. Astfel, prin hidroliză acidă zaharoza scindează ușor în glucoză și fructoză, monozaharide care pot fi identificate cu reacțiile respective – proba Tromer și reacția Selivanoff.



Experiență: 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 petrece hidroliza zaharozei până la glucoză și fructoză. Soluția obținută se împarte în două eprubete. În prima soluția se neutralizează cu NaOH de 10 %, se mai adaugă câteva picături în surplus pentru a crea mediu bazic, apoi se adaugă 1-2 picături soluție de sulfat de cupru (II) de 2 % și se încălzește până la fierbere. Apare un precipitat roșu-cărămiziu caracteristic de Cu₂O, ce demonstrează prezența glucozei. În eprubetă a doua se introduc câteva cristale de rezorcină și 2 picături de acid clorhidric concentrat. Încălzind conținutul până la fierbere se observă o colorație roșie, caracteristică reacției Selivanoff.

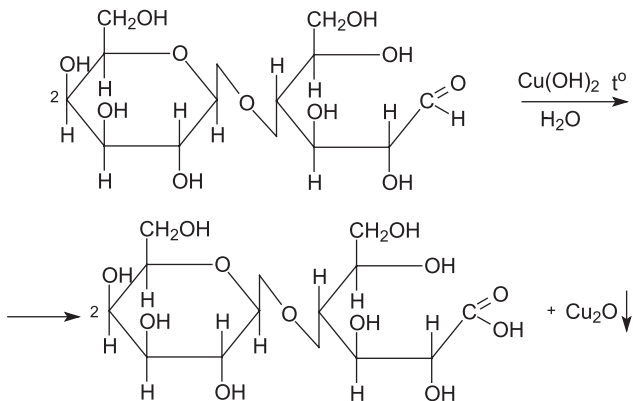
4. Proprietățile reducătoare ale lactozei

Lactoza, posedând un hidroxid glicozidic liber, dă fenomenul de tautomeri oxo-ciclică, deci este o dizaharidă reducătoare:



Din această cauză lactoza reduce ușor hidroxidul de cupru (II) sau reactivul Fehling.

Experiență: Într-o eprubetă se iau 2 picături 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 albastru la galben-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.



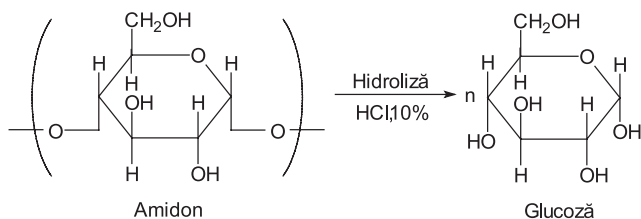
5. Reacția caracteristică a amidonului

Amidonul nu este o homopolizaharidă unitară, ci un amestec de două polizaharide – amiloza (liniară) și amilopectina (ramificată). Macromoleculele amilozei au o structură secundară de forma α -spiralei și formează cu iodul niște combinații moleculare de incluziune de culoare albastră închisă. Culoarea albastră se datorește formării combinațiilor de incluziune rezultate în urma așezării atomilor de iod uniți sub forma unui lanț, -I-I-I- în interiorul spiralei formate din macromolecule de amiloză.

Experiență: 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 albastru închis. Prin încălzirea eprubetei culoarea dispare, iar la răcire apare din nou.

6. Hidroliza amidonului

Amidonul prin hidroliză acidă se transformă în D-glucoză cu acțiune reducătoare ce se evidențiază prin reacția cu hidroxidul de cupru (II) sau reactivul Fehling.



Experiență: 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 1 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 galben-marou sau roșu.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 289-302.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.20. LUCRARE DE TOTALIZARE nr.4

Acizi carboxilici heterofuncționali, hidrați de carbon

Sarcini de evaluare:

1. Prezența metodelor principale de obținere a hidroxi-, oxo- și aminoacizilor.
2. Scrieți reacțiile chimice ale grupelor carboxi-, hidroxi-, oxo- și amino- din acizii heterofuncționali.
3. Demonstrați prin reacții chimice corespunzătoare proprietățile bifuncționale ale acizilor α -, β -, γ -aminobutirici. Pentru fiecare din acești acizi scrieți reacția specifică, care decurge la încălzire.
4. Demonstrați prin reacții chimice corespunzătoare proprietățile bifuncționale ale acizilor α -, β -, γ -hidroxibutirici. Pentru fiecare din acești acizi scrieți reacția specifică, care decurge la încălzire.
5. Hidroliza lactonelor și lactamelor. Scrieți reacțiile de hidroliză în mediu acid a γ -valerolactamei, γ -valerolactonei etc.
6. Ce produse se obțin la încălzirea acizilor citric și salicilic cu acid sulfuric concentrat?
7. Scrieți reacția și descrieți mecanismul condensării de esteri Claisen. Scrieți reacțiile esterului acetilacetic cu HCN, NaHSO₃, CH₃COCl, Br₂.
8. Caracterizați următorii metaboliți principali: acidul piruvic, acidul acetilacetic, acidul oxalilacetic, acidul γ -cetoglutamic.

9. Descrieți mecanismul reacției de decarboxilare a acidului acetilacetic.
10. Din acetilenă sintetizați esterul acetilacetic. Care este cauza tautomeriei ceto-enolice? Explicați capacitatea reactivă dualistă a esterului acetilacetic, acidului oxalilacetic. Scrieți pentru aceste combinații formele tautomere și dovediți existența lor cu ajutorul reacțiilor chimice.
11. Scindarea acidă și scindarea cetonică a esterului acetilacetic. Sinteze organice în baza esterului acetilacetic: obțineți pentanonă-2, acid valerianic, acid adipic etc.
12. Structura, clasificarea și nomenclatura α -aminoacizilor proteinogeni (compenți ai proteinelor). α -Aminoacizi indispensabili.
13. 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.
14. Prezentați reacțiile 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 α -aminoacizilor aromatici 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 α -aminoacizi și fenilizotiocianură. Numiți produsul final și indicați importanța practică a acestor reacții.
17. Scrieți reacțiile de alchilare și acilare a α -aminoacizilor cu clorura de metil și respectiv cu clorura de acetyl. 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. Prezentați schema reacțiilor de transaminare a acidului asparagic cu acidul α -cetoglutamic, a alaninei cu acidul oxalilacetic. Indicați condițiile și demonstrați rolul piridoxalfosfatului.
21. 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 determi-

- nării aminoacidului N-terminal în tripeptidele indicate prin metoda tiohidantoică (Edman). În ce regiune al pH-ului (acidă, bazică, neutră) se află punctul izoelectric al acestor tripeptide?
22. Efectuați sinteza dipeptidelor Ala-Cis, Val-Leu, Met-Gli, Fen-Val, Cer-Met folosind operațiunile de "activare" și "protecție".
 23. Clasificarea manozaharidelor. Prezentați formulele de structură ale pentozelor și hexozelor mai importante. Cun se determină apartenența lor la seriile D- și L- de enantiomeri?
 24. 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) a acestor substanțe.
 25. Care stereoisomeri se numesc epimeri? Prezentați structura epimerilor D-glucozei și D-ribozei.
 26. Prezentați tautomeria oxo-ciclică pentru monozaharidele: D-fructoză, D-galactoză, D-riboză, D-dezoxiriboză, D-xiloză, D-manoză, D-glucoză. Care stereoisomeri se numesc anomeri?
 27. Scrieți reacțiile de interacțiune a β -anomerilor glucopiranozei, galactopiranozei și ribofuranozei cu următorii reagenți:
 - e) alcool metilic sau etilic în prezența HCl anhidru. În ce mediu se hidrolizează combinația obținută?
 - b) surplus de dimetilsulfat (sau iodură de metil). Efectuați hidroliza acidă a produsului de reacție;
 - c) etilamină. Numiți produsul de reacție.
 - d) surplus de anhidridă acetică. Efectuați hidroliza produsului de reacție și indicați condițiile de hidroliză.
 28. Prezentați reacțiile de reducere a D-glucozei, D-manozei, D-xilozei, D-ribozei. Indicați condițiile și numiți produșii obținuți.
 29. Acidul ascorbic (vit.C) se sintetizează din D-glucoză și reprezintă γ -lactona acidului 2-oxo-L-gulonic. Scrieți schema sintezei vitaminei C din D-glucoză. Indicați importanța biologică a vitaminei C.
 30. Scrieți reacțiile de obținere a acizilor gluconic, glucaric și gluconic din glucoză. Indicați reagenții corespunzători.
 31. Dizaharidele reducătoare și nereducătoare. 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.

32. Prezența formelor tautomere oxo- și ciclice ale maltozei, celobiozei și lactozei cu formule Haworth. Indicați fragmentul reducător în moleculă.
33. Scrieți reacțiile de oxidare a maltozei, celobiozei și lactozei cu hidroxidul de cupru(II) în mediul bazic la încălzire.
34. 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.
35. 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.
36. Reprezentați conformația a D-glucopiranozei, maltozei, celobiozei.
37. Care polizaharide se numesc homopolizaharide? Prezența unui fragment de macromoleculă de amiloză. În componența cărui polizaharid natural intră amiloza ?
38. Prezența unui fragment de macromoleculă de amilopectină cu un punct de ramificare al catenei. Indicați tipul legăturilor glicozidice. Care este importanța amidonului?
39. Prezența unui fragment de macromoleculă de glicogen. Indicați tipul legăturilor glicozidice. Ce importanță are glicogenul?
40. Care homopolizaharide se numesc dextrans? Prezența structurii unui fragment de macromoleculă de dextran cu un punct de ramificare al catenei și indicați tipul legăturilor glicozidice dintre resturile de monozaharide.
41. Prezența structurii unui fragment de moleculă de celuloză, indicați tipul legăturilor glicozidice și importanța celulozei. Scrieți reacțiile de obținere a acetatului, xantogenatului și nitratului de celuloză. Indicați domeniile de întrebuințare a lor. Prezența schemei sintezei carboximetil- și dietilaminoetilcelulozei. În ce domenii se întrebuințează acești derivați?
42. Care polizaharide se numesc heteropolizaharide? Prezența structurii unui fragment de macromoleculă de acid hialuronic, condroitin-sulfat, 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.

TESTE

(cu un singur răspuns corect)

- Care dintre α -aminoacizii de mai jos are denumirea sistematică acid 2,6-diaminohexanoic?
A. metionina; B. Lizina; C. Leucina; D. Arginina; E. Treonina.
- Ce substanță se obține la interacțiunea acidului lactic cu anhidridă acetică?
A. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-COOCH}_3$ B. $\text{CH}_3\text{-CH(OCOCH}_3\text{)-COOCH}_3$ C. $\text{H}_3\text{C-CH(OCOCH}_3\text{)-COOH}$
D. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOCH}_3$ E. $\text{H}_3\text{C-H}_2\text{C-CH(OCOCH}_3\text{)-COOH}$
- Care dintre glucidele prezentate mai jos nu formează α - și β -anomeri.
A. galactoza; B. manoză; C. glucoza; D. fructoza; E. zaharoza.
- La hidroliza acidă a lactozei în afară de glucoză se mai obține:
A. manoză; B. fructoza; C. galactoza; D. celobioza; E. glucoza.
- Care aminoacid din tripeptida Ser-Ala-Lis determină mediul bazic al punctului izoelectric?
A. histidina; B. alanina; C. serina; D. lizina; E. arginina.
- Numiți produsul obținut în reacția γ -butirolactonei cu H_2O în mediu acid:
A. acid 2-hidroxibutanoic; B. acid 3-hidroxibutanoic;
C. acid 4-hidroxibutanoic; D. acid 1-hidroxibutanoic; E. acid butanoic.
- Ce substanță se obține la hidroliza acidă a O-metil- β -D-2,3,4,6-tetrametilglucopiranozidei?
A. etanol; B. β -D-3,6-dimetilglucopiranoza;
C. β -D-2,3,4,6-tetrametilglucopiranoza;
D. β -D-2,3,4,6-tetrametilglucopiranozidă;
E. β -D-1,2,3,4,6-pentametilglucopiranoză.
- Indicați tipul de legături glicozidice din macromolecula de glicogen.
A. $\alpha(1-4)$ și $\beta(1-6)$; B. $\beta(1-4)$ și $\alpha(1-6)$; C. $\beta(1-4)$ și $\beta(1-6)$;
D. $\alpha(1-4)$ și $\alpha(1-6)$; E. $\alpha(1-3)$ și $\beta(1-5)$.
- Ce produs se obține la dezaminarea oxidativă a acidului glutamic?
A. acid malic; B. acid oxalilacetic; C. acid fumaric;
D. acid glutaric; E. acid α -cetoglutaric.

10. Care dintre monozaharidele prezentate sunt epimeri?
A. D-riboza și D-glucoza; B. D-glucoza și D-xiloza ;
C. D-riboza și D-galactoza;
D. D-glucoza și D-galactoza; E. D-manoza și D-galactoza.
11. Ce substanță se obține la hidroliza acidă a produsului de interacțiune a maltozei cu iodura de metil în mediul bazic?
A. O-metil- α -D-maltoza; B. α -D-2,3,4,6-tetrametilglucopiranoză;
C. β -D-2,3,4,6-tetrametilglucopiranozidă;
D. α -D-2,3-dimetilglucopiranoză; E. α -D-2,3,4-trimetilglucopiranozidă
12. Ce substanță se obține la interacțiunea triptofanului cu aldehida formică?
A. acid 2-hidroxi-3- indolilbutanoic
B. acid 2-hidroxi-3- indolilbutanoic
C. acid 2-metilimino-3-indolilpropanoic
D. acid 2-metilenimino-3-indolilpropanoic
E. acid 3-hidroxi-2-indolilpropionic
13. Care este denumirea sistematică corectă a acidului oxalilacetic?
A. acid 2-oxobutanoic; B. acid 3-oxobutanoic;
C. acid 2-oxobutandioic;
D. acid 2-hidroxi-3-butandioic; E. acid 2-hidroxi-butendioic.
14. Ce produs se obține la oxidarea D-glucozei cu HNO_3 (dil.) la încălzire?
A. acid gluconic; B. acid glucuronic; C. acid glucaric;
D. acid uronic; E. acid β -D-glucuronic.
15. Care dizaharidă dintre cele prezentate mai jos nu este reducătoare?
A. α -D-glucopiranozil-1,2- β -D-fructofuranozidă
B. α -D-glucopiranozil-1,4- α -D-glucopiranoză
C. β -D-glucopiranozil-1,4- β -D- glucopiranoză
D. β -D-galatopiranozil-1,4- β -D-glucopiranoză
E. β -D-galatopiranozil-1,4- β -D-glucopiranozidă
16. Care dintre denumirile sistematice prezentate mai jos reprezintă tirozina?
A. o-hidroxifenil-2- aminobutanoic;
B. 3-(p-hidroxifenil)-3-aminopropanoic;
C. 2-amino-3-fenilpropanoic; D. 3-amino-2-fenilpropanoic;
E. 2-amino-3-(p-hidroxifenil)propanoic.
17. Ce produs se obține în reacția de reducere in vivo a acidului piruvic?
A. acid acetic; B. acid lactic; C. acid glicolic;
D. acid formic; E. acid tartric.

18. Ce se obține la interacțiunea D-glucopiranozei cu dimetilsulfat în mediul bazic?
- A. o-metil-D-glucopiranoza;
 - B. o-metil-D-2,3,4,6- tetrametilglucopiranoza;
 - C. o-metil-D-2,3,4,6- tetrametilglucopiranozidă;
 - D. o-metil-D-glucopiranozidă;
 - E. o-etil-D-glucopiranozidă.
19. În componența cărei polizaharide intră celobioza?
20. Ce substanță se obține în reacția valinei cu metanolul în mediul acid?
- A. acid 2-acetil-3-aminobutanoic;
 - B. acid 3-acetil-2- aminobutanoic;
 - C. acid 2-N-acetilamino-3-metilbutanoic;
 - D. 3-metilbutirat de metil.

(cu răspuns multiplu)

21. Ce produse se obțin la oxidarea cu acid azotic a D-galactozei și D-glucozei?
- A. acid galactonic
 - B. acid galactaric
 - C. acid galacturonic
 - D. acid glucaric
 - E. acid glucuronic
22. Ce substanțe se obțin la hidroliza acidă a octametilmaltozidei?
- A. 2,3,4,6-tetrametil- α -D-glucopiranoza
 - B. 1,2,3,4-tetrametil- α -D-glucopiranozidă
 - C. 2,3,6-trimetil- α -D-glucopiranoza
 - D. 1,3,6-trimetil- α -D-glucopiranozidă
 - E. Octametilmaltoză
23. Indicați care α -aminoacizi din pentapeptidul Val-Glu-Leu-Ile-Asp sunt dicarboxilici:
- A. acid α -aminoizovalerianic
 - B. acid- α -aminoizocaproic
 - C. acid glutamic
 - D. acid α -aminosuccinic
 - E. acid α -amino- β -metilvalerianic
24. Care dintre monozaharidele prezentate sunt epimeri și diastereomeri?
- A. D-glucoza și D-galactoza

- B. D-riboza și D-galactoza
 - C. D-manoza și D-galactoza
 - D. D-riboza și D-glucoza
 - E. D-manoza și D-glucoza
25. La hidroliza zaharozei se obțin produsele:
- A. D-galactoza
 - B. D-manoza
 - C. D-glucoza
 - D. D-riboza
 - E. D-fructoza
26. Ce substanțe se obțin în reacțiile metioninei cu acidul azotos, cu aldehida formică:
- A. acid 4-tiobutanoic
 - B. acid 2-hidroxi-4-tiobutanoic
 - C. acid 2-hidroxi-4-metiltiobutanoic
 - D. acid 2-metilenimino-4-tiobutanoic
 - E. acid 2-metilenimino-4-metiltiobutanoic
27. Acetilcoenzima A va acetila substanțele:
- A. aminele
 - B. hidroxiacizii
 - C. α -cetoacizii
 - D. dioxidul de carbon
 - E. oxidul de carbon (II)
28. Numiți produsele obținute în reacțiile γ -butirolactonei cu următorii reagenți: a) H_2O (H^+) b) $NaOH$ (H_2O)
- A. acid-2-hidroxibutanoic
 - B. acid-3-hidroxibutanoic
 - C. acid-4-hidroxibutanoic
 - D. 3-hidroxibutirat de sodiu
 - E. 4-hidroxibutirat de sodiu
29. Ce se obține la hidroliza acidă a o-metil- β -D-2,3,4,6-tetrametilglucopiranozidei:
- A. metanol
 - B. β -D-3,6-dimetilglucopiranoza
 - C. β -D-2,3,4,6-tetrametilglucopiranoza
 - D. β -D-1,2,3,4,6-pentagluco-piranoza
 - E. β -D-glucoza și alcool metilic

30. Indicați tipul de legături glicozidice din macromolecula de glicogen

- A. $\alpha(1-4)$
- B. $\beta(1-6)$
- C. $\alpha(1-6)$
- D. $\alpha(1-3)$
- E. $\beta(1-4)$

31. Ce tip de legături glicozidice sunt în macromolecula de amilopectină?

- A. $\alpha(1-4)$
- B. $\beta(1-4)$
- C. $\beta(1-6)$
- D. $\alpha(1-6)$
- E. $\alpha(1-3)$

32. Care produse se obțin la dezaminarea oxidativă și neoxidativă a acidului asparagic?

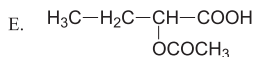
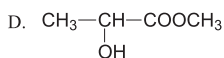
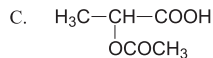
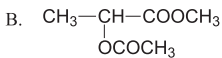
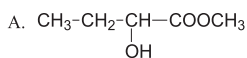
- A. acidul malic
- B. acidul oxalilacetic
- C. acidul butandioic
- D. acidul fumaric
- E. acidul butanoic

33. La interacțiunea aldehidelor cu alcoolii se obțin:

- A. amide
- B. cetali
- C. acetali
- D. esteri
- E. semiacetali

34. Care substanțe se obțin la interacțiunea acidului lactic cu reagenții:

a) metanol (H^+) b) anhidridă acetică ($t^\circ C$)



35. Indicați care glucide dintre cele prezentate mai jos formează α - și β -anomeri

- A. galactoza
- B. manoză
- C. glucoza

- D. fructoza
 - E. zaharoza
36. Dați denumirea substanțelor ce se obțin la hidroliza lactozei
- A. manoză
 - B. fructoză
 - C. galactoză
 - D. celobioză
 - E. glucoză
37. În ce domeniu al pH-ului se află punctul izoelectric al tripeptidei His-Ala-Lis și care dintre aminoacizii componenți îl determină
- A. histidina
 - B. alanina
 - C. lizina
 - D. acid
 - E. basic
38. După configurația căror atomi de carbon are loc clasarea enantiomerilor aldohexozelor și aldopentozelor în seriile stereochemice D- și L-?
- A. 1
 - B. 2
 - C. 3
 - D. 4
 - E. 5
39. În componența heparinei intra acizii:
- A. hialuronic
 - B. D-gluconic
 - C. D-gluconic
 - D. L-galactonic
 - E. L-iduronic
40. Denumirile triviale ale α -aminoacizilor diaminomonocarboxilici sunt:
- A. metionină
 - B. lizină
 - C. leucină
 - D. arginină
 - E. treonină
41. Ce produse se obțin în reacțiile specifice pentru α - și β -hidroxiacizi?
- A. lactone
 - B. lactide

- C. lactame
 - D. acizi carboxilici saturați
 - E. acizi carboxilici nesaturați
42. Care sunt produsele intermediare la transformarea triptofanului în β -metilindol
- A. serotonină
 - B. triptamină
 - C. acid β -indolilpropionic
 - D. acid β -indolilacetic
 - E. acid β -indolilactic

Lucrare de laborator

Sinteza organică: „Acilarea”

Scopul lucrării: A acumula cunoștințe referitoare la operațiunile principale ale sintezei organice prin metoda de acilare. A forma deprinderi practice de acilare a acizilor carboxilici, fenolilor, aminelor aromatice și alcoolilor.

Conținutul lucrării:

1. Controlul însușirii teoriei și practicii acilării.
2. Practica acilării.
 - 2.1. Izoamilacetat; 2.5. Acid acetisalicilic;
 - 2.2. Etilacetat; 2.6. Penta-O-acetil- β -D-glucopiranoza;
 - 2.3. Acetanilida;
 - 2.4. Ftalimida

III.21. COMPUȘII HETEROCICLICI PENTAATOMICI

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre nomenclatura, starea aromatică, proprietățile amfotere ale compușilor heterociclici pentaatomici monoheteroatomici și cu doi heteroatomi; de a fixa priceperea prognozării capacității reactive a heterociclicilor pentaatomici și a derivaților lor cu utilizare medicinală.

Nivelul inițial de cunoștințe:

1. starea aromatică și criteriile de aromaticitate;
2. aciditatea și bazicitatea compușilor organici;
3. reacții de substituție electrofilă în șirul aromatic;

Conținutul lucrării:

1. *Seminar: „Compuși heterociclici pentaatomici”*
 - 1.1. Compușii Heterociclici, clasificarea și nomenclatura, importanța lor.
 - 1.2. Starea aromatică a heterociclicurilor pentaatomice monoheteroatomice 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. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. *Lucrare de laborator: Reactivitatea chimică a compușilor heterociclici pentaatomici.*

Tematica lucrului individual

1. Clasificarea și nomenclatura compușilor heterociclici. Prezența structurii și numiți următoarele substanțe conform nomenclurii IUPAC: furan, pirol, toifen, pirazol, imidazol, oxazol, izooxazol, tiazol.
2. Argumentați caracterul aromatic al pirolului, piridinei, pirazolului, imidazolului, oxazolului, tiazolului.
3. Care sunt metodele principale de preparare a pirolului, furanului, tiofenului, pirazolului și imidazolului? Scrieți reacțiile corespunzătoare.
4. Caracterizați proprietățile acide și bazice ale pirolului, pirazolului, imidazolului, indolului. În care compuși se formează legături de hidrogen.
5. Scrieți schema transformărilor reciproce ale pirolului, furanului, tiofenului (I. C. Iuriev). În ce condiții decurg aceste reacții?
6. Arătați schema fabricării industriale a furfuroolului. Descrieți reacțiile furfuroolului, care caracterizează utilizarea lui.
7. Scrieți reacțiile de substituție electrofilă (S_E) ale pirolului, furanului, tiofenului. Prezența exemple de nitrare, sulfonare, alchilare și acilare. Argumentați substituția electrofilă predominant în poziția α .

8. Scrieți reacțiile de reducere a furanului și pirolului. Care este utilizarea tetrahidrofuranului? Scrieți formulele de structură ale aminoacizilor, în componența cărora intră ciclul pirolidinic.
9. Din acid succinic, acetilenă și substanțe anorganice corespunzătoare sintetizați 2-acetilpirol.
10. Explicați structura și starea aromatică a hemului. În ce constă rolul fiziologic al hemoglobinei?
11. Cum se obține indolul și derivații indolului prin metodele Cicibabin și Fischer?
12. Explicați, din ce cauză reacțiile de substituție electrofilă (S_E) în molecula indolului decurg predominant în poziția β . Scrieți reacțiile de nitrare și sulfonare a indolului.
13. Scrieți schema reacțiilor de formare a heteroauxinei și a serotoninei din triptofan. Numiți acești compuși după nomenclatura sistematică. Indicați importanța lor.
14. Prezentați schema reacțiilor consecutrive de obținere a antipirinei din ester acetilacetic și fenilhidrazină. Arătați succesiunea reacțiilor chimice de obținere a amidopirinei din antipirină.
15. Prezentați formulele de structură ale preparatelor medicamentoase – derivați de pirazolone-5 (antipirină, amidopirină, analgină și butadionă). Arătați reacțiile chimice de identificare a acestor preparate.
16. Caracterizați grupa tiazolului. Scrieți reacțiile de obținere a tiazolului. 2-aminotiazolului și a preparatului sulfanilamidic – sulfatia-zolul.
17. Scrieți formula generală a penicilinelor. Ce peniciline cunoașteți? Explicați, din ce cauză penicilinele nu pot fi sterilizate în mediu apos.

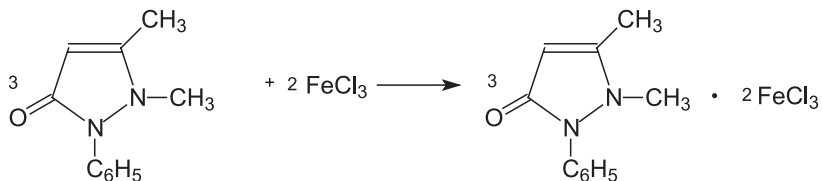
Lucrare de laborator

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

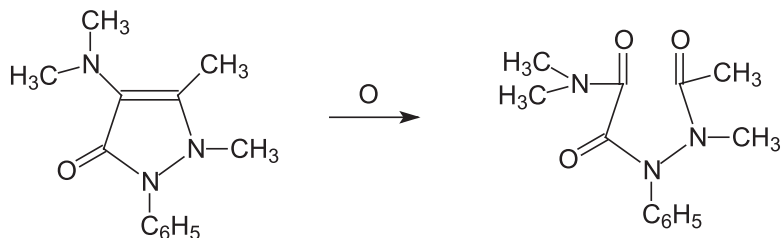
Antipirina este un derivat al pirazolonei-5 – *1-fenil-2,3-dimetilpirazolone-5*.

Amidopirina poate fi sintetizată din antipirină prin reacția de nitrozare, reducerea nitrozogrupei și metilarea aminogrupei din poziția 4.

Antipirina reacționează cu clorura de fier (III) formând un compus complex de culoare roșie – fieropirina:



Amidopirina este oxidată de clorura de fier (III). Din această cauză culoarea violetă care apare este nestabilă.



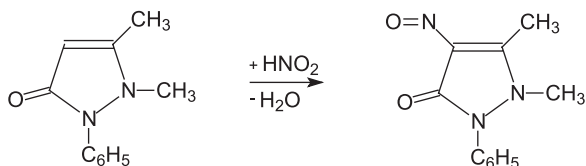
Reacțiile antipirinei și amidopirinei cu FeCl_3 se aplică în practica farmaceutică la identificarea lor. Acestea reacții se efectuează paralel în două eprubete.

Experiență. 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 aceiași probă cu FeCl_3 . Apare o culoare violetă care repede dispare. Adăugați încă 3 picături soluție de FeCl_3 . Culoarea iar apare dar nu est intensivă.

2. Reacțiile antipirinei și amidopirinei cu acidul azotos

Reacțiile cu acidul azotos, de rând cu cele efectuate cu FeCl_3 , sunt reacții de culoare utilizate pentru identificarea antipirinei și amidopirinei în practica farmaceutică.

La interacțiunea antipirinei cu acidul azotos decurge reacția de nitrozare cu formarea 4-nitrozoantipirinei de culoare verde:

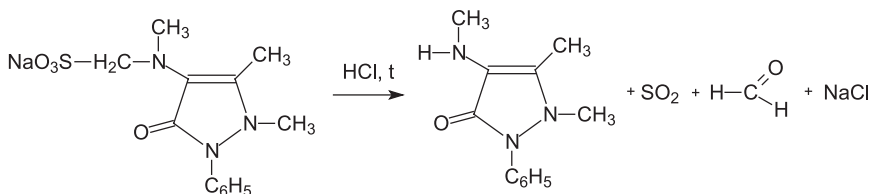


Cu amidopirina acidul azotos formează produși de oxidare colorați în violet ușor instabili.

Experiență. Într-o eprubetă luați câteva cristale de antipirină, care se dizolvă în 2-3 picături de apă, adăugați două picături soluție de nitrit de sodiu de 10 % și o picătură soluție de acid sulfuric cu $C = 0,5$ mol/l. Imediat apare culoarea verde, care treptat dispare în prezența surplusului nitritului de sodiu. Pentru comparație efectuați același procedeu cu amidopirina. Apariția culorii viole este de scurtă durată, de aceea se mai adaugă câteva cristale de amidopirină pentru a o face stabilă.

3. Reacțiile analginului cu clorura de fier (III).

- A. Într-o eprubetă se dizolvă câteva cristale de analgină în 4-5 picături de apă și se adaugă 1 picătură soluție de clorură de fier(III) de 1 %. Se observă apariția unei culori albastru închis, care lent trece în galben.
- B. Într-o eprubetă se dizolvă câteva cristale de analgină în 4-5 picături de apă și se adaugă 4 picături soluție de acid clorhidric de 10 %. Conținutul eprubetei se încălzește timp de 2-3 minute la baia de apă fierbinte. Ulterior se simte un miros de oxid de sulf (IV) și formaldehidă:



Soluția obținută se răcește apoi se adaugă 1 picătură soluție de clorură de fier (III). Se observă apariția unei culori galben-roșietică. Această reacție permite distingerea analginului de alte preparate din seria pirazolonei-5.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”*, p. 303-322.
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.22. 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. Studierea 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. *Seminar: „Compuși heterociclici hexaatomici”*
 - 1.1. Piridina și derivații ei.
 - 1.2. Chinolina și derivații ei.
 - 1.3. Grupa piranului.
 - 1.4. Pirimidina și derivații ei.
 - 1.5. Grupa pirazinei.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. *Lucrare de laborator: Reactivitatea chimică a compușilor heterociclici hexaatomici.*

Tematica lucrului individual

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 și chinolinei. Argumentați decurgerea substituției electrofile în molecula piridinei în poziția 3, iar în molecula chinolinei – în pozițiile 5 și 8.
4. Din structurile piridinei și benzenului, comparați comportarea lor la acțiunea cu agenți nucleofili.
5. Prezentați formula de structură a (piridoxinei) vitaminei B₆ și trans-

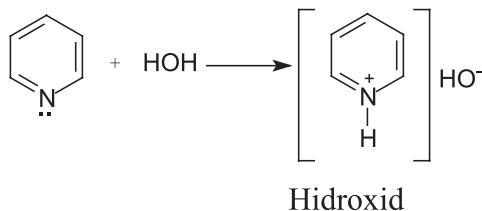
formarea ei în piridoxal. Care este importanța biologică a acestor combinații?

6. Scrieți schema reacțiilor de obținere a vitaminei PP, cordiaminei, tubazidei și ftivazidei, Dați denumirea lor chimică, indicați importanța și utilizarea lor. Prezentați reacția de oxido-reducere care stă la baza funcționării cofermentului nicotinamidadeninucleotidă (NAD⁺).
7. Derivații funcționali ai chinolinei. Scrieți formulele de structură a atofanului, oxinei, 5 – NOC, rivanolului. Dați denumirea lor chimică, indicați pe ce se bazează întrebuițarea lor.
8. Caracterizați grupa piranului, α - și γ -pironene, Cum se obține γ -pirona? Explicați reacția de formare a sărurilor de piriliu, starea lor aromatică și importanța lor.
9. Grupa benzopiranului, α - și γ -cromonele, flavona, cuercetina, luteolina, catechina? Importanța lor.
10. Scrieți ecuațiile reacțiilor:
 1. γ -pironă + H_2SO_4 ;
 2. γ -cromonă + $HClO_4$
11. Caracterizați grupa pirimidinei (metode de preparare, proprietăți, importanța).
12. Scrieți reacția de obținere a acidului barbituric din uree și acid malonic. Lămuriți tautomeria și proprietățile acide ale acidului barbituric Scrieți formulele de structură a celor mai importanți barbiturați, a vitaminei B₁. Care este importanța lor?
13. Grupa pirazinei. Cum se obține pirazină din glioxal și etilendiamină? Descieți proprietățile chimice ale pirazinei.
14. Din p-amino-N,N-dimetilanilină și reagenții anorganici corespunzători sintetizați albastru de metilen, importanța lui.

Lucrare de laborator

1. Solubilitatea piridinei în apă și bazicitatea ei

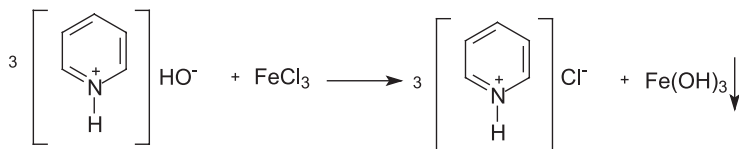
Experiență. Într-o eprubetă luați o picătură de piridină (atrageți atenția la mirosul neplăcut). Adăugați o picătură de apă (soluția devine transparentă) și apoi încă 4 picături. Piridina se dizolvă în apă în orice proporții. Cercetarea soluției cu indicatorul universal demonstrează caracterul slab bazic al piridinei.



Păstrați soluția apoasă a piridinei pentru următoarele experiențe.

2. Sedimentarea hidroxidului de fier(III) cu soluție apoasă de piridină

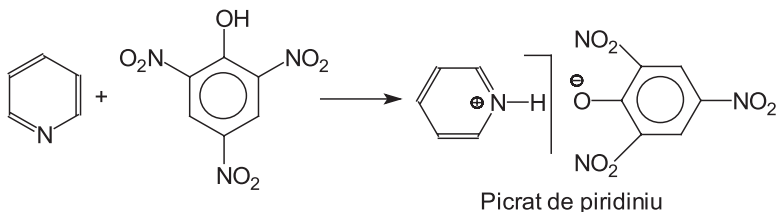
Proprietățile bazice ale piridinei se confirmă și prin reacția hidroxidului de piridiniu (soluția apoasă de piridină) cu clorura de fier (III):



Experiență. Într-o eprubetă luați 2 picături soluție apoasă de piridină (vezi xperiența 1) și adăugați o picătură soluție FeCl_3 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.

3. Formarea picratului de piridiniu

Reacția piridinei cu acidul picric (2,4,6 – trinitrofnol) confirmă caracterul bazic al heterociclului. Apariția cristalelor sub formă de ace face posibilă identificarea piridinei (picratul de piridiniu se topește la 167°C)



Experiență. Într-o eprubetă luați o picătură soluție apoasă de piridină (vezi experiența 1) și 3 picături soluție saturată apoasă de acid picric. La agitare se elimină cristale sub formă de ace, clar apreciabile (folosiți microscopul).

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 322-339.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.23. COMPUȘII HETEROCICLICI CU INELE CONDENSATE

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre structura și principalele transformări chimice ale heterociclorilor condensate și a derivaților lor cu importanță biologică.

Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Starea aromatică și aromaticitatea.
2. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici.
3. Reacții de substituție electrofilă și nucleofilă în șirul aromatic.

Conținutul lucrării:

1. *Seminar:* „Compuși heterociclici condensati”.
 - 1.1. Purina. Nomenclatura derivaților ei și starea aromatică.
 - 1.2. Xantinele metilate. Reacția murexidică.
 - 1.3. Grupele pteridinei, aloxazinei și izialoxazinei.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. *Lucrare de laborator:* *Reactivitatea chimică și identificarea compușilor heterociclici cu inele condensate.*

Tematica lucrului individual

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 ca exemple hipoxantina, xantina, acidul uric. Lămuriți proprietățile acido-bazice 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.

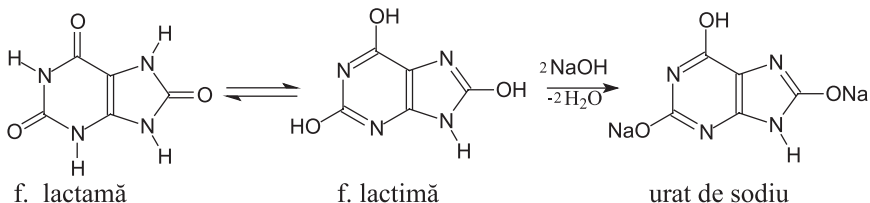
5. Scrieți ecuațiile următoarelor reacții:
 - a) 6-hidroxiipurină + NaOH ...;
 - b) 2,6,8-trihidroxiipurină + 2Na ...;
 - c) riboflavină + Cu(OH)₂
6. Descrieți reacția murexidică și arătați importanța ei.
7. Caracterizați grupa pteridinei. Prezentați metodele de obținere a pteridinei și a aloxazinei.
8. Prezentați formula de structură a 2-amino-4-hidroxi-6-metilpteridinei. Cu care din următorii reagenți va reacționa această combinație: sodiu metallic, 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. Grupa benzopteridinei: aloxazina și izoaloxazina, riboflavina (vitamina B₂) și importanța ei. Care este partea activă a coenzimei FAD și ce reacție stă la baza acțiunii de oxido-reducere.
11. Ce derivat al aloxazinei se obține la interacțiunea 2,3-diaminotoluenului cu aloxan? Numiți produsul de reacție.

Lucrare de laborator

1. Solubilitatea acidului uric și a sării lui neutre în apă

Acidul uric se dizolvă greu în apă. În apă rece el practic este insolubil (o parte acid revine la 39000 părți apă). La adăugarea soluției de NaOH se formează uratul de natriu solubil în apă.

Sărurile acidului uric (urații) se formează din forma lui lactimică:



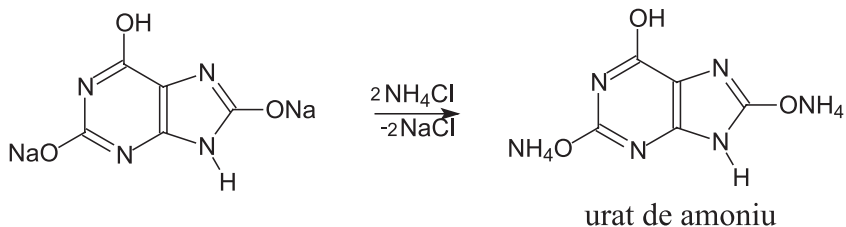
Caracterul foarte slab acid al acidului uric condiționează substituția atomilor de hidrogen din pozițiile 2,8. Sărurile trisubstituite ale acidului uric nu sunt cunoscute.

Experiență: Într-o eprubetă luați o cantitate mică de acid uric (pe vârful bisturiului). Apoi picurați apă agitând probeta. 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 $C=2 \text{ mol/l}$ imediat se formează uratul neutru de sodiu solubil în apă și soluția devine străvezie. Soluția obținută se păstrează pentru următoarele experiențe.

2. Formarea uratului de amoniu.

Sărurile de amoniu ale acidului uric sunt insolubile în apă. La tratarea uratului neutru de sodiu cu clorură de amoniu se formează uratul de amoniu sub formă de sediment alb.

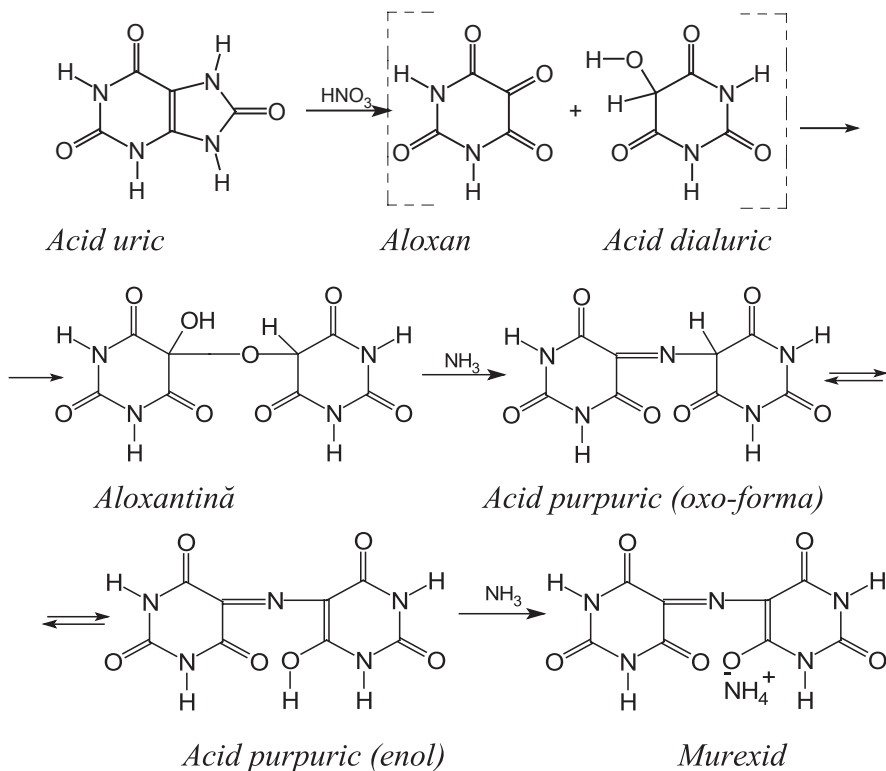


Experiență: Într-o eprubetă luați 2-3 picături soluție de urat de sodiu neutru (vezi experiența 1) și adăugați o picătură soluție saturată de clorură de amoniu. Imediat se formează precipitatul alb al uratului de amoniu. Pe o lamă de sticlă luați o picătură de această soluție și adăugați o picătură soluție HCl cu $C=2 \text{ mol/l}$. 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.

3. Identificarea acidului uric (reacția murexidică)

Prin încălzirea acidului uric cu acid azotic și adăugarea ulterioară la amestecul reactant a amoniacului se formează un compus roșu-purpuriu care prezintă sarea de amoniu a acidului purpuric, numită *murexid*. Reacția decurge în câteva etape. Sub acțiunea acidului azotic acidul uric se oxidează formând un amestec de aloxan și acid dialuric, care prin condensare formează aloxantina iar în exces de amoniac duce la transformare în *murexid*.



Formarea murexidului este o reacție calitativă pentru identificarea purinelor, care în prealabil sunt oxidate (cu acid azotic) până la aloxantină.

Experiență: Pe o lamelă de sticlă se ia o picătură soluție de sare neutră a acidului uric (vezi exp.1). Adăugați o picătură acid azotic concentrat și evaporați atent soluția obținută la flacăra becului de gaz (ținând lama de sticlă la o distanță de 8-10 cm). După răcire adăugați o picătură soluție de amoniac. Imediat apare o culoare purpurii – violetă.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 340-349.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.24. ALCALOIZII

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre clasificarea chimică a alcaloizilor după caracterul heterociclului component și principalele reacții de identificare a alcaloizilor.

Nivelul inițial de cunoștințe:

1. Aciditatea și bazicitatea compușilor organici heterociclici.
2. Structura și proprietățile compușilor heterociclici cu inele condensate.

Conținutul lucrării:

1. *Seminar: „Alcaloizi”*
 - 1.1. Alcaloizii. Clasificarea și răspândirea în natură.
 - 1.2. Reacții generale și specifice de identificare a alcaloizilor.
 - 1.3. Reprezentanți mai importanți ai alcaloizilor:
 - Grupa piridinei și piperidinei (nicotina, anabazina, coniina);
 - Grupa chinolinei și izochinolinei (chinina, papaverina, morfina, codeina);
 - Grupa purinei (cafeina, teobromina, teofilina);
 - Grupa tropanului (atropina, cocaina);
 - Grupa indolului (rezerpina, stricnina);
 - Alcaloizi, derivați ai acidului lisergic.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. *Lucrare de laborator: Reactivitatea chimică și identificarea alcaloizilor.*

Tematica lucrului individual

1. Prezența clasificarea alcaloizilor. Ce fel de reacții calitative sunt cunoscute pentru identificarea alcaloizilor.
2. Prezența structura alcaloizilor mai principali: nicotina, anabazina, coniina; chinina, papaverina, morfina, codeina; atropina, cocaina; rezerpina, stricnina și caracteristica scurtă a lor.
3. Scrieți reacția care demonstrează prezența ciclului chinolinic și a celui chinuclidinic în chinină. Prezența derivații sintetici antimalarici ai chinolinei.
4. Descrieți reacția taleiochimică și importanța ei.

- Prin ce se deosebește codeina de morfină. Din ce cauză codeina nu reacționează cu clorura de fier (III) (reacție calitativă)?
- Reieșind din 2-metilpiridină și acetilenă sintetizațiconiină (α -propilpiperidină).

Lucrare de laborator

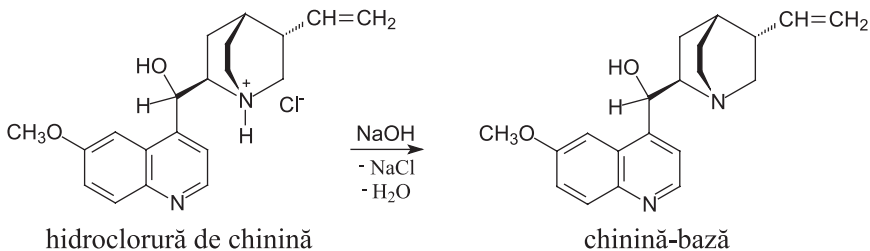
1. Reacții comune ale alcaloizilor.

La așa numiți reactivi comuni pentru identificarea alcaloizilor se referă soluția saturată de acid picric, tanina, soluția de iod în iodură de potasiu. Acești reactivi se folosesc la cercetări medico – judiciare avînd scopul evidențierii cazurilor de intoxicare cu alcaloizi. Dacă reacția este pozitivă, se efectuează un șir de reacții particulare la anumiți alcaloizi.

Experiență: Într-o eprubetă luați o picătură soluție de clorhidrat al chininei (chininum hydrochloricum) și 5 picături apă. Pe o lamă luați cu pipeta 3 picături soluție obținută și adăugați consecutiv câte o picătură soluție de iod în iodură de potasiu, soluție de taniină de 0,5% și soluție saturată de acid picric. În toate cazurile se formează sedimente. Atrageți atenție la caracterul lor și fixați, care din ele sunt mai vizibile.

2. Solubilitatea sărurilor alcaloizilor și a alcaloizilor-baze

Alcaloizii manifestă proprietăți bazice și în natură există sub formă de săruri cu unii acizi. Alcaloizii-baze nu sunt solubili în apă dar numai în solvenți organici.

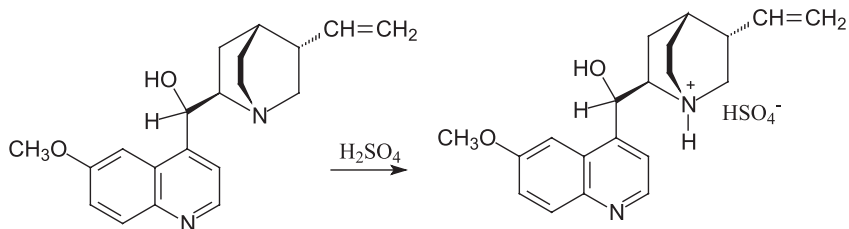


Experiență: La soluția hidroclorurii de chinină adăugați o picătură de soluție NaOH cu C = 2 moli/l. Imediat apare un sediment de culoare albă al chininei-bază, care este insolubil în apă.

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. Ca urmare se formează hidrosulfatul de chinină solubil în apă.



chinină-bază

hidrosulfatul de chinină

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.

3. Fluorescența soluțiilor diluate a sulfatului de chinină.

Fluorescența se observă mai evident privind eprubeta cu soluție din partea de sus. La iradierea cu lumină solară aprinsă sau cu lumină electrică fluorescența se observă slab.

Fluorescența dispăre imediat la adăugarea acidului clorhidric și la alcalinizare.

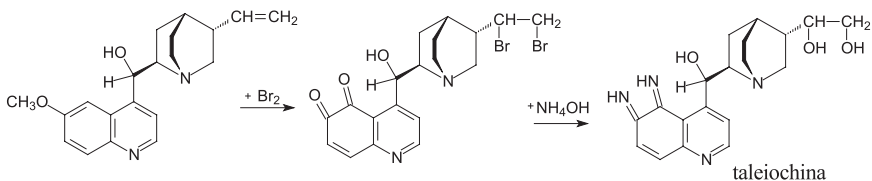
Efectul maximal are loc folosind lampa de cuarț, lumina căreia este bogată cu raze ultraviolete.

Experiență: Într-o eprubetă la 2 ml de soluție a clorurii de chinină de 1 % adăugați 10 ml apă distilată și agitați. Observați fluorescența albastră a soluției.

4. Reacția chininei cu apa de brom și amoniac (reacția taleiochinică)

Această reacție este un exemplu de reacții particulare la alcaloizi. Ea se efectuează după ce s-au făcut reacțiile comune ale alcaloizilor și s-a

demonstrat prezența unui alcaloid. Reacția taleiochinică decurge după următoarea schemă:



Prin tratarea chininei cu brom și condensarea ulterioară a produselor de oxidare cu amoniacul se formează taleiochina de culoare verde.

Experiența: 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 tratată se colorează în smarald-verzui.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”*, p. 350-355.
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.25. LUCRAREA DE TOTALIZARE Nr. 5

Combinatii heterociclice

Sarcini de evaluare:

1. Clasificarea și nomenclatura compușilor heterociclici. Prezentați structura și numiți următoarele substanțe conform nomenclaturii IUPAC: furan, pirol, toifen, pirazol, imidazol, oxazol, izooxazol, tiazol.
2. Argumentați caracterul aromatic al pirolului, piridinei, pirazolului, oxazolului, tiazolului.
3. Care sunt metodele principale de preparare a pirolului, furanului, tiofenului? Scrieți reacțiile corespunzătoare.
4. Scrieți schema transformărilor reciproce ale pirolului, furanului, tiofenului (I. C. Iuriev). În ce condiții decurg aceste reacții?
5. Arătați schema fabricării industriale a furfurolului. Descrieți reacțiile furfurolului, care caracterizează utilizarea lui.

6. Scrieți reacțiile de substituție electrofilă (S_E) ale pirolului, furanului, tiofenului. Prezentați exemple de nitrare, sulfonare, alchilare și acilare. Argumentați substituția electrofilă predominant în poziția α .
7. 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.
8. Caracterizați proprietățile acide și bazice ale pirolului, pirazolului, imidazolului, indolului.
9. Unele 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.
10. Din acid succinic, acetilenă și substanțe anorganice corespunzătoare sintetizați 2-acetilpirol.
11. Explicați structura și starea aromatică a hemului. În ce constă rolul fiziologic al hemoglobinei?
12. Cum se obține indolul și derivații indolului prin metodele Cicibabin și Fischer? Scrieți reacțiile.
13. Explicați, din ce cauză reacțiile de substituție electrofilă (S_E) în molecula indolului decurg predominant în poziția β . Scrieți reacțiile de nitrare și sulfonare a indolului.
14. Scrieți schema reacțiilor de formare a heteroauxinei și a serotoninei din triptofan. Numiți acești compuși după nomenclatura sistematică. Indicați importanța lor.
15. Arătați schema sintezei antipirinei după metoda Knorr. Obțineți amidopirină din antipirină. Analgina și butadiona. Importanța lor.
16. Caracterizați grupa tiazolului. Scrieți formula generală a penicilinelor. Ce peniciline cunoașteți? Explicați, din ce cauză penicilinele nu pot fi sterilizate în mediu apos.
15. Argumentați caracterul aromatic al piridinei, chinolinei și pirimidinei.
16. Prin ce metode se pot obține piridina și chinolina? Scrieți ecuațiile reacțiilor.
17. Descrieți proprietățile chimice ale piridinei și chinolinei. Argumentați decurgerea substituției electrofile în molecula piridinei în poziția 3, iar în molecula chinolinei – în pozițiile 5 și 8, luând ca exemplu nitrarea și sulfonarea lor.

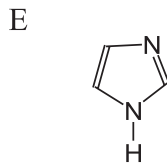
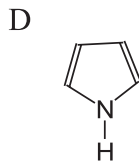
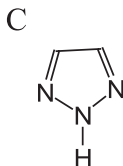
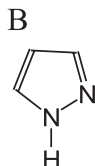
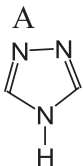
18. În baza structurilor piridinei și benzenului, comparați comportarea lor la acțiunea cu agenți nucleofili. Prezentați reacțiile de hidroxilare și aminare.
19. Prezentați formula de structură a (piridoxinei) vitaminei B₆ și transformarea ei în piridoxal. Care este importanța biologică a acestor combinații?
20. Scrieți schema reacțiilor de obținere a vitaminei PP, cordiaminei, tubazidei și ftivazidei, Dați denumirea lor chimică, indicați importanța și utilizarea lor. Prezentați reacția de oxido-reducere care stă la baza funcționării cofermentului nicotinamidadeninucleotidă (NAD⁺).
21. Derivații funcționali ai chinolinei. Scrieți formulele de structură a atofanului, oxinei, 5-NOC, rivanolului. Dați denumirea lor chimică, indicați pe ce se bazează întrebunțarea lor.
22. Caracterizați grupa piranului, α- și γ-pironele, Cum se obține γ-pirona? Explicați reacția de formare a sărurilor de piriliu, starea lor aromatică și importanța lor.
23. Grupa benzopiranului, α- și γ-cromonele, flavona, cuercetina, luteolina, catechina? Importanța lor.
24. Scrieți ecuațiile reacțiilor:
 1. γ-pironă + H₂SO₄ → ...;
 2. γ-cromonă + HClO₄ →
25. Caracterizați grupa pirimidinei (metode de preparare, proprietăți, importanța).
26. Scrieți reacția de obținere a acidului barbituric din uree și acid malonic. Lămuriți tautomeria și proprietățile acide ale acidului barbituric Scrieți formulele de structură a celor mai importanți barbiturați, a vitaminei B₁. Care este importanța lor?
27. Grupa pirazinei. Cum se obține pirazină din glioxal și etilendiamină? Descieți proprietățile chimice ale pirazinei.
28. Din p-amino-N,N-dimetilanilină și reagenții anorganici corespunzători sintetizați albastru de metilen, importanța lui.
29. Scrieți formulele de structură ale următoarelor combinații heterociclice: 7H-purină, 1H-purină, 3H-purină, 9H-purină, 1,3-dietil-7H-purină, 2,6,8-trihidroxipurină, 6-amino-9H-purină.
30. Obțineți purină din acid uric și prin condensarea diaminopirimidinelor cu acizii carboxilici. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

31. Explicați tautomeria lactim-lactamică luând ca exemple hipoxantina, xantina, acidul uric. Lămuțiți proprietățile acido-bazice ale lor.
32. Reprezentați formulele de structură a xantinelor metilate, cum se obțin pe cale sintetică. Dați denumirea lor chimică și caracterizați activitatea lor fiziologică.
33. Completați ecuațiile următoarelor reacții:
 - a) 6-hidroxiipurină + NaOH \rightarrow ...;
 - b) 2,6,8-trihidroxiipurină + 2Na \rightarrow ...;
 - c) riboflavină + Cu(OH)₂ \rightarrow
34. Descrieți reacția murexidică și arătați importanța ei.
35. Caracterizați grupa pteridinei. Prezentați metodele de obținere a pteridinei și a aloxazinei.
36. Prezentați formula de structură a 2-amino-4-hidroxi-6-metilpteridinei. Cu care din următorii reagenți va reacționa această combinație: sodiu metallic, nitrit de sodiu în mediu acid, acid sulfuric dil.?
37. Reprezentați formulele de structură ale pteridinei și acidului folic. În ce constă rolul fiziologic al acidului folic?
38. Grupa benzopteridinei: aloxazina și izoaloxazina, riboflavina (vitamina B₂) și importanța ei. Care este partea activă a coenzimei FAD și ce reacție stă la baza acțiunii de oxido-reducere.
39. Ce derivat al aloxazinei se obține la interacțiunea 2,3-diaminotoluenului cu aloxan? Numiți produsul de reacție.
40. Prezentați clasificarea alcaloizilor. 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)?
41. Reieșind din 2-metilpiridină și acetilenă sintetizați coniină (α -propilpiperidină).

TESTE

(cu un singur răspuns corect)

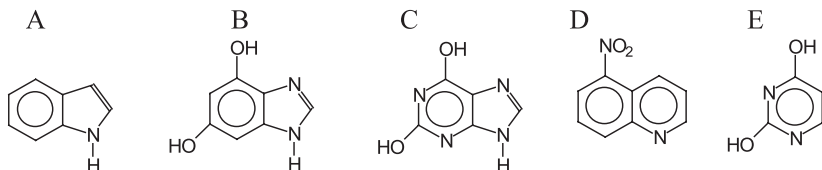
1. Care formulă de structură reprezintă imidazolul ?



2. În care substanță din cele prezentate se conține ciclul tetrahidrotofenui:

A. Valină; B. adenina; C. biotina; D. cafeina; E. porfina.

3. Care dintre substanțele prezentate reprezintă un derivat al purinei:



4. Una din etapele de sinteză a furacilinei constă în nitrarea furfuro-lului. După care mecanism decurge această reacție:

A. A_N ; B. A_E ; C. S_N ; D. S_E ; E. S_N2 .

5. Care sistem heterociclic este parte componentă a acidului folic?

A. purină; B. Pteridină; C. Pirimidină; D. chinolină; E. Piridină.

6. Ce sistem heterociclic condensat intra în componența coenzimei NAD^+ ?

A. guanina; B. purina; C. adenina; D. piridina; E. nicotinamida.

7. Din care substanță din cele prezentate mai jos se sintetizează acidul nicotinic?

A. 2-metilchinolină; B. 2- metilpiridină; C. 3-metilpiridină;
D. 4-metilpiridină; E. 5-metilpiperidină.

8. Numiți produsul ce se obține în reacția de sulfonare a pirolului:

A. β -nitropirol; B. γ -sulfopirol; C. β -sulfopirol;
D. α -sulfopirol; E. 5-sulfopirol.

9. Care este produsul intermediar al procesului de sinteză a nicotina-midei din β -picolină?

A. anhidrida nicotinică; B. acid izonicotinic; C. nicotinat de metil;
D. acid nicotinic; E. nicotinat de propil.

10. Ce reagent se folosește pentru obținerea cafeinei din xantină?

A. iodura de amid; B. iodura de butil; C. iodura de propil;
D. iodura de etil; E. iodura de metil.

11. Ce substanță se obține la interacțiunea triptofanului cu aldehida formică?

A. acid 2-hidroxi-3-indolilbutanoic;
B. acid 2-hidroxi-3-indolilpropanoic;
C. acid 2-metilimino-3-indolilbutanoic;
D. acid 2-metilenimino-3-indolilpropanoic;
E. acid 3-hidroxi-2-indolilpropionic.

12. În care poziție se va bromura antipirina în prezența catalizatorului FeBr_3 ?
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.
13. Care din substanțele prezentate mai jos se utilizează în medicină ca barbiturat?
A. acidul barbituric; B. acidul 2-etil-5-izoamilbarbituric;
C. acidul 5,5-dietilbarbituric; D. acidul 2-etil-5-fenilbarbituric;
E. acidul 5-etil-2-fenilbarbituric.
14. Din care omolog al piridinei se sintetizează cordiamina (un stimulator al sistemului nervos central)?
A. α -picolină; B. γ -picolina; C. β -picolină;
D. γ -etilpiridină; E. α -etilpiridină.
15. Alegeți din variantele propuse denumirea sistematică a pirimidinei:
A. diazol-1,3;
B. diazina-1,3;
C. diazepina-1,4;
D. azina
E. azol
16. Dați denumirea sistematică a imidazolului:
A. diazol-1,3;
B. azina;
C. diazina-1,3;
D. azol;
E. tiazol
17. Din variantele propuse mai jos alegeți alcaloidul din grupa piridinei:
A. chinina;
B. nicotina;
C. morfina;
D. cocaina;
E. anabazina.
18. Din variantele propuse mai jos alegeți alcaloidul din grupa chinolinei:
A. chinina;
B. cafeina;
C. papaverina
D. codeina
E. atropina.

19. Din variantele propuse mai jos alegeți alcaloidul din grupa tropanului:
- A. cocaina;
 - B. teofilina;
 - C. morfina;
 - D. anabazina;
 - E. codeina.
20. Alegeți molecula substanței care conține centru N-H acid:
- F. furan;
 - G. piridina;
 - H. imidazol;
 - I. pirimidina;
 - J. chinolina.

(cu răspuns multiplu)

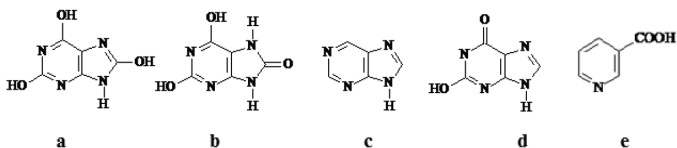
21. Piridina în reacțiile cu clorura de hidrogen și cu iodură de metil manifestă următoarele proprietăți:
- A. electrofile
 - B. bazice
 - C. nucleofile
 - D. acide
 - E. aromatice
22. În componența căror vitamine se conține ciclul pirimidinic?
- A. vitamina B₁
 - B. vitamina B₂
 - C. vitamina PP
 - D. vitamina B₆
 - E. vitamina B₁₂
23. Alegeți formele tautomere caracteristice pentru acidul barbituric?
- A. ceto-lactamă
 - B. ceto-lactimă
 - C. ceto-enolică
 - D. lactam-lactima
 - E. amino-imină
24. Denumirile sistematice ale formelor tautomere ale acidului uric sunt:
- A. 1,3,7-trioxopurină

- B. 1,3,7-trioxopirimidină
 - C. 2,6,8-trioxopurină
 - D. 2,6,8-trihidroxipirimidină
 - E. 2,6,8-trihidroxipurină
25. Ce substanțe se obțin la interacțiunea guaninei și adeninei cu acidul azotos?
- A. purină
 - B. pirimidină
 - C. hipoxantină
 - D. acid uric
 - E. xantină
26. Denumirile sistematice ale xantinelor metilate sunt:
- A. 1,3-dimetil-2,4-dioxopurină
 - B. 1,3-dimetil-2,6-dioxopurină
 - C. 1,3,7-trimetil-2,6-dioxopurină
 - D. 3,7-dimetil-2,6-dioxopurină
 - E. 3,7-dimetil-2,4-dioxopurină
27. Care sunt produsele intermediare în procesul de sinteză a nicotina-midei din β -picolină?
- A. anhidrida nicotinică
 - B. acid izonicotinic
 - C. acid nicotinic
 - D. clorura de nicotină
 - E. nicotinatul de etil
28. Riboflavina intra în componența coenzimelor de oxidă-reducere FAD și FADH₂, care sunt componentele constituente a moleculei de riboflavină?
- A. pteridina
 - B. xilitol
 - C. ribitol
 - D. izoaloxazina
 - E. pirazină
29. Care afirmații **nu** sunt corecte?
- A. piridina este supraaromatică
 - B. în reacții cu HCl atomul de azot piridinic manifestă proprietăți bazice
 - C. reacția piridinei cu iodura de metil decurge după mecanismul de substituție electrofilă

- D. ciclul piridinic face partea din NAD^+ .
E. piridina este mai activă decât benzenul în reacții de substituție electrofilă
30. Alegeți compuși componenta structurală a cărora este pirimidina:
A. triptofan
B. purina
C. acidul uric
D. histidina
E. taurina
31. Alegeți afirmațiile corecte:
A. pirazolul este aromatic
B. pirazolul este izomerul pirimidinei
C. atomul de azot pirolic în pirazol manifestă proprietăți bazice
D. atomul de azot piridinic în pirazol manifestă proprietăți bazice;
E. pirazolul este izomerul imidazolului.
32. În componența căror compuși intră imidazolul?
A. adenina
B. citozina
C. histamina
D. prolina
E. uracil.
33. Care tipuri de izomerie sunt caracteristice pentru acidul barbituric?
A. tautomeria ceto-enolică;
B. ciclo-oxo tautomerie;
C. tautomerie lactim-lactamică;
D. cis-trans izomerie;
E. izomerie oprică.
34. Care forme tautomere a acidului barbituric conțin doar atomii de azot de tip piridinic?
A. lactam-cetoforma
B. lactim-cetoforma
C. forma lactam-enolică
D. forma lactim-enolică.
E. ceto-enolică

35. Care formule din cele prezentate corespund acidului uric?

- A. a
B. b
C. c
D. d
E. e



36. Care afirmații pentru acidul uric sunt corecte?

- A. monobazic
B. bibazic
C. mai stabil în forma lactamă
D. mai stabil în forma lactimă
E. formează urați acizi și neutri;

37. Alegeți combinațiile heterociclice pentaatomice cu un heteroatom.

- A. piridina;
B. pirol;
C. imidazol;
D. pirimidina.
E. tiofen

38. Alegeți combinațiile heterociclice pentaatomice cu doi heteroatomi.

- A. piridina;
B. pirol;
C. imidazol;
D. pirimidina.
E. tiazol

39. Care combinații din lista propusă conțin indol?

- A. histamina
B. serotonina
C. prolina
D. adrenalina
E. triptofan.

40. Alegeți compuși pentru care este caracteristică proba murexidică.

- A. acidul barbituric;
B. teofilina;
C. acidul nicotinic;
D. atropina;
E. acidul uric

Lucrare de laborator

Sinteza organică: "Diazotarea și azocombinarea"

Scopul lucrării: A acumula deprinderea practică 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; 2.3. Heliantina;
 - 2.2. Iodbenzenul; 2.4. Roșu de p-nitroanilină;
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.

III.26. 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:

- a) Noțiune de tautomerie.
- b) Structura și hidroliza N-glicozidelor.
- c) Structura și proprietățile esterilor.
- d) Legătura de hidrogen.

Conținutul lucrării:

1. *Seminar: „Structura primară și secundară a acizilor nucleici”*
 - 1.1. Componența acizilor nucleici: baze nucleice pirimidinice și purinice, nucleozide, nucleotide.
 - 1.2. Acizi dezoxiribonucleici (ADN). Structura primară și secundară.
 - 1.3. Acizi ribonucleici (ARN). Structura primară și secundară.

1.4. Structura și rolul biologic al coenzimelor nucleotidice: ATP, NAD⁺-NADH, FAD-FADH₂.

2. *Evaluarea lucrului individual.*

Tematica lucrului individual

1. Prezentați formulele de structură și tautomeria bazelor pirimidinice și purinice ce intră în componența acizilor nucleici. Dați denumirile lor. Care formă tautomerică este mai stabilă?
2. Care substanțe se numesc nucleozide? Scrieți formulele de structură a nucleozidelor, care intră în componența acizilor nucleici ADN și ARN. Numiți aceste nucleozide.
3. Care baze heterociclice se obțin la interacțiunea guaninei, adeninei și citozinei cu acidul azotos. Numiți substanțele obținute.
4. Hidroliza nucleozidelor. Scrieți schema hidrolizei acide a citidinei, uridinei, adenozei și dezoxiadenozinei. Numiți produsele obținute.
5. 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.
6. 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.
7. Hidroliza nucleotidelor. Scrieți schema hidrolizei acide complete a acidului 5'-adenilic, 5'-timidilic etc. În componența căror acizi nucleici (ADN sau ARN) intră aceste nucleotide?
8. 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.
9. Bazele complementare. Care bază nucleică pirimidinică este complementară cu baza purinică – guanina? Scrieți schema formării legăturilor de hidrogen între aceste baze.
10. 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.
11. Scrieți schema reacțiilor de transformare reciprocă a ATP, ADP și AMP. Ce importanță biologică are ATP?

12. Care este rolul ATP în biosinteza proteinelor? Pentru α -aminoacizii valina, leucina, alanina, serina etc. care participă la biosinteza proteinelor scrieți schema reacției cu ATP și cu tARN.
13. Scrieți formula de structură a coenzimelor NAD^+ , FAD și numiți componentele constituente. Care fragment a moleculei ia parte în reacțiile de oxido-reducere? Scrieți schema acestor procese.
14. Prezentați formula de structură a coenzimei NADH și schema reacției de reducere a acetaldehidei în etanol cu participarea acestei coenzime.
15. Prezentați reacția de transformare a acidului malic în acid oxalilacetic, acidului lactic în acid piruvic, cu participarea coenzimei NAD^+ . Care este rolul coenzimei în aceste reacții?

Lucrare de laborator

II. Sinteza organică: „Oxidarea”

Scopul lucrării: A însuși operațiunile 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:
 - 2.1. Acid benzoic; 2.4. p-Benzochinonă;
 - 2.2. Acid m-nitrobenzoic; 2.5. Acid ftalic;
 - 2.3. Antrachinonă 2.6. Acid izoftalic;
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. C.Cheptănanaru. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 356-370.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.27. LIPIDE HIDROLIZABILE

Scopul temei: formarea cunoștințelor despre structura și proprietățile chimice ale lipidelor hidrolizabile (triacilgliceridelor și fosfolipidelor) și a componentelor 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:

1. Seminar: "Lipidele hidrolizabile"
 - 1.1. Lipidele hidrolizabile (neutre). Grăsimile naturale un amestec de triacilgliceride.
 - 1.2. Acizii grași superiori ce intră în componența lipidelor. Structura, nomenclatura și conformația lor. Oxidarea lipidelor. Oxidarea peroxidică și β -oxidarea acizilor grași. Importanța biologică.
 - 1.3. Lipidele complexe. Acizii fosfatidici. Fosfolipidele: fosfoacilglicerinele (fosfatidilcolamine – cefaline, fosfatidilcoline – lecitine), sfingomielinele. Structura și hidroliza lor. Glicolipidele (cerebrozide și ganglioizide). Structura, hidroliza și importanța biologică.
 - 1.4. Ceruri și tvinuri.
 - 1.5. Structura și clasificarea prostaglandinelor.
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. *Lucrare de laborator:* Proprietățile fizice și chimice ale grăsimilor.

Tematica lucrului individual

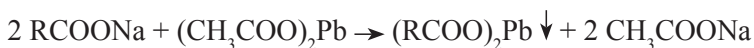
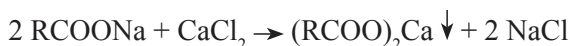
1. Prezența structura acizilor grași superiori saturați și nesaturați luând în considerare conformația lor.
2. Scrieți schemele reacțiilor de obținere a triacilglicerinelor: palmitoleostearinei, oleolinoleostearinei, linoleopalmitostearinei etc.
3. Scrieți reacțiile de hidroliză acidă și bazică a triacilglicerinelor: dioleostearinei, linoleodioleinei, dipalmitostearinei etc.

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 β -oxidare a acizilor grași saturați palmitic și stearic. Descrieți mecanismul lor.
10. Ceruri și tvinuri, structura, proprietățile și importanța.
11. Noțiuni despre structura, clasificarea și importanța prostaglandinelor.

Lucrare de laborator

1. Formarea sărurilor insolubile de calciu și de plumb ale acizilor grași superiori.

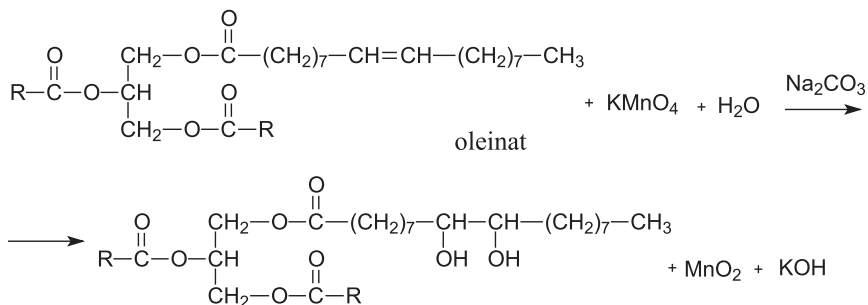
Sărurile de magneziu, de calciu și de plumb ale acizilor grași superiori nu sunt solubile în apă, deaceia în apa dură săpunul nu face spumă și capacitatea de spălare scade.



Experiență: În două eprubete se introduc câte 5 picături de soluție de săpun. Într-o eprubetă se adaugă o picătură soluție de clorură de calciu de 5%, iar în cealaltă se adaugă o picătură de soluție acetat de plumb de 10%. Conținutul eprubetelor se agită și se observă formarea unui precipitat alb în fiecare eprubetă și prin agitare nu se formează spumă.

2. Demonstrarea caracterului nesaturat al acizilor grași superiori.

Legătura dublă în moleculele acizilor grași din grăsimi conferă grăsimilor caracter nesaturat și posibilități de adiție și de oxidare. De exemplu, reacția cu KMnO_4 în mediu slab bazic:



Experiență: Într-o eprubetă se introduc 2–3 picături de ulei de floarea soarelui, 2 picături soluție de Na_2CO_3 de 5 % și o picătură soluție de KMnO_4 de 1 %. Conținutul eprubetei se agită intens. Are loc schimbarea culorii soluției din roșie-malinie în incolor sau se poate observa niște fulgi cafenii de MnO_2 .

3. 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. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 371-383.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.28. 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. Seminar: „Structura și proprietățile terpenoidelor”.
 - 1.1. Clasificarea terpenoidelor după numărul de unități izoprenice și numărul de cicluri. Regula izoprenică.
 - 1.2. Monoterpeni – citral, limonen, α -pinen, camfora.
 - 1.3. Noțiuni despre structura carotinoidelor- scualenului, β -carotinei, retinolului (vitaminei A).
2. Evaluarea îndeplinirii lucrului individual.
3. *Lucrare de laborator: Proprietățile fizice și chimice ale terpenoidelor.*

Tematica lucrului individual

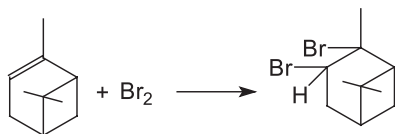
1. Clasificarea izoprenoidelor după numărul de unități izoprenice și numărul de cicluri.
2. Formulați regula izoprenică. Scrieți formulele de structură ale următoarelor izoprenoide: ocimen, citral, limonen, pinen, mentol, camfora, scualen, β -carotină, retinol (vitamina A). Evidențiați unitățile elementare ale izoprenului.
3. Reprezentați conformațiile limonenului, mentolului, α -pinenului, borneolului, camforului.
4. Evidențiați centrele chirale în moleculele limonenului, mentolului, α -pinenului, camforului. Ce număr de stereoisomeri are camforul și din ce cauză?

5. Scrieți schemele reacțiilor de sinteză a camforului, terpinului, mentolului și esterului lor izovalerianic.
6. În componența medicamentului validol se conține esterul izovalerianic ale mentolului. Scrieți ecuația reacției de formare a acestui ester.
7. Scrieți reacțiile camforului cu următorii reagenți: brom, 2,4-dinitrofenilhidrazină, hidroxilamină. Importanța acestor reacții.
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 mentandiolului-1,8?
10. Care substanțe se numesc carotinoide? Scrieți formulele de structură a β -carotenului, retinolului, retinalului și indicați fragmentele izoprenice. Ce importanță biologică are β -carotenul și vitamina A ?

Lucrare de laborator

1. Argumentarea stării nesaturate a terpenilor.

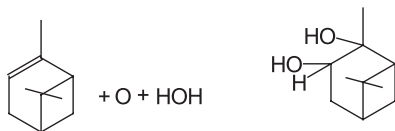
Prezența legăturii duble în pinen (α – și β –) poate fi argumentată prin reacția cu apă de brom:



Experiență. Într-o eprubetă luați 2 picături apă de brom și o picătură ulei de terebentină. La agitare energetică apa de brom decolorează. Adăugarea încă a 2 picături apă de brom nu duce la schimbarea culorii.

2. Oxidarea terpenilor cu permanganat de potasiu

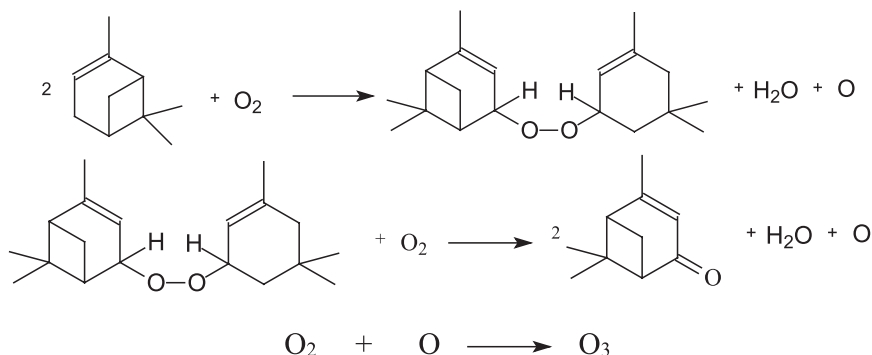
Oxidarea pinenului se face cu soluție diluată de permanganat de potasiu conform reacției Wagner:



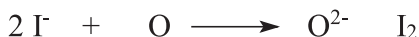
Experiență. Într-o eprubetă cu o picătură soluție KMnO cu C=0,1moli/l și 5 picături apă adăugați o picătură ulei de terebentină și agitați energic. Culoarea roză a soluției KMnO dispare, ce demonstrează caracterul nesaturat al pinenului.

3. Activarea oxigenului din aer cu terpeni.

Terpenii se oxidează ușor cu oxigenul din aer formând peroxizi, care elimină monooxigen și ca urmare, ozon nestabil.



Prezența oxigenului atomic se demonstrează prin oxidarea iodurii:



Formarea ozonului în pădurile de pin influențează pozitiv în tratamentul bolnavilor de tuberculoză. Capacitatea terpenilor de a activa oxigenul din aer stă la baza utilizării uleiurilor eterice cu scop de dezinfecție.

Experiență. Într-o eprubetă luați o picătură soluție amidon cu C=0,5 %, o picătură soluție KI cu C=0,5moli/l și o picătură terebentină. Agitați energic conținutul eprubetei. Imediat apare culoarea violetă, care trece în albastru – ce confirmă formarea iodului ca rezultat al oxidării iodurii de potasiu.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 384-395.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.29. STEROIDE

Scopul lucrării: acumularea cunoștințelor despre principiile structurii și stereochemia steroizilor; formarea cunoștințelor referitoare la principalele grupe de steroizi și importanța steroizilor în chimia medicamentului.

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. *Seminar: „Structura și proprietățile steroidelor”*
 - 1.1. Stereochemia scheletului steric. Cis- și trans-decaline. Nomenclatura configurațiilor α și β -steranului.
 - 1.2. Structura hidrocarburilor, care se consideră drept bază structurală a steroidelor. Nomenclatura steroidelor.
 - 1.3. Structura și proprietățile sterolilor, acizilor biliari, hormonilor, agliconilor glicozidelor cardiotonice. Noțiuni despre medicamente steroidice.
2. Evaluarea lucrului individual.

Tematica lucrului individual

1. Reprezentați structura, numerotarea atomilor de carbon, indexarea ciclului steranului (ciclopentanperhidrofenantren, gonan), 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 taurina (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 esterai ai steroidelor: dezoxicorticosteronă-21-acetat, hidrocortizonă-21-acetat, testosteronă-17-propionat, estradiol-3-benzoat, estradiol-3,17-dipropionat.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănar. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 397-405.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

III.30. LUCRAREA DE TOTALIZARE Nr. 6

Acizi nucleici. Lipide hidrolizabile. Terpenoide. Steroide

Sarcini de evaluare:

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 legăturilor 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 α -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 NAD⁺, FAD și numiți componentele constituente. 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 oxalic, acidului lactic în acid piruvic, cu participarea coenzimei 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: palmitoleostearinei, 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 lecitelor), 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 β -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, scualen, β -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 β -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, prednizolonă, 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 taurina (acidul 2-aminoetansulfonic). Ce substanțe biologic 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.

TESTE**Cu un singur răspuns corect**

- Care din substanțele de mai jos intră în componența fosfolipidelor:
A. 1,1,2-triclorețan; B. 2,3-dihidroxiopropanal; C. 1,3-propandiol;
D. 1,2,3-propantriol; E. 1,2-propandiol.
- Ce acid gras saturat se obține la hidroliza acidă a acidului fosfatidic, care conține radicalii acizilor arahic și arahidonic?
A. $C_{17}H_{35}COOH$ B. $C_{19}H_{31}COOH$ C. $C_{19}H_{39}COOH$
D. $C_{18}H_{34}COOH$ E. $C_{19}H_{33}COOH$
- Care nucleozidă din cele prezentate intră în componența ARN-ului?
A. adenzina; B. uridina; C. guanozina;
D. citidina; E. timidina.
- Denumirea sistematică a mentolului este:
A. 1-metil-4- izopropilciclohexenă;
B. 4-metil-1- izopropienilciclohexanol-1;
C. 4-izopropil-1-metilciclohexenă;
D. 2-izopropil-5-metilciclohexanol-1;
E. 2-metil-4-izopropilciclohexanol.
- Ce acid gras nesaturat se obține la hidroliza acidă a 1-miristi-
oil-2-palmitoil-3-oleoilglicerinei?
A. lauric; B. arahic; C. oleic; D. linolic; E. palmitoleic.
- Denumirea sistematică a bazei nucleice pirimidinice din fragmentul
de ARN cu succesiunea GUA este:
A. 2-amino-6-oxopurină
B. 2,4-dioxopirimidină
C. 2,6-dioxopirimidină
D. 2-aminopirimidină
E. 2-oxo-6-aminopirimidină
- Denumirea corectă a cefalinei, ce conține acizii stearic și oleic este:
A. acid stearo-oleofosfatidic
B. acid oleo-stearofosfatidic
C. stearooleofosfatidilcolină
D. stearooleofosfatidilcolamină
E. fosfoacilstearooleoglicerină
- Care dintre acizii prezentați mai jos este un acid gras saturat?
A. acid arahic; B. acid arahidonic; C. acid oleic;
D. acid linolenic; E. acid linolic.

9. Acetilcolina este un neuromediator răspândit în țesutul nervos. Din care substanță se sintetizează în organism acetilcolina?
 A. colamină; B. colină; C. dofamină;
 D. coenzima A; E. malonilcoenzima A.
10. Care hidrocarbură stă la temelia structurii chimice a hormonilor sexuali masculini?
 A. pregnanul; B. colanul; C. estranul; D. colestanolul; E. androstanul.
11. Care acid gras se obține la hidroliza acidă a triacilglicerinei 1-oleoil-2-palmitoil-3-linolenoilglicerină?

A. $C_{17}H_{35}COOH$; B. $C_{17}H_{31}COOH$; C. $C_{13}H_{31}COOH$; D. $C_{13}H_{27}COOH$; E. $C_{15}H_{31}COOH$.

12. Care substanță dintre cele enumerate mai jos este parte componentă a lecitinelor?
 A. colamina; B. colina; C. dofamina;
 D. noradrenalina; E. adrenalina.
13. Ce bază nucleică se obține la hidroliza acidă a citidinei?
 A. 2,4-dioxipurină
 B. 2-amino-4-hidroxipurina
 C. 2-oxo-4-aminopurină
 D. 2,4-dioxopirimidină
 E. 2-oxo-4-aminopirimidină
14. Care acid dintre cei prezentați mai jos intră în componența lecitinei linoleo-palmito-fosfatidilcolinei?
 A. $C_{11}H_{23}COOH$; B. $C_{13}H_{27}COOH$; C. $C_{17}H_{35}COOH$;
 D. $C_{17}H_{31}COOH$; E. $C_{17}H_{29}COOH$.
15. Riboflavina intra în componența coenzimelor de oxido-reducere FAD și $FADH_2$. Care este componenta constituantă principală a moleculei de riboflavină?
 A. pterina; B. Pirimidina; C. Pirazina; D. Izoaloxazina; E. Piperazina.
16. Care dintre acizii prezentați mai jos poartă denumirea de acid palmi-toleic?
 A. $C_{15}H_{31}COOH$; B. $C_{15}H_{29}COOH$; C. $C_{17}H_{31}COOH$;
 D. $C_{19}H_{39}COOH$; E. $C_{19}H_{31}COOH$.
17. Care bază nucleică pirimidinică este complementară cu guanina?
 A. uracilul; B. timina; C. citozina; D. hipoxantina; E. xantina.
18. Câte legături duble în stare conjugată se conțin în molecula de β caroten?
 A. 8; B. 9; C. 10; D. 11; E. 12.

19. Numiți nucleozida ce întra în componența acizilor ribonucleici:
A. timidina; B. Dezoxiadenozina; C. Dezoxiguanozina;
D. guanozina; E. Dezoxicitidina.
20. Ce substanță se obține la interacțiunea guaninei cu acidul azotos?
A. 2,4-dioxopurină; B. 2,5-dioxopurină; C. 2,4-dioxopirimidină;
D. 2,4-dihidroxipirimidină; E. 2,6-dihidroxipurină.
21. La interacțiunea α -D-glucopiranozei cu ATP în prezența enzimei glucochinazei se obține:
A. α -D-glucozo-6-fosfat; B. α -D-glucozo-1-fosfat;
C. N-etil- α -D-glucopiranozidă;
D. O-etil- α -D-glucopiranoză; E. α -D-glucozo-4-fosfat.
22. Ce substanță se obține la interacțiunea valinei cu ATP-ul?
A. valil-ATP; B. valil-ADP; C. valil-AMP;
D. 5'-valil-tARN; E. 3'-valil-tARN.
23. Squalenul este un triterpen, care are la mijlocul catenei o legătura de tip „coada la coadă”. Câte fragmente izoprenice conține squalenul?
A. 2; B. 3; C. 4; D. 5; E. 6.
24. Care dintre formulele acizilor grași prezentate mai jos reprezintă acidul linolenic?
A. $C_{17}H_{35}COOH$; B. $C_{19}H_{31}COOH$; C. $C_{17}H_{31}COOH$;
D. $C_{17}H_{33}COOH$; E. $C_{17}H_{29}COOH$.
25. Denumirea corectă a mentolului după nomenclatura sistematică este:
A. 5-izopropil-3-metilciclohexanol;
B. 5-metil-3-izopropilciclohexanol;
C. 2-izopropil-5-metilciclohexanonă;
D. 2-izopropil-5-metilciclohexanol;
E. 5-izopropil-2-metilciclohexanonă
26. Care din substanțele prezentate mai jos se utilizează în medicină ca barbiturat?
A. acidul barbituric;
B. acidul 2-etil-5-izoamilbarbituric;
C. acidul 5,5-dietilbarbituric;
D. acidul 2-etil-5-fenilbarbituric;
E. acidul 5-etil-2-fenilbarbituric.
27. Care coenzimă participă în reacția de oxidare a retinolului în retinal?
A. piridoxalfosfat; B. coenzima A; C. coenzima NAD^+ ;
D. coenzima FAD; E. coenzima NADH;

28. Care metabolism este reglat de corticosteroizi?
A. lipidic; B. proteic; C. nucleic; D. glucidic; E. aminic.
29. La reglarea cărui metabolism ia parte vitamina D?
A. lipidic; B. proteic; C. salinic; D. glucidic, E. nucleic.
30. Câte molecule de acetilcoenzima A se obțin la β -oxidarea acidului miristic?
A. 5; B. 6; C. 7; D. 9; E. 12.
31. Care parte constituentă a coenzimei NAD^+ conține ciclul piridinei?
A. adenina; B. guanina; C. benzamida;
D. nicotinamida; E. citozina.
32. Acizii biliari se sintetizează în ficat și în bilă, se află în formă de amidă cu acidul:
A. α -alanina; B. β -alanina; C. glutamina; D. valina; E. glicina.
33. La interacțiunea guaninei cu acidul azotos se obține :
A. purina; B. adenina; C. hipoxantina; D. xantina; E. acidul uric.
34. Ce produs se obține la interacțiunea citozinei cu acidul azotos:
A. uracil B. xantină; C. 4-hidroxipirimidină; D. pirimidină; E. purină.
35. Care este tipul legaturii glicozidice din molecula adenozei :
A. α -C-1,N-1; B. β -C-1,N-1; C. α -C-1,N-9;
D. β -C-1,N-9; E. α -C-2,N-9.
36. Care este tipul legaturii glicozidice din molecula de citidină:
A. α -C-1,N-1; B. β -C-1,N-1; C. α -C-1,N-9;
D. β -C-1,N-9; E. α -C-2,N-2.
37. Hidrocarbura ce stă la temelia structurii chimice a acizilor biliari este:
A. colestan; B. colan; C. androstan; D. estran; E. pregnan.
38. Din care sterol se obține la iradierea ultravioletă vitamina D_3 ?
A. colesterol; B. ergosterol; C. 7,22-dehidrocolesterol;
D. 7-dehidrocolesterol; E. 7,22-dehidro-24-metilcolesterol.
39. Care dintre acizii enumerați mai jos poartă denumirea de acid colic:
A. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}(\text{OH})_3\text{COOH}$; B. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}(\text{OH})_2\text{COOH}$;
C. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}(\text{OH})\text{COOH}$; D. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}(\text{OH})_4\text{COOH}$;
E. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}(\text{OH})_5\text{COOH}$.
40. Care steroid dintre cei prezentați mai jos este un corticosteroid.
A. androsteronă; B. testosteronă; C. progesteronă;
D. estronă; E. hidrocortizonă.

(cu răspuns multiplu)

- Ce substanțe se obțin la hidroliza bazică a acidului 1-palmitoil-2-oleoilfosfatidic?
 - Acid palmitic;
 - Fosfat de sodiu;
 - Palmitat de sodiu;
 - Acid fosforic;
 - Oleat de sodiu.
- Care acizi grași se obțin la hidroliza acidă a triacilglicerinei-1-oleoil-2-palmitoil-3-linolenoilglicerină?
 - $C_{17}H_{35}COOH$
 - $C_{17}H_{33}COOH$
 - $C_{17}H_{31}COOH$
 - $C_{17}H_{29}COOH$
 - $C_{15}H_{31}COOH$
- Care produse se obțin la hidroliza acidă a citidinei:
 - α -D-riboza
 - β -D-riboza
 - β -D-xiloza
 - 2-amino-6-oxopurină
 - 2-oxo-4-aminopirimidină
- Care acizi grași nesaturați din grăsimile naturale sunt prezentați mai jos
 - acid arahic
 - acid arahidonic
 - acid miristic
 - acid linolenic
 - acid linolic
- Denumirile sistematice ale citidinei și uridinei sunt:
 - 1-(β -D-ribofuranozil)-2,4-dioxopirimidină
 - 1-(β -D-ribofuranozil)-4-amino-2-oxopirimidină
 - 1-(β -D-ribofuranozil)-uracil
 - 1-(β -D-ribofuranozil)-citozina
 - 1-(α -D-ribofuranozil)-citozina
- Care hidrocarburi saturate stau la temelia structurii hormonilor sexuali masculini și femeniini:
 - pregnanul
 - colanul

- C. estranul
 - D. colestanul
 - E. androstanul
7. Denumirea corectă a cefalinei, ce conține acizii stearic și oleic este:
- A. acid stearo-oleofosfatidic
 - B. acid oleo-stearofosfatidic
 - C. stearooleofosfatidilcolamină
 - D. stearooleofosfatidiletanolamină
 - E. fosfoacilglicerină
8. Ce substanțe se obțin la hidroliza bazică a 1-miristiol-2-palmitol-3-oleoilglicerinei?
- A. acid palmitic
 - B. acid oleic
 - C. miristat de sodiu
 - D. palmitat de sodiu
 - E. oleat de sodiu
9. Care substanțe heterociclice intra în componența coenzimei NAD⁺?
- A. guanina
 - B. purina
 - C. adenina
 - D. piridina
 - E. nicotinamida
10. Denumirile sistematice a bazelor nucleice din fragmentul de ARN cu succesiunea GUA sunt:
- A. 2-amino-6-oxopurină
 - B. 2-aminopurină
 - C. 6-aminopurină
 - D. 2,4-dioxopirimidină
 - E. 2,6-dioxopirimidină
11. Ce acizi se obțin la hidroliza acidă a acidului fosfatidic, care conține radicalii acizilor arahic și arahidonic
- A. $C_{17}H_{35}COOH$
 - B. $C_{19}H_{39}COOH$
 - C. $C_{19}H_{31}COOH$
 - D. H_2SO_4
 - E. H_3PO_4
12. Denumirile sistematice ale limonenului și mentolului sunt.
- A. 4-metil-1-izopropilciclohexenă

- B. 1-metil-4-izopropenilciclohexan
C. 4-izopropenil-1-metilciclohexenă-1
D. 2-izopropil-5-metilciclohexanol-1
E. 2-metil-4-izopropilciclohexanol
13. La hidroliza bazică a cefalinei ce conține resturi de acizi linolic și stearic se obține:
- A. colină
B. etanolamină
C. linoliat de sodiu
D. stearat de sodiu
E. fosfat de sodiu
14. Dați denumirile trivială și sistematică a hidrocarburilor saturate ce stau la temelia structurii sterolilor:
- A. pregnan
B. 10,13-dimetil-17-etilsteran
C. colestan
D. 10,13-dimetil-17-sec.izooctilsteran
E. 10,13-dimetil-17-sec.pentilsteran
15. Ce acizi grași se obțin la hidroliza acidă al arahidonoilinoileis-tearoilglicerinei:
- A. $C_{19}H_{39}COOH$
B. $C_{19}H_{31}COOH$
C. $C_{17}H_{31}COOH$
D. $C_{17}H_{29}COOH$
E. $C_{17}H_{35}COOH$
16. La oxidarea peroxidică a acidului oleic se obțin acizii:
- A. $CH_3(CH_2)_6-COOH$
B. $CH_3(CH_2)_8-COOH$
C. $CH_3(CH_2)_7-COOH$
D. $HOOC-(CH_2)_{10}-COOH$
E. $HOOC-(CH_2)_8-COOH$
17. În componența căror lipide complexe intra colamina și colina?
- A. acizi fosfatidici
B. cefaline
C. glicolipide
D. lecitine
E. sfingomieline

18. Care dintre nucleotidele de mai jos intră în componența acizilor ADN?
- A. acid 5'-guanilic
 - B. acid 5'-timidilic
 - C. acid 5'-adenilic
 - D. acid 5'-dezoxiadenilic
 - E. acid 5'-uridilic
19. Denumirile trivială și sistematică a hidrocarbunii saturate care stă la baza structurii chimice a acizilor biliari sunt:
- A. pregnan
 - B. colan
 - C. estran
 - D. 10,13-dimetil-17-etilsteran
 - E. 10,13-dimetil-17-sec-pentilsteran
20. Care dintre acizii grași prezentați mai jos au capacitatea de oxidare peroxidică?
- A. $C_{13}H_{27}COOH$
 - B. $C_{15}H_{31}COOH$
 - C. $C_{17}H_{29}COOH$
 - D. $C_{17}H_{35}COOH$
 - E. $C_{17}H_{31}COOH$
21. Prin ce tip de legături se leagă mononucleotidele în catena polinucleotidică iar bazele nucleice de resturile de pentoze?
- A. $\beta(C-1-N-9)$
 - B. $\alpha(C-1-N-9)$
 - C. $\beta(C-1-N-1)$
 - D. fosfodiesterice
 - E. fosfoeterice
22. Denumirile trivială și sistematică a hidrocarbunii saturate ce stă la baza structurii chimice a hormonilor sexuali masculini sunt:
- A. estran
 - B. pregnan
 - C. androstan
 - D. 10,13-dimetilsteran
 - E. 10,13-dimetil-17-etilsteran
23. Alegeți compușii, care fac parte din lipidele complexe?
- A. fosfoacilglicerine
 - B. cefaline

- C. sfingomieline
 - D. lecitine
 - E. glicolipide
24. Denumirile corecte ale formelor tautomere ale citozinei sunt:
- A. 2,4-dioxopirimidină
 - B. 2-hidroxi-4-aminopirimidină
 - C. 2,4-dihidroxipirimidină
 - D. 2-oxo-4-aminopirimidină
 - E. 2,4-dioxopiridină
25. Denumirile sistematice ale acizilor colic și dezoxicolic sunt:
- A. 3 α , 7 α , 12 α -trihidroxi-5 β -colanic
 - B. 3 β -hidroxi-5 β -colanic
 - C. 3 α , 12 α -dihidroxi-5 β -colanic
 - D. 3 α , 12 β -dihidroxi-5 α -colanic
 - E. 3 α -hidroxi-5 α -colanic
26. Ce substanțe biologic active se sintetizează în organism din acidul arahidonic?
- A. prostaciline
 - B. sfingomieline
 - C. prostaglandine
 - D. glicolipide
 - E. tromboxani
27. Câte molecule de acetilcoenzima A se obțin la β -oxidarea acizilor miristic și lauric?
- A. 5
 - B. 6
 - C. 7
 - D. 9
 - E. 12
28. Acizii biliari se sintetizează în ficat și în bilă și se află în formă de amide cu acizii:
- A. α -alanina
 - B. β -alanina
 - C. glutamina
 - D. taurina
 - E. glicina
29. Care sunt produsele finale de hidroliza a acizilor nucleici?
- A. nucleotidele

- B. bazele nucleice
 - C. nucleozidele
 - D. acidul fosforic
 - E. pentoze
30. La reglarea metabolismului căror substanțe iau parte vitaminele din grupa D?
- A. cuprului
 - B. zincului
 - C. calciului
 - D. sulfului
 - E. fosforului
31. Produsele de hidroliză acidă a cefalinei ce conține radicalii acizilor palmitic și linolenic sunt:
- A. colamina;
 - B. $C_{17}H_{29}COOH$;
 - C. $C_{15}H_{31}COOH$;
 - D. H_3PO_4 ;
 - E. colină
32. Care sunt bazele nucleice din catena ADN, ce iau parte la transcripție, dacă anticodonul din tARN este UGC
- A. adenina
 - B. guanina
 - C. uracil
 - D. timina
 - E. citozina
33. Ce substanțe se obțin la interacțiunea guaninei și citozinei cu acidul azotos:
- A. 2,4-dioxipurină
 - B. 2,6-dioxipurină
 - C. 2,4-dioxipirimidină
 - D. 2,4-dihidroxipirimidină
 - E. 2,6-dihidroxipurină
34. Care sunt substanțele ce se obțin la interacțiunea valinei cu ATP și în continuare cu tARN?
- A. valil-ATP
 - B. valil-ADP
 - C. valil-adenilat
 - D. 5'valil-tARN

E. 3' valil-tARN

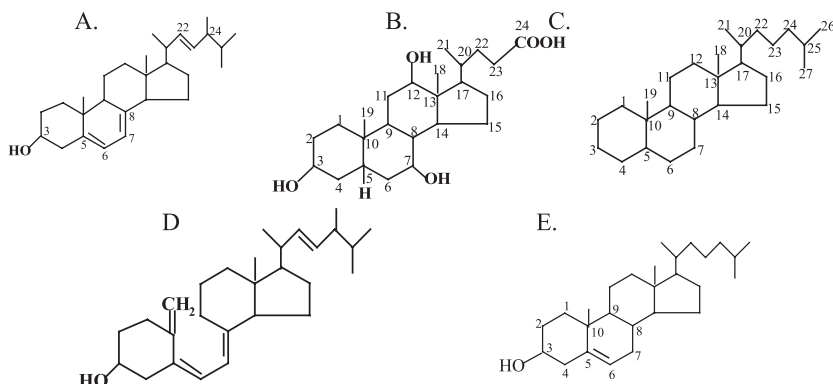
35. Squalenul este un triterpen, care are la mijlocul catenei o legătura de tip "coada la coada". Câte fragmente izoprenice conține squalenul și între care atomi de carbon există legătura de tip "coada la coada"

- A. C-10-C-11
- B. C-11-C-12
- C. C-12-C13
- D. 8
- E. 6

36. Riboflavina intra în componența coenzimelor de oxido-reducere FAD și FADH₂, care sunt componentele constituente ale moleculei de riboflavină?

- A. aloxazina
- B. xilitol
- C. ribitol
- D. izoaloxazina
- E. piperazină

37. Care din structurile prezentate sunt colesterolul, ergosterolul și colestanolul:



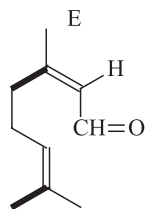
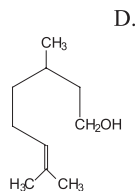
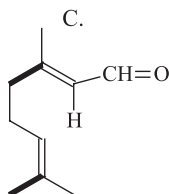
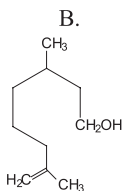
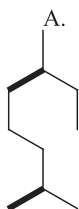
38. Care sunt agliconii steroizi din componența glicozidelor cardiotonice:

- A. Ergosterina
- B. Strofantidina
- C. Stigmasterina
- D. Digitoxigenina
- E. Colesterina.

39. Indicați tipurile de legături chimice din catena polinucleotidică:

- A. glicozidice;
- B. eterice;
- C. fosfoamidice;
- D. fosfopeptidice;
- E. fosfodiesterice.

40. Care din structurile prezentate sunt stereoizomerii E și Z ai citralului:



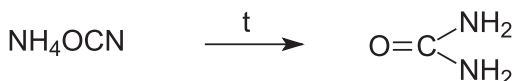
BIBLIOGRAFIE

1. C.Cheptănaru. *Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, p. 356-405.*
2. *Conspectul prelegerilor.*

IV. LUCRĂRI PRACTICE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

Sinteza organică este prepararea unei substanțe organice cu o compoziție și structură dată din compuși mai simpli.

Bazele sintezei organice au fost puse de chimistul german F. Wöhler, care în 1824 pentru prima dată dintr-o substanță anorganică – cianatul de amoniu a primit o substanță organică – uree:



În anii următori au fost efectuate sinteze de anilină (H. H. Zinin, 1842), acid acetic (F. Kolbe, 1845), grăsimi (M. Berthelot, 1854), substanțe zaharoase (A. M. Butlerov, 1861) și altele.

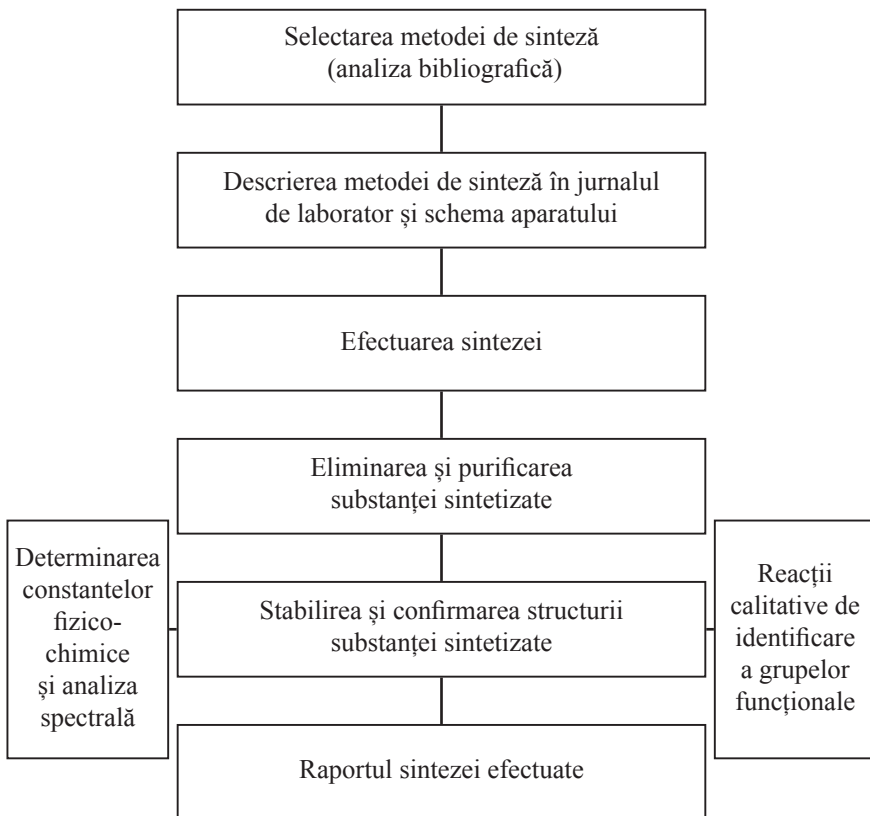
În a doua jumătate a secolului al XIX-lea s-a format o teorie generală a structurii compușilor organici (teoria lui Butlerov), care a servit drept bază pentru dezvoltarea sintezei direcționate a substanțelor organice complexe.

Primele substanțe organice sintetizate au fost folosite în medicină și industria textilă. La sfârșitul secolului al XIX-lea s-au obținut medicamente de sinteză, care au pus bazele industriei chimico-farmaceutice. Până la mijlocul secolului al XX-lea, reprezentanții individuali ai substanțelor naturale au fost sintetizați: alcaloizi, vitamine, antibiotice, peptide, acizi nucleici, lipide, carbohidrați. Multe dintre sintezele dezvoltate au fost aduse la implementare industrială.

Etapa actuală de dezvoltare a chimiei organice a fost îmbogățită de teoria electronică a mecanismelor reacțiilor chimice, concepte stereochemice și noi metode de desfășurare a reacțiilor chimice – de la utilizarea tehnologiei laser și ultrasunete până la procese enzimatică. Acest lucru permite sinteza celor mai complecși compuși naturali și a analogilor acestora.

IV.1. INTRODUCERE ÎN PRACTICA SINTEZEI ORGANICE

Elaborarea schemei chimice de sinteză este o sarcină destul de complexă, care necesită cunoștințe vaste în domeniul chimiei organice. De obicei, se începe cu o analiză a structurii compusului țintă și cu alegerea reacțiilor chimice care fac posibilă realizarea sintezei. Dacă sunt posibile mai multe scheme de sinteză, se preferă cea mai rațională.



Înainte de a continua cu sinteza organică, ar trebui să studiați cu atenție metodologia, să pregătiți reactivii, vesela chimică, să colectați instalațiile necesare. O atenție deosebită trebuie acordată problemelor de lucru în siguranță.

Compușii rezultați conțin diverse impurități. În etapele finale ale sintezei, ele sunt întotdeauna purificate. Pentru purificarea substanțelor lichide se utilizează distilarea sau rectificarea. Compușii cristalini sunt supuși cristalizării din diverși solvenți. Individualitatea compușilor este controlată prin metode cromatografice.

Pentru a stabili structura compusului sintetizat, se determină constantele fizice (t_{top} , t_f etc.), compoziția elementară și caracteristicile spectrale. Dacă este necesar, efectuați o analiză calitativă a grupurilor funcționale.

Constantele fizice stabilite ale substanței sintetizate sunt comparate cu datele de referință.

Rezultatele lucrărilor experimentale sunt înregistrate în jurnalul de laborator.

Jurnalul de laborator

Fiecare etapă a sintezei va fi descrisă conform schemei următoare:

Sinteza _____
(denumirea substanței)

Literatura _____
(autorul, denumirea cărții, editura, anul ediției, pagina)

Structura substanței _____

Reacția principală _____

Reacțiile intermediare și secundar _____

Descrierea metodei de sinteză _____

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

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 Teoretic Practic g, % g, %
	Determinate pract.	Bibliografice	

IV.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 .

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 %;
- acid clorosulfonic ($SO_3 + HCl$).

B. grupa bioxidului de sulf:

- acid sulfuros;
- sulfiți metalici;
- $SO_2 + Cl_2$, $SO_2 + O_2$.

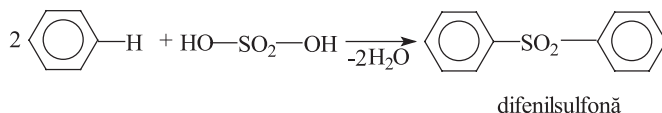
C. grupa agenților de sulfoalchilare:

- agenți de sulfometilare;
- agenți de sulfoetilare.

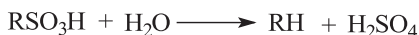
Cei mai folosiți în practica chimiei organice sunt trioxidul de sulf și compușii săi: acid sulfuric, oleum, acid clorosulfonic.

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.

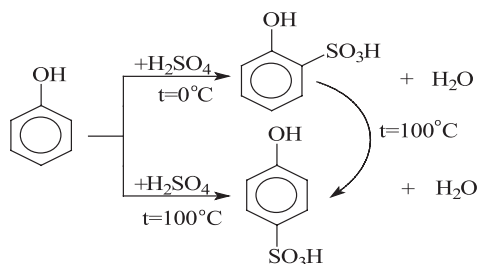
Asemenea celorlalte reacții, viteza reacției de sulfonare este dublată la o creștere a temperaturii cu 10 °C (în conformitate cu regula vant' Hoff). Această creștere este însă limitată din cauza apariției concomitente a unor reacții secundare nedorite (formarea de sulfone). De exemplu, la sulfonarea benzenului intervine și reacția secundară cu formare 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:



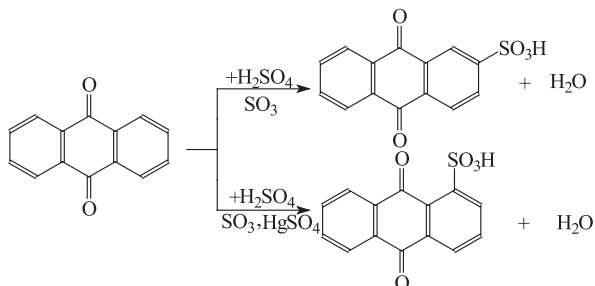
Temperatura influențează și asupra poziției de introducere a grupei sulfonice. Acest proces este mai accentuat în cazul fenolului, naftalinei, toluenului. De exemplu, sulfonarea fenolului cu acid sulfuric la răcire conduce la formarea acidului o-fenolsulfonic, iar la încălzire pe baia de apă se formează acid p-fenolsulfonic. Dacă încălzim acidul o-fenolsulfonic fără eliminare din masa de reacție, atunci are loc izomerizarea lui în acid p-fenolsulfonic:



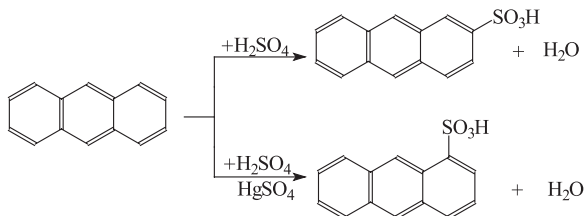
Adăugarea de catalizatori (metale, acizi sau săruri metalice) la reacția de sulfonare permite uneori folosirea unor temperaturi inferioare, mărirea vitezei reacției, scurtarea duratei procesului chiar și creșterea randamentului reacției. Catalizatorii exercită, de asemenea, un efect de orientare a grupărilor sulfonice.

Astfel, mercurul determină poziția de intrare a grupării sulfonice, vanađiul mărește viteza de reacție, iar sulfatul de sodiu o micșorează.

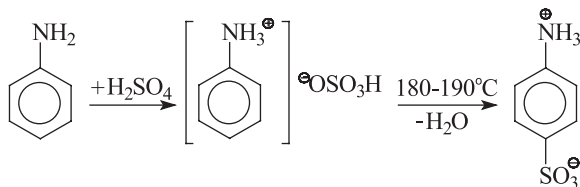
Prin sulfonarea antrachinonei cu oleum (25 % SO₃) la 140 °C se obține aproape exclusiv acid β-antrachinonsulfonic, în timp ce în prezența mercurului sau a sărurilor sale în aceleași condiții se formează acid α-antrachinonsulfonic:



Prin sulfonarea antracenului cu acid sulfuric la temperaturi mai înalte de 100°C se obține acid 2-antracensulfonic, iar la adăugarea sulfatului de mercur reacția decurge cu formarea acidului α -antracensulfonic:



IV.2.1. 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 °C);
4. Baloane conice (50 ml, 100 ml);
5. Pâlnie Buchner și balon Bunzen;

Sulfonarea anilinei se efectuează în prezența surplusului de acid sulfuric.

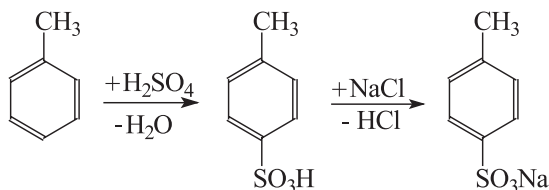
În balonul cu fund rotund se introduc 9,3 g anilină, apoi, în porțiuni mici, la agitare permanentă se adaugă 16,3 ml de acid sulfuric concentrat

(se observă încălzirea amestecului de reacție). Masa obținută se încălzește la baia de ulei (sau de nisip) la temperatura de 180–190 °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 soluție 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 recristalizează din apă cu cărbune activat.

Randamentul = 10 – 12 g. $T_{\text{top.}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

IV.2.2. SAREA DE SODIU A ACIDULUI P-TOLUENSULFONIC



Reactive:

1. Toluen – 16 ml.
2. H_2SO_4 conc. ($d = 1,84$) – 17,5 g.
3. Na_2CO_3 – 8 g.
4. 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 conc. 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 CO_2). În continuare la soluție se adaugă 20 g 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

IV.3. NITRAREA

Nitrarea este procesul de substituție a atomului de hidrogen sau a altei grupe funcționale (-X, -SO₃H, RCO-, etc.) din molecula unui compus organic prin grupa nitro (-NO₂).

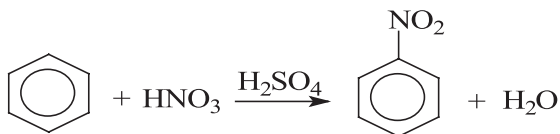
După natura atomului de care se leagă grupa nitro deosebim următorii compuși:

- **nitroderivați**, în care grupa nitro se fixează de un atom de carbon (**R-NO₂**, unde R=alchil, aril);
- **esteri nitrici**, în care grupa nitro se fixează de un atom de oxigen (**R-O-NO₂**, unde R=alchil, aril);
- **nitroamine**, în care grupa nitro se fixează de un atom de azot (**RNH-NO₂**, unde R=alchil, aril).

Nitrarea este unul din cele mai importante procese chimice, deoarece producții obținute 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.

IV.3.1. NITROBENZEN



Reagenți:

1. Benzen – 15,6 g;
2. HNO₃ (d=1,4) – 28 g;
3. H₂SO₄ (d=1,84) – 46 g;
4. Soluție de Na₂CO₃ cu ω=3 – 5 %;
5. CaCl₂ calcinat.

Utilaj:

1. Balon de reacție (100 ml);
2. Termometru (250 °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 °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 °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 °C.

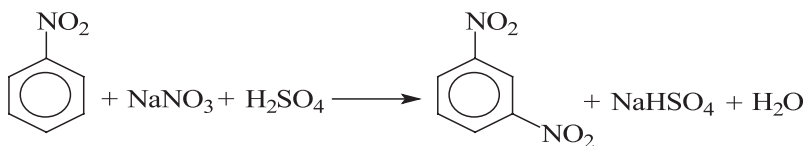
▲ *Regimul de temperatură trebuie menținut strict pentru a evita formarea m-dinitrobenzenului.*

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. $n_D^{15} = 1,5545$.

IV.3.2. m-DINITROBENZEN



Reagenți:

1. Nitrobenzen-10 g.
2. H_2SO_4 conc. ($d=1,84$) –25 ml.
3. NaNO_3 –12,5 g.
4. CaCl_2 calcinat.
5. Na_2CO_3 .

Utilaje:

1. Balon de reacție (100 ml).
2. Termometru (150 °C).
3. Pahar chimic (200 ml).
4. Pâlnie de separare.
5. Pâlnie simplă.
6. Hârtie de filtru.
7. Baloane conice (150 ml).

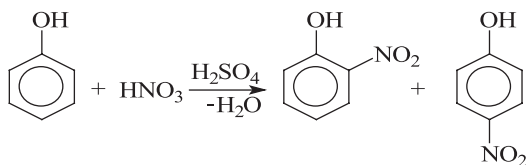
În balonul de reacție se dizolvă 10 g de nitrobenzen în 25 ml de acid sulfuric concentrat, se introduce termometrul în lichid și se încălzește până la 80–90 °C.

Ulterior în porțiuni mici se adaugă 12,5 g nitrat de sodiu pisat în așa fel, ca temperatura să nu depășească 130 °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 °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 decantează, 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

IV.3.3. o- și p-NITROFENOL



Reagenți:

1. NaNO_3 – 40 g
2. H_2SO_4 conc. (d=1,84) – 50 g.
3. Fenol – 23,5 g.
4. HCl (2N) – 250 ml.
5. Cărbune activat.

Utilaj:

1. Balon de reacție cu 2 gături.
2. Termometru (100 °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

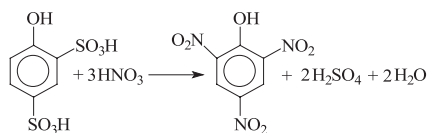
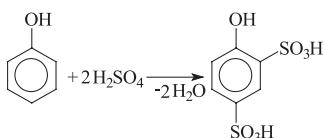
În balonul de reacție adoptat cu termometru, care aproape atinge fundul lui și o pâlnie de picurare se dizolvă 40 g nitrat de sodiu în 100 ml apă. La soluția caldă se adaugă la agitare 50 g H_2SO_4 concentrat. Amestecul

se răcește până la 20 °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 °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 vaporii 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 vaporii 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

IV.3.4. 2,4,6-TRINITROFENOL



Reactive:

1. Fenol – 12,5 g.
2. H₂SO₄ conc. (d=1,84) – 62,6 g.
3. HNO₃ (d=1,4) – 49 g.
4. C₂H₅OH.

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 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

jet 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 $T_{top.} = 122\text{ }^\circ\text{C}$

IV.4. HALOGENAREA

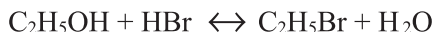
Halogenarea este procesul chimic prin care se introduc unul sau mai mulți atomi de halogen (**F, Cl, Br, I**) în molecula unui compus organic. Combinațiile halogenate pot fi privite drept derivați ai hidrocarburilor.

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.

IV.4.1. BROMURĂ DE ETIL



Reagenți:

1. Etanol – 32 g.

2. H_2SO_4 concentrat ($d=1,84$)

– 138 g.

Utilaj:

1. Vase de reacție (50 ml, 150 ml).

2. Deflegmator.

- | | |
|--------------------------------|---|
| 3. KBr – 60 g. | 3. Refrigerent descendent prin curent de apă. |
| 4. CaCl ₂ calcinat. | 4. Baie de nisip și de apă. |
| | 5. Recipiente. |
| | 6. Pâlnie de separare |

▲ *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_{ferb.} = 38 °C

IV.4.2. IODOFORM



Reagenți:

1. Iod – 3 g.
2. Etanol – 3 ml.
3. NaOH.

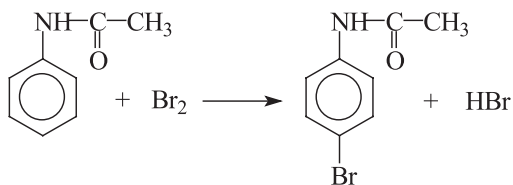
Utilaj:

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 °C.

IV.4.3. p-BROMACETANILIDĂ



Reagenți:

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 suspensia 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 recristalizează din alcool.

Randamentul = 3,2 g. $T_{\text{top.}} = 167 - 168 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.5. NITROZAREA

Nitrozarea se numește procesul de substituție a atomului de hidrogen din molecula unei hidrocarburi cu grupa nitrozo $-\text{N}=\text{O}$. La aceasta se obțin nitrozocombinații sau izonitrozocombinații –oxime.

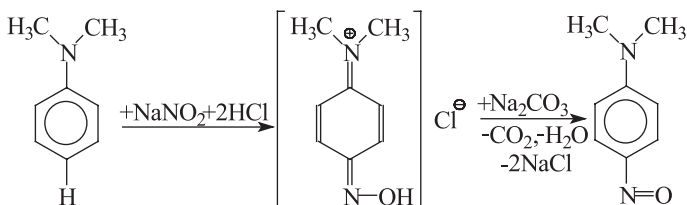
Pentru introducerea nitrozogrupei în moleculele compușilor organici se folosesc următorii agenți: acidul azotos (HNO_2), acidul nitrozilsulfuric, oxizii azotului, esterii acidului azotos, clorura de nitrozil.

Utilizarea agentului de nitrozare depinde de capacitatea reactivă a substanței organice.

În multe cazuri agentul de nitrozare este ionul NO^+ , care se formează în mediul acid din acidul azotos, de exemplu:



VI.5.1. p-NITROZODIMETILANILINĂ



Reagenți:

1. Dimetilanilină – 10 g.
2. HCl (5 N) – 63 ml.
3. NaNO_2 – 6,3 g.
4. Na_2CO_3 .

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).

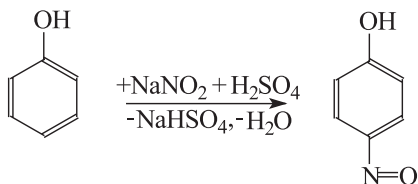
▲ *Sinteza necesită gheață!*

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 Na_2CO_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 %. $T_{\text{top}} = 80^\circ\text{C}$.

IV.5.2. p-NITROZOFENOL

*Reagenți:*

1. Fenol – 4,7 g.
2. NaOH – 2 g.
3. H₂SO₄ (d = 1,84) – 9,5 g.
4. NaNO₂ – 4,1 g.

Utilaj:

1. Termometru (150 °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!*

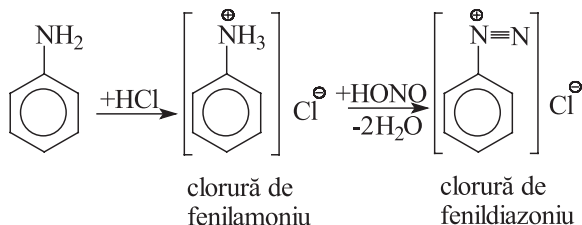
Într-un pahar chimic se amestecă 9,5 g H₂SO₄ conc. și 75 g gheață mărunțită. Agitând permanent soluția la temperatura de 1–2 °C din pâlnia de picurare, timp de 30 min, se adaugă soluția preparată din 4,7 g fenol, 2 g hidroxid de sodiu și 4,1 g nitrit de sodiu în 50 ml apă. Soluția obținută se lasă 2 ore la temperatura camerei. p-Nitrozofenolul se filtrează, se spală cu apă de gheață și se usucă la 50–60 °C.

Randamentul = 4,2 – 4,3 g. T_{top.} = 126 °C

IV.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:

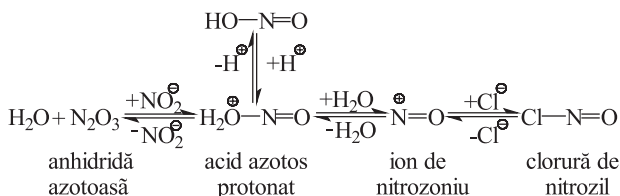


Întrucât acidul azotos este instabil, el este generat în prezența aminei prin reacția dintre nitrit de sodiu și un acid mineral (frecvent HCl sau H₂SO₄).

Practic, arilamina (1 mol) este dizolvată în soluția apoasă a unui acid tare (2,5–3 echivalenți). Un mol se consumă pentru formarea sării de amoniu. În continuare prin răcire la 0 °C cu un amestec de gheață și sare se adaugă cu picătura, sub agitare, o soluție apoasă de nitrit de sodiu, evitând creșterea temperaturii. Astfel se formează sarea de fenildiazoniu. La trecerea sării de amoniu în sarea de fenildiazoniu se consumă încă un mol de acid tare. Sarea de diazoniu formată este utilizată fără a fi separată deoarece se descompune repede la peste 5 °C.

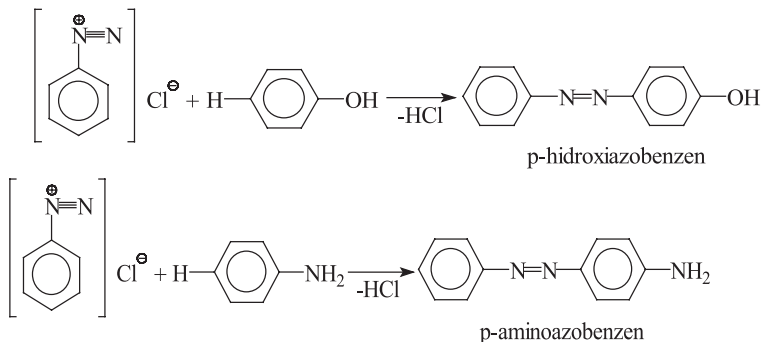
Este necesar să se lucreze în exces de acid tare, pentru că în mediu neutru sau slab acid sarea de diazoniu se transformă ușor în alte combinații.

Prin studii cinetice, efectuate în diferite condiții, s-a stabilit că la interacțiunea nitritului de sodiu cu acid mineral se formează acidul azotos care nu participă direct în reacție, dar se transformă în una din formele active (acid azotos protonat, anhidridă azotoasă, ionul nitrozoniu, halogenură de nitrozil):



2. REACȚIILE DE AZOCOMBINARE

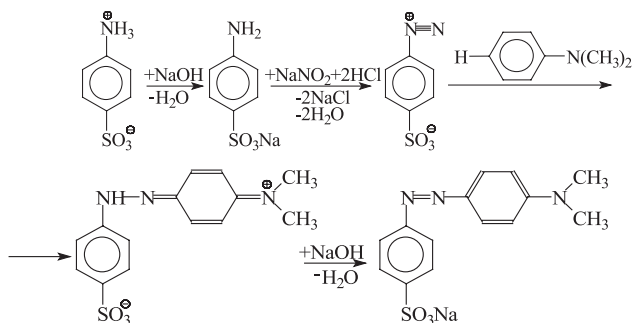
Azocombinarea se referă la reacțiile sărurilor de diazoniu fără eliminarea azotului. Aceste reacții decurg ușor la interacțiunea sărurilor de diazoniu cu fenoli în mediu slab bazic (pH = 7–8) și amine în mediu slab acid (pH = 5–7):



Azocombinarea cu fenolii și aminele aromatice decurge în poziția para mai activă pentru atacuri electrophile, 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 donator 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.

IV.6.1. HELIANTINĂ (METILORANJ).



Reagenți:

1. Acid sulfanilic – 5 g.
2. Dimetilanilină – 3 g.
3. Soluție de NaOH (2 N) – 12,5 ml.
4. NaNO_2 – 2 g.
5. 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°C).

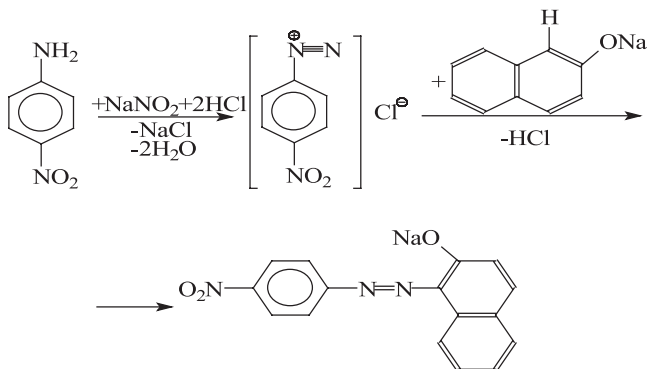
▲ Sinteza necesită gheață!

Într-un pahar chimic se dizolvă 5 g de acid sulfanilic în 12,5 ml de soluție 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 suspensia 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 recrystalizează dintr-o cantitate minimă de apă. Colorantul se usucă la 30–40 °C. Randamentul – 75 %.

IV.6.2. ROȘU DE p-NITROANILINĂ



Reagenți:

1. p-Nitroanilină – 3,5 g.
2. HCl (1N) – 50 ml.
3. NaNO₂ – 1,8 g.
4. β-Naftol – 3,7 g.
5. CH₃COONa – 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 ω(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.

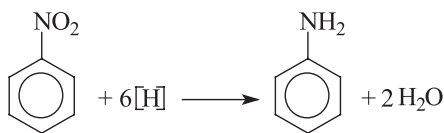
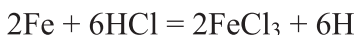
Randamentul – 80 %.

IV.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.).

IV.7.1. ANILINĂ



Reactive:

1. Nitrobenzen – 10,3 ml.
2. Pilitură de fier – 20 g.
3. HCl conc. – 90 ml.
4. NaOH – 20g.
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).

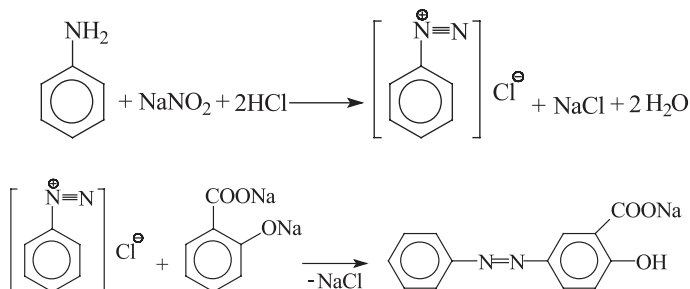
Anilina este evident solubilă în apă, din care cauză la fiecare 100 ml de distilat se adaugă 20 g clorură de sodiu pisată. Anilina se extrage cu eter (3 probe a câte 40, 20 și 20 ml eter). Extractele se toarnă într-un balon conic și se usucă cu câteva granule de hidroxid de potasiu. Eterul se distilează 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.

$$\text{Randamentul} = 9 \text{ g}; T_{\text{fierb.}} = 184,4 \text{ }^{\circ}\text{C}; n_D^{20} = 1,5863$$

IV.7.2. ACID 4-AMINOSALICILIC

a) 4-Hidroxi-3-carboxiazobenzen



Reactive:

1. Anilină – 9,3 g.
2. HCl (d=1,18) – 22,5 ml.
3. NaNO₂ – 7 g.
4. Na₂CO₃ – 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!*

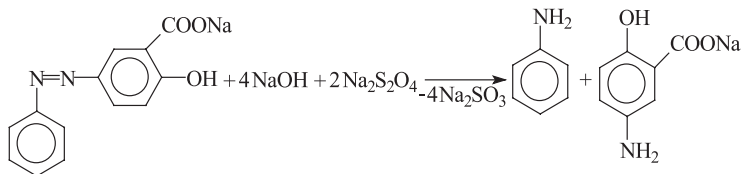
În pahar de porțelan se dizolvă 9,3 g de anilină în 45 ml HCl (1:1). Soluția se răcește până la 0 °C și la agitare se adaugă soluția răcită prepa-

rată 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_2CO_3 (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_2CO_3 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. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – 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 ferbinte, 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 = 13–4 g. $T_{\text{top.}} = 280$ °C.

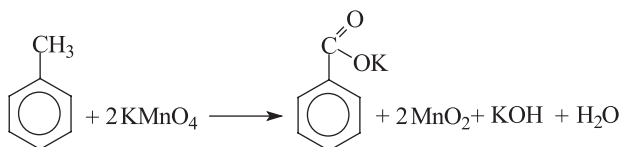
IV.8. OXIDAREA

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 cele mai des întâlnite sunt arderile.

Prin oxidarea multor compuși organici (hidrocarburi, alcoolii, cetone, etc.) se obțin intermediari valoroși în industria chimică.

Există o serie de combinații, care se folosesc în calitate de oxidanți: oxigenul din aer, oxigenul în prezența catalizatorilor (Ag, Cu, V_2O_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.

IV.8.1. ACID BENZOIC



Reagenți:

1. Toluen – 10 g.
2. KMnO_4 – 34 g.
3. 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.

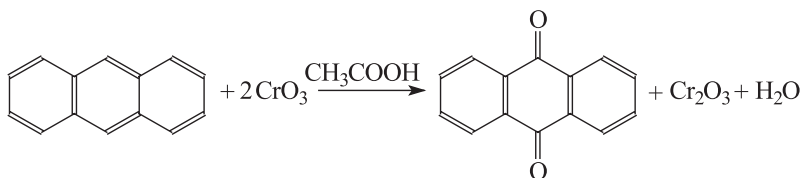
În balonul cu fund rotund, adoptat cu refrigerent ascendent se toarnă 500 ml apă, 10 g toluen și 34 g KMnO_4 pisat. Conținutul balonului se menține 4 ore pe baia de nisip. Pentru a regla procesul de fierbere în balon se introduc câteva fierbătoare. După sfârșitul reacției (soluția trebuie să fie incoloră) 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 %. $T_{\text{top.}} = 120\text{--}121\text{ }^{\circ}\text{C}$

▲ Dacă masa reactantă rămâne colorată, decolorarea ei se face prin adăugarea a 3–5 ml (*etanol sau acid oxalic la încălzire*).

IV.8.2. ANTRACHINONĂ



Reagenți:

1. Antracen – 1,25 g
2. CH_3COOH glacial – 50 ml
3. CrO_3 – 5 g.
4. Na_2CO_3

Utilaj:

1. Balon rotund cu 3 gâturi (250 ml).
2. Forștos bicorn.
3. Refrigerent ascendent.
4. Baie de apă.
5. Cilindru
6. Pâlnie Buchner și balon Bunzen
7. 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 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 anhidridă cromică, 5 ml apă și 20 ml 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 Na_2CO_3 și se usucă la aer. Antrachinona brută se recristalizează din acid acetic glacial.

Randamentul = 1 g. $T_{\text{top.}} = 273\text{ }^{\circ}\text{C}$.

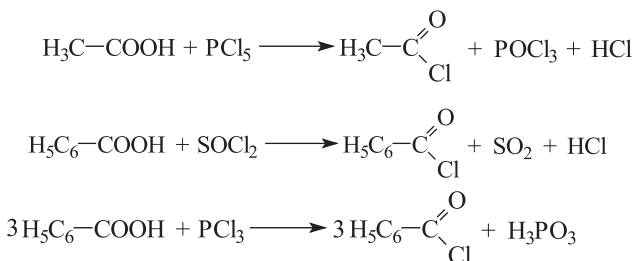
IV.9. ACILAREA

Prin **acilare** se înțelege substituirea unui atom de hidrogen din benzene, din grupa hidroxilică alcoolică, fenolică, de la acid sau amină primară sau secundară prin gruparea **acil: R-CO-**

În calitate de agenți de acilare se pot utiliza acizii carboxilici (RCOOH), derivații lor funcționali (halogenurile de acil (RCOX), anhidridele acide((RCO)₂O), esterii(RCOOR') și chiar amidele(RCONH₂)] și cetonele (RCOR').

Cea mai simplă acțiune de acilare o au acizii. Aceștea 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 CH₃-CO- – *acetilare*.

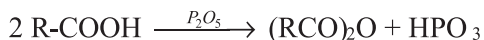
Halogenurile de acil sunt cei mai activi agenți de acilare se prepară prin tratarea acizilor carboxilici cu PCl₅, PCl₃, SOCl₂:



Deoarece separarea oxiclururii de fosfor produce unele probleme, se preferă clorura de tionil, întrucât produșii secundari de reacție: SO₂ și HCl sunt gazoși, iar clorura de tionil în exces se îndepărtează ușor prin distilare (t_f = 79 °C).

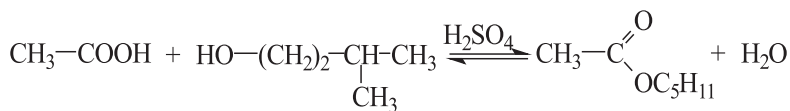
Acilarea cu cloruri conduce la formarea produsului secundar: acidul clorhidric, care trebuie fixat, de aceea acilarea are loc în mediu alcalin. Fixarea se face cu ajutorul carbonaților alcalini, oxidului de magneziu și a bazelor organice de tipul aminelor terțiare (piridină, chinolină).

Anhidridele acizilor carboxilici se obțin la tratarea acizilor carboxilici cu agenți deshidranți (P₂O₅):



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 acetilant. Dintre anhidridele acizilor aromatici se menționează anhidrida ftalică.

IV.9.1. IZOAMILACETAT

*Reactive:*

1. CH₃COOH glacial – 15 g (14,3 ml).
2. Alcool izoamilic – 22,5 g (27,7 ml).
3. H₂SO₄ (d = 1,83).
4. Na₂CO₃.
5. Na₂SO₄ anhidru.
6. Indicator universal.

Utilaj:

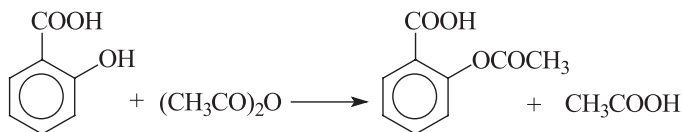
1. Balon cu fund rotund (100 ml).
2. Separator de apă.
3. Refrigerent ascendent.
4. Pâlnie de separare.
5. Termometru (100°C).
6. Baie de nisip.
7. Baloane conice (50 ml).
8. Instalație pentru distilarea simplă.
9. Fierbătoare.
10. Deflegmator.

În balonul cu fund rotund adoptat cu separator de apă și refrigerent ascendent se introduce amestecul alcătuit din 15 g 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 baia 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 Na₂CO₃ 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_{ferb.} = 142 °C; n_D²⁰ = 1,4053

IV.9.2. ACIDUL ACETILSALICILIC (ASPIRINA)



Reactive:

1. Acid salicilic – 2,5 g.
2. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ – 3,8 g (3,6 ml).
3. H_2SO_4 concentrat.
4. Acid acetic.

Utilaj:

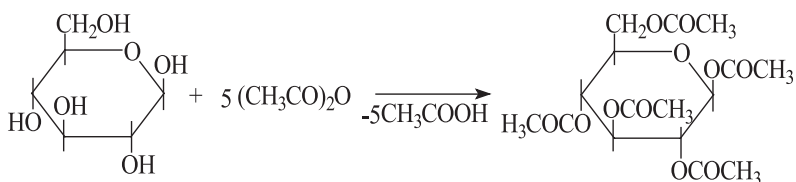
1. Baloane conice (50 ml).
2. Pahar chimic (100 ml).
3. Cilindru (5 ml).
4. Baie de apă.
5. Balon Bunzen și pâlnie Buchner.
6. Hârtie de filtru.
7. Termometru (150 °C).

Într-un balon conic se introduc 2,5 g de acid salicilic, 3,8 g de anhidridă acetică și 2–3 picături acid sulfuric concentrat. Conținutul balonului se încălzește la baie 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.

$T_{\text{top.}} = 136\text{--}137\text{ }^\circ\text{C}$.

IV.9.3. PENTA-O-ACETIL- β -D- GLUCOPIRANOZĂ

*Reactive:*

1. Glucoză anhidră – 1 g.
2. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ – 5 g (4,6 ml).
3. CH_3COONa – 0,5 g .
4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 10 ml.

Utilaj:

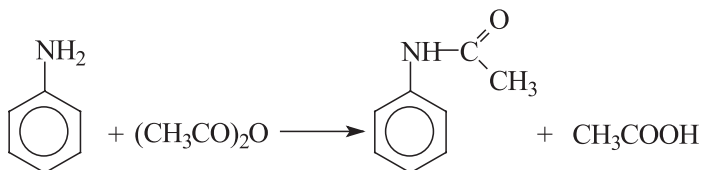
1. Balon cu fund rotund (25 ml).
2. Refrigerent ascendant.
3. Tub cu CaCl_2 .
4. Pahar chimic (50 ml).
5. Cilindru (10 ml).
6. Balon Bunzen și pâlnie Shott.
7. Balon conic (50 ml).
8. Baghetă de sticlă.
9. Termometru (150 °C)

▲ *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 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. $T_{\text{top.}} = 131\text{--}132\text{ }^{\circ}\text{C}$

IV.9.4. ACETANILIDĂ



Reactive:

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – 7,5 ml.
2. HCl conc. – 8,5 ml.
3. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ – 12,5 ml.
4. CH_3COONa – 15 g .

Utilaj:

1. Pahar chimic (500 ml).
2. Termometru ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$).
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 HCl concentrat, apoi la agitare se adaugă 7,5 ml de anilină. Soluția obținută se încălzește până la $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 recrystalizează din apă fierbinte.

Randamentul = 10, 5–11 g. $T_{\text{top.}} = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$

V. BIBLIOGRAFIE

1. Cheptănanu C. Chimie organică, Chișinău, Tipogr. „Print Caro”, 2019.
2. Barbă N., Dragalina G., Vlad P. Chimie organică, Chișinău, „Știința”, 1997.
3. Dragalina G., Botnaru M., Popușoi A. Lucrări practice la chimia organică, CEP USM, Chișinău, 2016.
4. Zaharia V., Chimie organică experimentală, volumul I, Cluj-Napoca, 2003.
5. Barbă N. Lucrări practice la chimia organică, partea a II-a, CEP USM Chișinău, 1997.
6. Iovu M., Chimie organică, Editura didactică și pedagogică, R.A., București, 1999.
7. C.D.Nenițescu. Chimie organică. „Editura didactică și pedagogică”, București, 1984.
8. Черных В.П., Гриценко И.С., Лозинский М.О., Коваленко З.И. Общий практикум по органической химии, Изд-во НФАУ „Золотые страницы”, Харьков, 2002.
9. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. Под. ред. Н.Тюкавкиной. Москва: „Медицина”, 2002.
10. Рево А.Я., Зеленкова В.В., Малый практикум по органической химии, М. „Высшая школа”, 1980, с.25–30.
11. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме, Москва, „Химия”, 1974.
12. Храпкина М. Н. Практикум по органическому синтезу, Л, „Химия”, 1988.

REGULILE DE LUCRU ÎN LABORATORUL DE CHIMIE ORGANICĂ

1. ASPECTE GENERALE.

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 neântemeiată impune pericolul accidentărilor și necesitatea de a repeta lucrarea. Se interzice vizitarea studenților care lucrează în laborator de către persoane străine.

1.2. În laborator se interzice categoric de a lua masa, de a bea apă, de a fuma.

1.3. Economisiți reactivii, electricitatea și gazul. Deconectați aparatele electrice și opriți gazul la becurile care nu se folosesc.

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.

1.5. Nu aruncați în lavuar hârtie, nisip sau alte corpuri solide.

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.

1.7. Utilizarea veselei și aparatelor trebuie efectuată în stare de perfectă curățenie, pentru evitarea unor reacții secundare.

1.8. Se interzice permutarea utilajului din laborator în alt laborator fără permisiunea laborantului superior.

1.9. Este strict interzisă folosirea reactivelor din ambalaje fără etichetă.

1.10. Se interzice categoric ca substanțele chimice și reactivii folosiți să fie gustați. Manipularea substanțelor toxice se va face cu multă precauție.

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.

1.12. 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.

1.13. Se interzice încălzirea vaselor închise ermetic, în afară de cele destinate special pentru asemenea experiențe.

1.14. Se interzice îndreptarea eprubetei (sau balonului) cu orificiul spre colegi în cazul încălzirii la flacără.

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.

1.16. Se interzice lucrul în laborator în absența profesorului sau a laborantului.

1.17. Se interzice de a lucra în laborator de unul singur.

1.18. Ieșind din laborator, deconectați electricitatea, opriți gazul și apa.

2. MĂSURILE DE PROTECȚIE ȘI DE PREVENIRE A ACCIDENTELOR ÎN LABORATOR

2.1. În practica lucrărilor de sinteză organică datorită necunoașterii și nerespectării condițiilor de lucru există posibilități diferite de accidentare.

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.

2.3. Efectuarea lucrărilor se face numai după însușirea completă a conținutului și ordinii experiențelor.

2.4. Atenție deosebită trebuie de acordat în lucrărilor cu unele substanțe utilizate mai frecvent la sinteza organică: acidul cianhidric, cianatul de potasiu, fosgenul, dimetilsulfatul, cloranhidridele acizilor 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.

2.5. Halogenurile alifactice: 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.

3. MANIPULAREA SUBSTANȚELOR EXPLOZIVE ȘI A UTILAJULUI

3.1. Specificul lucrărilor cu sodiul și potasiul metallic, 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.

3.2. Păstrarea sodiului și potasiului metallic 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.

3.3. Sodiul și potasiul metallic 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).

3.4. Se interzice utilizarea sodiului și potasiului cu mâna liberă, se recomandă, se apelează la linguri sau spatule speciale curate.

3.5. Reactivii nu pot fi cântăriți direct pe talerul balanței, ci pe sticle de ceas sau în fiole de cântărire.

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.

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.

4. MANIPULAREA SUBSTANȚELOR INFLAMABILE

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.

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.

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.

4.4. Este necesară strângerea surselor de căldură din laborator în cazul când se lucrează cu substanțe inflamabile.

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.

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.

5. STOPAREA INCENDIULUI LOCAL ȘI STINGEREA HAINELOR CARE ARD

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.

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.

5.3. Purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator, având rolul de protecție a pielii și îmbrăcămintei. El trebuie să fie întotdeauna curat, pentru a nu constitui el însăși o sursă de substanțe toxice sau inflamabile.

5.4. Orice caz de incendiu va fi imediat adus la cunoștința responsabilului de apărarea antiincendiară.

6. MĂSURI DE PRIM-AJUTOR ÎN CAZ DE ACCIDENTE

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.

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.

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.

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 %.

6.5. Intoxicații cu vapori de clor sau brom vor fi scoși din zona respectivă și li se va face inhalații cu soluție de hiposulfid 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.

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.

Anexa 2

REACTIVII CHIMICI ȘI PREPARAREA LOR

Oxid de aluminiu (Al_2O_3 , M. m. = 101,96). O pulbere cristalină albă care absoarbe apa, dar este practic insolubilă în ea.

Amoniac (NH_4OH , M. m. = 35,05), soluție concentrată. Lichid transparent incolor cu un miros înțepător caracteristic.

Amoniac, soluție apoasă de 10 %. 425 ml de soluție de amoniac 25 % ($d = 0,91$) se pun într-un balon cotat de 1 litru și se diluează cu apă până la semn.

Azotat de amoniu (NH_4NO_3 , M. m. = 80,04). Pulbere cristalină albă, solubilă în apă.

Tiocianat de amoniu (NH_4SCN , M. m. = 76,12), soluție apoasă 5 %. 50 g de tiocianat de amoniu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l într-o cantitate mică de apă și volumul soluției se aduce la semn cu apă.

Tiocianat de amoniu, soluție apoasă 20 %. 20 g de tiocianat de amoniu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat la semn cu apă.

Clorura de amoniu (NH_4Cl , M. m. = 53,49), soluție apoasă 10 %. Se dizolvă 100 g de clorură de amoniu într-un balon cotat de 1 litru într-o cantitate mică de apă și se diluează până la semn cu apă.

Acetamidă (CH_3CONH_2 , M. m. = 59,07), soluție apoasă 10 %. 10 g de acetamidă se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml într-o cantitate mică de apă și se aduce volumul soluției la semn cu apă.

Hidroxid de bariu ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, M. m. = 315,48), soluție apoasă saturată (5,5 %). 70 g de hidroxid de bariu hidrat cristalin se agită în 1 litru de apă, se lasă să se depună și soluția limpede se decantează.

Albuș de ou, soluție apoasă. Albul se separă de gălbenuș și se agită energetic cu 100 ml apă. Soluția rezultată este filtrată și păstrată la frigider.

Brom (Br_2 , M.m. = 159,9), soluție 5 % în tetraclorură de carbon. 16 ml de brom ($d = 3,14$) se diluează cu tetraclorură de carbon într-un balon cotat la un volum de 1 litru.

Brom (Br_2 , M.m. = 159,9), soluție de 1 % în tetraclorură de carbon. 3,2 ml de brom ($d = 3,14$) se diluează cu tetraclorură de carbon într-un balon cotat la un volum de 1 litru.

Apă cu brom (soluție saturată de brom în apă). 11 ml de brom ($d = 3,14$) se dizolvă în 1 litru de apă; pentru a crește solubilitatea bromului se adaugă 10 g bromură de potasiu.

Peroxid de hidrogen (H_2O_2 , M. m. = 34,02), soluție apoasă 5 %. 17 ml de peroxid de hidrogen 30 % se diluează cu apă la un volum de 100 ml. Soluția se păstrează în vase de sticlă închisă la culoare.

Hidrochinonă (1,4-dihidroxibenzen, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, M. m. = 110,11), soluție apoasă 1 %. Se dizolvă 1 g de hidrochinonă într-un balon cotat de 100 ml în 50 ml apă și se diluează soluția cu apă până la semn. Soluția rezultată este lăsată timp de 24 de ore, în timp periodic se agită, apoi se filtrează. A se pastra în borcane de sticlă portocalie bine închise, ferite de lumina.

D-glucoză ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, M. m. = 108,16), soluție apoasă 5 %. 5 g de D-glucoză cristalină se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml într-o cantitate mică de apă și volumul soluției este ajustat la semn cu apă. Soluția obținută trebuie fiartă.

D-glucoză, soluție apoasă de 0,5 %. 0,5 g de D-glucoză cristalină se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml într-o cantitate mică de apă și volumul soluției este ajustat la semn cu apă. Soluția rezultată trebuie fiartă. Soluțiile se prepară cu cel puțin 12 ore înainte de utilizare.

Sulfat de fier(II) (FeSO_4 , M. m. = 151,87), soluție apoasă 5 %. 50 g sulfat de fier (II) se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l în 500 ml apă proaspăt distilată și răcită, se adaugă 100 ml acid sulfuric concentrat și volumul soluției se aduce la semn cu apă.

Clorură de fier (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M. m. = 270,30), soluție apoasă 1 %. 17 g de hidrat cristalin de clorură de fier (III) se dizolvă într-un balon cotat de 1 litru în 500 ml apă, se adaugă 10 ml acid clorhidric concentrat și volumul soluției este ajustat la semn cu apă.

Var sodic (un amestec de NaOH, M. m. = 40,00 și CaO, M. m. = 56,08). Masă poroasă albă – bucăți de diferite dimensiuni. Absoarbe puternic umezeala și oxidul de carbon (IV). Capacitate de absorbție – nu mai puțin de 20 % oxid de carbon (IV).

Indigocarmin ($C_{18}H_8O_2N_2(SO_3Na)_2$, M. m. = 466,37), soluție apoasă 0,5%. Se dizolvă 2,5 g de indigocarmin într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Iod (I_2 , M. m. = 253,8) în iodură de potasiu (KI, M. m. = 166,01), soluție apoasă. 50 g iodură de potasiu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l în 200 ml apă și se adaugă 10 g iod; după dizolvare, se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Bromură de potasiu (KBr, M. m. = 119,01). Cristale lucioase incolore sau albe sau pulbere fin-cristalina inodora, gust sarat. Solubil în 1,7 părți de apă, puțin solubil în alcool.

Hidroxid de potasiu (KOH, M. m. = 56,11), soluție apoasă 5 %. 50 g hidroxid de potasiu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l în 350 ml apă distilată, soluția se încălzește. După răcire, diluați volumul soluției cu apă până la semn.

Hidroxid de potasiu, soluție apoasă 3 %. Se prepară în mod similar dizolvând 30 g hidroxid de potasiu în 300 ml apă și se aduce volumul la 1 litru.

Hidroxid de potasiu, soluție apă-alcool 2,5 %. 33 g hidroxid de potasiu se dizolvă în 450 ml apă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l iar volumul soluției se aduce la semn cu alcool. Soluția se lasă timp de 24 de ore, lichidul limpede se decantează de pe precipitat într-un vas de sticlă cu un dop de cauciuc.

Hidrosulfat de potasiu ($KHSO_4$, M. m. = 136,17). Cristale transparente incolore, ușor solubile în apă.

Dicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$, M. m. = 294,19), soluție apoasă 10 %. Se dizolvă 20 g de dicromat de potasiu într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se aduce volumul soluției la semn cu apă.

Dicromat de potasiu, soluție apoasă 5 %. 10 g de dicromat de potasiu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă iar volumul soluției se aduce la semn cu apă.

Iodură de potasiu (KI, M. m. = 166,01). Cristale cubice incolore sau albe, sau pulbere cristalină albă, inodor, gust sărat-amar. Umed în aer umed. Solubil în 0,75 părți apă, 12 părți alcool și 2,5 părți glicerină.

Iodură de potasiu, soluție apoasă 10 %. Se dizolvă 50 g de iodură de potasiu într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se aduce volumul soluției la semn cu apă.

Iodură de potasiu, soluție apoasă 5 %. Se dizolvă 25 g de iodură de potasiu într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Iodură de potasiu, soluție apoasă 2 %. 10 g de iodură de potasiu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției se diluează cu apă până la semn.

Iodură de potasiu, soluție apoasă 1 %. Se dizolvă 5 g de iodură de potasiu într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Permanganat de potasiu (KMnO_4 , M. m. = 158,04), soluție apoasă 5 %. Se dizolvă 25 g de permanganat de potasiu într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Permanganat de potasiu, soluție apoasă 2 %. 10 g de permanganat de potasiu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat la semn cu apă.

Permanganat de potasiu, soluție apoasă 1 %. Se dizolvă 5 g de permanganat de potasiu într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Permanganat de potasiu, soluție apoasă 0,5 %. 0,5 g de permanganat de potasiu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat cu apă până la semn. Soluțiile rezultate sunt depozitate în vase de sticlă întunecată la culoare cu dopuri măcinate într-un loc ferit de lumină.

Fericianură de potasiu (hexacianoferat(II) de potasiu. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, M. m. = 422,4). Cristale de culoare galbenă. Ușor solubil în apă, insolubil în alcool și eter. Soluția proaspăt preparată (1:20) are o reacție neutră. Din adăugarea unei soluții de sare la o soluție de clorură de fier (III) acidulată cu acid clorhidric, se separă un precipitat albastru închis de albastru de berlin.

Clorat de potasiu (sare bertolet, KClO_3 , M. m. = 122,55). Cristale strălucitoare incolore, solubile în apă.

Clorat de potasiu, soluție apoasă 2 %. Se dizolvă 10 g de clorat de potasiu într-un balon cotat de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Carbură de calciu (CaC_2 , M. m. = 64,10). Pulbere sau bulgări de culoare gri cu miros caracteristic; higroscopic.

Clorura de calciu (CaCl_2 , M. m. = 110,99), soluție apoasă 5 %. 25 g de clorură de calciu se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat la cotă cu apă.

Acid azotic concentrat (HNO_3 , M. m. = 63,01). Lichid transparent incolor sau ușor gălbui. Densitate 1,372-1,405. Conținutul de acid azotic este de 61-68 %.

Acid azotic, soluție apoasă 20 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l se adaugă treptat 247,7 ml acid azotic ($d = 1,390$) la 200 ml apă și se aduc la semn cu apă.

Acid azotic, soluție apoasă 5 %. 61,93 ml de acid azotic ($d = 1,390$) se ajustează la semn cu apă într-un balon cotat de 1 l.

Acid α -aminoacetic (glicină, glicocol, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, M. m. = 75,07), soluție apoasă 1 %. Se dizolvă 1 g de glicină într-un balon cotat de 100 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Acid tartric ($(\text{CHOH-COOH})_2$, M. m. = 150,09), soluție apoasă 15 %. Se dizolvă 15 g de acid tartric într-un balon cotat de 100 ml într-o cantitate mică de apă și se diluează volumul soluției cu apă până la semn.

Acid picric (2,4,6-trinitrofenol, M. m. = 229,11), soluție apoasă saturată. 1,5 g de acid picric se dizolvă în 100 ml apă.

Acid sulfuric concentrat (H_2SO_4 , M. m. = 98,08). Lichid transparent uleios incolor ($d = 1,83$ - $1,84$). Când amestecați acidul sulfuric concentrat cu alte lichide, adăugați cu atenție acidul în lichid.

Acid sulfuric, soluție apoasă 20 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l, se adaugă 128 ml acid sulfuric concentrat ($d = 1,84$) la 500 ml apă și se aduce volumul soluției cu apă la semn.

Acid sulfuric, soluție apoasă 10 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l, se adaugă 64 ml acid sulfuric concentrat ($d = 1,84$) la 500 ml apă și se aduce volumul soluției cu apă la semn.

Acid sulfuric, soluție apoasă 5 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l se adaugă 32 ml acid sulfuric concentrat ($d = 1,84$) la 500 ml apă și se aduce volumul soluției cu apă la semn.

Acid clorhidric concentrat (HCl , M. m. = 36,46). Un lichid transparent incolor fumans ($d = 1,174$ - $1,190$).

Acid clorhidric, soluție apoasă 25 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l, se adaugă 623 ml acid clorhidric concentrat ($d = 1,19$) la 300 ml apă și volumul soluției se aduce la semn cu apă.

Acid clorhidric, soluție apoasă 20 %. Într-un balon cotate cu o capacitate de 1 l se adaugă 498,4 ml de acid clorhidric concentrat ($d = 1,19$) la 300 ml de apă și se aduce volumul soluției la semn cu apă.

Acid clorhidric, soluție apoasă 10 %. Într-un balon cotate cu o capacitate de 1 l se adaugă 249,2 ml de acid clorhidric concentrat ($d = 1,19$) la 500 ml de apă și se aduce volumul soluției la semn cu apă.

Acid clorhidric, soluție apoasă 5 %. Într-un balon cotate cu o capacitate de 1 litru, se adaugă 124,6 ml de acid clorhidric concentrat ($d = 1,19$) la 500 ml de apă și volumul soluției este ajustat la semn cu apă.

Pastă de amidon (soluție apoasă de amidon 0,5 %). 5 g de amidon se amestecă în 45 ml apă rece, în timp ce se amestecă, se toarnă rapid într-o soluție de clorură de sodiu încălzită la fierbere (250 g sare în 700 ml apă) și se fierb câteva minute până se formează o pastă omogenă.

Lactoză ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M. m. = 342,30), soluție apoasă 1 %. 1 g de lactoză se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 100 ml într-o cantitate mică de apă și volumul soluției este adus la semn cu apă. Pentru a evita alterarea rapidă, soluția trebuie fiartă.

Oxid de cupru (II) (CuO , M. m. = 79,55). Pudra neagra.

Sulfat de cupru (II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, M. m. = 249,68), soluție apoasă 10 %. 156,25 sulfat de cupru (II) pentahidrat se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă și se ajustează volumul soluției cu apă până la semn.

Sulfat de cupru (II), soluție apoasă 5 %. 78,13 g de sulfat de cupru (II) pentahidrat se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat cu apă până la cotă.

Sulfat de cupru (II), soluție apoasă 3 %. 46,88 g de sulfat de cupru (II) pentahidrat se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat la cotă cu apă.

Sulfat de cupru (II), soluție apoasă 2 %. 31,25 g de sulfat de cupru (II) pentahidrat se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 500 ml într-o cantitate mică de apă și volumul soluției este ajustat la cotă cu apă.

Clorură de cupru (I) ($CuCl$, M.m. = 98,99), soluție amoniacală. 1 g clorură de cupru (I) se dizolvă în 100 ml apă și se adaugă aproximativ 10 ml soluție apoasă de amoniac 25 %. Pentru a proteja reactivul de oxidare, o bucată de sârmă de cupru este plasată în partea de jos a balonului. Dacă reactivul devine albastru, acesta este decolorat prin adăugarea de clorhidrat de hidroxilamină.

Sodiu metalic (Na, M. at = 22,99). Metal moale, strălucitor de culoare argintie, tăiat ușor cu un cuțit. Când este expus la aer umed, se oxidează și devine pal. Reacționează violent cu apa. Bucățile de sodiu metalic se depozitează sub ulei de vazelină într-un recipient cu un dop care se închide bine.

Acetat de sodiu anhidru (CH_3COONa , M. m. = 82,00). Deshidratarea acetatului de sodiu se realizează într-un vas de porțelan pe baie de nisip. În primul rând, sarea se topește în apa sa de cristalizare, formând o soluție incoloră. Apoi solidificarea are loc sub forma unei mase albe, care se topește din nou la 319 °C cu o întunecare a soluției (reîncălzirea trebuie evitată). Pentru a verifica absența descompunerii, dizolvați o bucată de aliaj în apă și adăugați 1 picătură dintr-o soluție de alcool de fenolftaleină. Este permisă doar o ușoară modificare a culorii soluției (devine roz).

Acetat de sodiu, soluție apoasă 5 %. 25 g de acetat de sodiu se dizolvă în 475 ml apă. Soluția este pregătită proaspăt.

Bicarbonat de sodiu (NaHCO_3 , M. m. = 84,01), soluție apoasă 10 %. 100 g de bicarbonat de sodiu cristalin se dizolvă într-un balon cotat de 1 litru într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat cu apă până la semn.

Bicarbonat de sodiu, soluție apoasă 5 %. 50 g de bicarbonat de sodiu cristalin se dizolvă într-un balon cotat de 1 litru într-o cantitate mică de apă și volumul soluției este adus la semn cu apă.

Hidroxid de sodiu (NaOH , M. m. = 40,00), soluție apoasă 40 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l se dizolvă 400 g hidroxid de sodiu cristalin în 100 ml apă distilată. Soluția se încălzește. După răcire, aduceți volumul soluției cu apă distilată până la semn. Soluția este lăsată să se depună sedimentul și lichidul limpede este scurs de pe precipitat. Alte soluții apoase de hidroxid de sodiu sunt preparate în mod similar.

Hidroxid de sodiu, soluție apoasă 30 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l se dizolvă 300 g hidroxid de sodiu cristalin în 100 ml apă. După răcire, aduceți volumul soluției cu apă distilată până la cotă.

Hidroxid de sodiu, soluție apoasă 15 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l se dizolvă 150 g hidroxid de sodiu cristalin în 100 ml apă. După răcire, aduceți volumul soluției cu apă distilată până la cotă.

Hidroxid de sodiu, soluție apoasă 10 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l se dizolvă 100 g hidroxid de sodiu cristalin în 100 ml apă. După răcire, aduceți volumul soluției cu apă distilată până la cotă.

Hidroxid de sodiu, soluție apoasă 5 %. Într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l se dizolvă 50 g hidroxid de sodiu cristalin în 100 ml apă. După

răcire, aduceți volumul soluției cu apă distilată până la semn. A se pastra în sticle cu dop de cauciuc.

Hidrogenosulfat de sodiu anhidru (NaHSO_4 , M. m. = 120,06). Substanță cristalină incoloră, slab solubilă în apă, mai bună la încălzire, insolubilă în alcool.

Hidrogenosulfură de sodiu (NaSH , M. m. = 56,06), soluție apoasă 20 %. 200 g de hidrogenosulfură de sodiu se dizolvă într-un balon cotelat cu o capacitate de 1 l într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției se ajustează cu apă la cotă.

Hidrogenosulfid de sodiu (NaHSO_3 , M. m. = 104,06). Stabil doar sub formă de soluții. Soluție apoasă de culoare galben deschis.

Hidrogenosulfid de sodiu, soluție apoasă saturată. 200 g de hidrogenosulfid de sodiu se dizolvă în 800 ml apă.

Carbonat de sodiu cristalin anhidru (Na_2CO_3 , M. m. = 105,99). Pulbere higroscopică granulară albă. Solubil în apă.

Carbonat de sodiu, soluție apoasă 5 %. Se dizolvă 50 g de carbonat de sodiu într-un balon cotelat de 1 litru într-o cantitate mică de apă și se aduce volumul soluției la semn cu apă.

Nitrit de sodiu (NaNO_2 , M. m. = 69,00). Alb sau alb cu o nuanță de cristale ușor gălbui. Higroscopic. Soluția apoasă are o reacție ușor alcalină. Ușor solubil în apă, puțin solubil în alcool.

Nitrit de sodiu, soluție apoasă 30 %. 300 g de nitrit de sodiu se dizolvă într-un balon cotelat cu o capacitate de 1 litru într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este adus la semn cu apă.

Nitrit de sodiu, soluție apoasă 10 %. 100 g de nitrit de sodiu se dizolvă într-un balon cotelat cu o capacitate de 1 litru într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este adus la semn cu apă.

Nitrit de sodiu, soluție apoasă 5 %. 50 g de azotit de sodiu se dizolvă într-un balon cotelat cu o capacitate de 1 litru într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este adus la semn cu apă.

Formiat de sodiu (CHO_2Na , M. m. = 68,01), soluție alcalină. 5 g formiat de sodiu și 6 g hidroxid de sodiu se dizolvă în 100 ml apă.

Clorură de sodiu (NaCl , M. m. = 58,44). Cristale cubice albe sau pulbere cristalină albă, inodor, gust sărat. Solubil în 3 părți de apă, puțin solubil în alcool.

α -Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$, M. m. = 144,17), soluție alcoolică 10 %. 10 g de naftol se dizolvă într-un balon cotelat cu o capacitate de 100 ml în alcool 40 % și volumul soluției se ajustează cu același alcool la semn.

α -Naftol, soluție alcoolică 1 %. 1 g de naftol se dizolvă într-un balon cotate de 100 ml în alcool 40 % și volumul soluției se ajustează cu același alcool la semn.

β -Naftol cristalin ($C_{10}H_7OH$, M. m. = 144,17). Pulbere cristalină albă sau gri deschis.

β -Naftol, soluție alcoolică 10 %. 10 g de naftol se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 100 ml în alcool 40 % și volumul soluției se ajustează cu același alcool la semn.

β -Naftol, soluție alcoolică 1 %. 1 g de naftol se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 100 ml în alcool 40 % și volumul soluției se ajustează cu același alcool la semn.

Pirogalol (1,2,3-trihidroxibenzen, $C_6H_3(OH)_3$, M. m. = 126,11), soluție apoasă 1 %. Se dizolvă 1 g de pirogalol într-un balon cotate de 100 ml în 50 ml apă și se diluează soluția cu apă până la semn. Soluția rezultată este lăsată timp de 24 de ore, în timp ce adesea se agită, apoi se filtrează. A se pastra în borcane de sticlă portocalie bine închise, ferite de lumina.

Pirocatechină (1,2-dihidroxibenzen, $C_6H_4(OH)_2$, M. m. = 110,11), soluție apoasă 1 %. Se dizolvă 1 g de pirocatechină într-un balon cotate de 100 ml în 50 ml apă și se diluează soluția cu apă până la semn. Soluția rezultată se lasă timp de 24 de ore, în timp ce se agită frecvent, apoi se filtrează. A se pastra în borcane de sticlă portocalie bine închise, ferite de lumina.

Praf de zinc. Pulbere fină gri-albăstruie, solubilă în acizi sulfurici și clorhidric diluați cu degajare de hidrogen.

Soluție Lugol. 0,5 g de iod și 1 g de iodură de potasiu se dizolvă într-o cantitate mică de apă și se diluează cu apă la 100 ml. Înainte de utilizare, soluția este diluată cu apă într-un raport de 1:4. Soluția se păstrează într-un loc ferit de lumină.

Resorcinol (1,3-dihidroxibenzen, $C_6H_4(OH)_2$, M. m. = 110,11), soluție apoasă 1 %. Se dizolvă 1 g de resorcinol într-un balon cotate de 100 ml în 50 ml apă și se diluează soluția cu apă până la semn. Soluția rezultată se lasă timp de 24 de ore, în timp ce se agită frecvent, apoi se filtrează. A se pastra în borcane de sticlă portocalie bine închise, ferite de lumina.

Zaharoză ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M. m. = 342,30), soluție apoasă 1 %. 1 g de zaharoză se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 100 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat cu apă până la semn. Pentru a evita alterarea rapidă, soluția trebuie fiartă.

Acetat de plumb (II) (CH_3COO)₂Pb, M. m. = 325,29), soluție apoasă 20 %. 200 g de acetat de plumb (II) se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l într-o cantitate mică de apă și se reglează volumul soluției la semn cu apă. Soluția devine turbure, dar după adăugarea câtorva picături de acid acetic devine transparentă.

Acetat de plumb (II), soluție apoasă 10 %. 100 g de acetat de plumb (II) se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 1 l într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției se reglează cu apă la semn. Dacă soluția devine turbure, se adaugă câteva picături de acid acetic.

Azotat de argint (AgNO_3 , M. m. = 169,87), soluție apoasă 10 %. 10 g de azotat de argint se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 100 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat la semn cu apă.

Azotat de argint, soluție apoasă 2 %. 2 g de azotat de argint se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 100 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției se reglează cu apă până la semn.

Azotat de argint, soluție apoasă 1 %. 1 g de azotat de argint se dizolvă într-un balon cotat cu o capacitate de 100 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției se reglează cu apă până la semn.

Azotat de argint, soluție alcoolică 4 %. 4 g de azotat de argint se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml într-o cantitate mică de alcool (10 ml) iar volumul soluției se reglează la semn cu apă. A se pastra în sticle de sticlă portocalie cu dopuri șlifate, ferite de lumina.

Azotat de argint, soluție amoniacală. 5 g azotat de argint se dizolvă în 100 ml apă. La soluția rezultată se adaugă prin picurare, cu agitare constantă, o soluție de amoniac pentru a forma o soluție limpede.

Spirala de cupru (Cu, M.at. = 63,55). Sârma de cupru cu diametrul de 1,5-2 mm este înfășurată pe o tijă de sticlă cu diametrul de 4-5 mm. Spiralele scoase din tijă se taie în bucăți mici de câte 3-4 spire.

Fenol cristalin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, M. m. = 94,11). Cristale incolor sau masă cristalină albă cu miros caracteristic. Provoacă iritații la contactul cu pielea.

Fenol lichid (soluție de apă în fenol). La 100 g de fenol, topit într-o baie de apă, adăugați 10 ml de apă și amestecați bine.

Formaldehidă, soluție apoasă 40 % (formalină).

D-fructoză ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, M. m. = 108,16), soluție apoasă 0,5 %. 0,5 g de D-fructoză cristalină se dizolvă într-un balon cotat de 100 ml într-o cantitate mică de apă și se reglează volumul soluției la semn cu apă. Pentru a evita alterarea rapidă, soluția trebuie fiartă. Soluția se prepară cu cel puțin 12 ore înainte de utilizare.

Hidroclorură de chinină ($C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$, M. m. = 360,89), **soluție apoasă 1 %**. 1 g hidroclorură de chinină se dizolvă într-un balon cotate cu o capacitate de 100 ml într-o cantitate mică de apă, iar volumul soluției este ajustat la semn cu apă.

Clorură de var, soluție saturată ($CaOCl_2$, M. m. = 91,53). Pentru 1 litru de apă luați 100 g clorură de var. Soluția, împreună cu precipitatul, se toarnă într-un balon cu dop șlefuit, se lasă timp de 1 oră, se decantează cu grijă, o soluție limpede fără a recurge la filtrare. Soluția trebuie să fie proaspăt preparată.

Cloroform ($CHCl_3$, M.m.=119,37). Cloroformul pur este utilizat fără semn pentru anestezie.

Cloroform tehnic contaminat. În absența cloroformului tehnic, cu două săptămâni înainte de curs, turnați 200-300 ml de cloroform pur într-un vas de sticlă albă de doi litri. Se adaugă aproximativ 10 ml de acid sulfuric concentrat, se agită bine și se pune sticla pe geam la lumină. În fiecare zi este necesar să agitați sticla cu grijă și să deschideți dopul pentru a admite aer curat. După 10 zile, atât clorura de hidrogen, cât și clorul liber pot fi detectate în cloroform. Cloroformul poate fi contaminat rapid prin agitarea acestuia cu o cantitate mică de acid clorhidric și peroxid de hidrogen.

Clorură de zinc ($ZnCl_2$, M. m. = 136,29), **soluție în acid clorhidric concentrat (reactiv Lucas)**. 100 g de clorură de zinc se dizolvă în 100 ml de acid clorhidric concentrat.

Eter etilic. Eterul pur este folosit fără semn pentru anestezie. Extrem de periculos. Când lucrați cu eter (turnați în sticle), nu ar trebui să existe arzătoare aprinse în cameră. Nu uitați că vaporii de eter sunt mai grei decât aerul și se răspândesc pe masă, iar amestecul de eter și aer explodează.

Eter poluat. În absența eterului poluat, cu două săptămâni înainte de curs, turnați 200-300 ml de eter pur într-un vas de sticlă albă de doi litri. Se adaugă aproximativ 10 ml de acid sulfuric concentrat, se agită bine și se pune sticla pe geam la lumină. În fiecare zi este necesar să agitați sticla cu grijă și să deschideți dopul pentru a admite aer curat. Pe balon este necesar să se facă o inscripție cu litere mari „Eter contaminat”. Eterul contaminat poate fi preparat prin agitarea rapidă a acestuia cu o cantitate mică de peroxid de hidrogen și formalină.

INDICATORI

Indicator de hârtie roșu congo. Hârtia trebuie să fie uniform colorată în albastru-violet. Tranziția culorii de la albastru-violet la roșu 3,0-5,2.

Indicator de hârtie universal (pentru determinarea în intervalele pH = 1-10 și 7-14). Hârtia pentru determinarea pH-ului în intervalul 1-10 trebuie să fie colorată uniform în galben, iar pentru determinarea pH-ului în intervalul 7-14 – galben-verde.

Indicator de hartie iod amidon. Hârtia de filtru poroasă fără cenușă este impregnată cu o soluție de amidon cu iodură de potasiu și uscată într-o cameră întunecată în aer care nu conține vapori acizi. Hârtia este tăiată în fâșii de aproximativ 50 mm lungime și aproximativ 6 mm lățime. O fâșie de hârtie iod amidon nu trebuie să devină imediat albastră atunci când este umezită cu 1 picătură de soluție de acid clorhidric 0,1 M. Hârtia de iod amidon este depozitată în borcane de sticlă portocalie cu dopuri șlifate într-un loc întunecat.

Hârtie de turnesol roșie. Hârtia trebuie să fie uniform colorată într-o culoare roz pal. Culoarea hârtiei la o valoare a pH-ului de 8,0 trebuie să fie albastru deschis.

Hârtie de turnesol albastră. Hârtia trebuie să fie uniform vopsită uniform într-un albastru pal. Culoarea hârtiei la o valoare a pH-ului de 5,0 trebuie să fie roz pal.

Roșu de metil, soluție apoasă 0,2 %. 0,2 g de indicator se dizolvă în 60 ml etanol și se diluează cu apă la un volum de 100 ml.

Metiloranj, soluție apoasă 0,1 %. Se dizolvă 0,1 g de indicator în 60 ml apă și se diluează la 100 ml cu apă.

Fenolftaleină, soluție alcoolică 1 %. 1 g de indicator se dizolvă în 60 ml alcool etilic și se diluează cu alcool 95 % la 100 ml.

REACTIVI SPECIFICI

Hidroclorură de hidroxilamină ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, M. m. = 69,49). Cristale higroscopice transparente incolore, ușor solubile în apă.

Acid fuxinsulfuros, soluție apoasă. 1 g fuxină bazică pentru acid fuxinsulfuros se dizolvă la încălzire în 600 ml apă, se filtrează într-un balon cotelat cu o capacitate de 1 l și se răcește într-o baie de gheață. La filtratul răcit se adaugă lent 100 ml dintr-o soluție 20 % de sulfat de sodiu, iar după adăugarea fiecărei porții de sulfat de sodiu, balonul se astupă și se agită.

Apoi soluția este răcită din nou într-o baie de gheață și treptat, cu agitare, se adaugă acid clorhidric concentrat în porții mici până când culoarea roz dispare (10-13 ml). Volumul soluției este ajustat la semn și amestecat bine. Soluția ușor colorată se pune în loc ferit de lumină. Ar trebui folosit nu mai devreme de a doua zi, când soluția devine complet incoloră.

Reactivul Selivanov. 0,1 g de resorcinol se dizolvă într-un amestec de 10 ml apă și 10 ml acid clorhidric concentrat. Reactivul trebuie folosit proaspăt preparat.

Reactivul Tollens. La 2 ml de soluție 5 % de azotat de argint se adaugă 1-2 picături de soluție 10 % de hidroxid de sodiu. Apoi, se adaugă prin picurare o soluție diluată 2 % de amoniac. Soluția este agitată continuu până când precipitatul este complet dizolvat. Pentru ca reactivul să fie mai sensibil, trebuie evitat un exces mare de amoniac.

Reactivul Fehling. Constă din două soluții preparate separat:

1) 34,66 g sulfat de cupru(II) recristalizat se dizolvă în apă acidulată cu 2-3 picături de acid sulfuric și se diluează cu apă la 500 ml.

2) 173 g sare Rochelle (tartrat de potasiu-sodiu) și 50 g hidroxid de sodiu se dizolvă în 400 ml apă și, după răcire, se diluează cu apă la 500 ml.

Reactivul **Fehling** este un amestec de volume egale din ambele soluții și se prepară înainte de utilizare.

INSTALAȚII UTILIZATE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE 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.

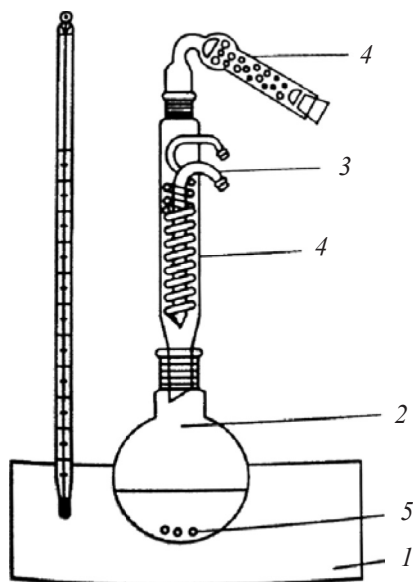


Fig. 37. Balon unit cu un refrigerent ascendent.

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.

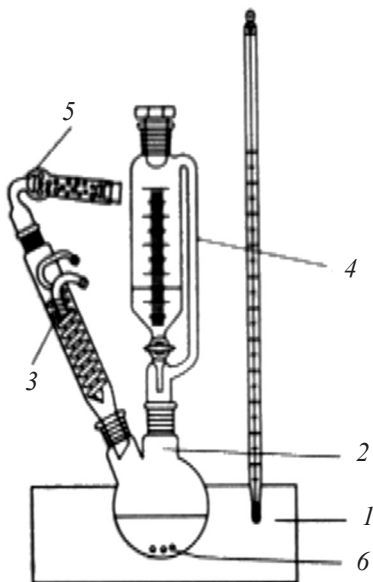


Fig. 38. Balon cu două gâturi asamblat cu pâlnie de picurare
1 – încălzitor cu termometru; 2 – balon cu doua gâturi; 3 – refrigerent ascendent; 4 – picurătoare; 5 – fierbătoare.

Balon cu trei gâturi asamblat cu pâlnie de picurare, agitator și refrigerent

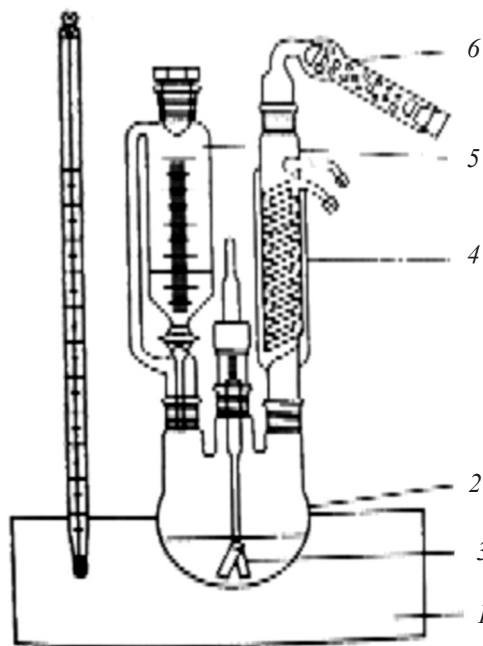


Fig. 39. Balon cu trei gâturi asamblat cu pâlnie de picurare, agitator și refrigerent:

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.

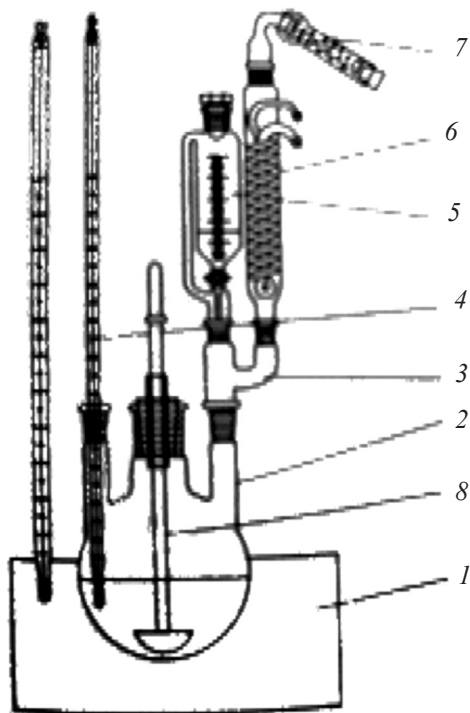


Fig. 40. Balon cu trei gâturi asamblat cu refrigerent, pâlnie, agitator și termometru:

1 – încălzitor cu termometru; 2 – balon cu trei gâturi; 3 – ajutoraj cu două gâturi; 4 – termometru; 5 – pâlnie de picurare; 6 – refrigerent ascendent; 7 – tub de absorbție; 8. – agitator

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.

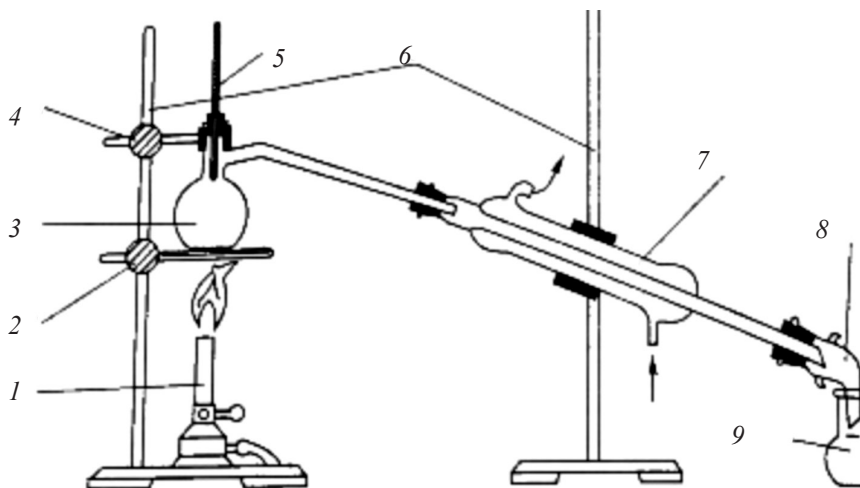


Fig. 41. Instalație pentru distilare simplă:

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.