

CORNELIA CERCASOV

ADALGIZA CIOBANU

ELENA POPA

OLGA CUZA

ION BACIU

ANCA NICOLAE

DANIELA POPOVICI

CHIMIE ORGANICA
PENTRU PERFECTIONAREA
PROFESORILOR
PARTEA A II-A

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

**CORNELIA CERCASOV
ADALGIZA CIOBANU
ELENA POPA**

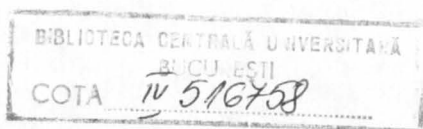
OLGA CUZA

**ION BACIU
ANCA NICOLAE
DANIELA POPOVICI**

**CHIMIE ORGANICA
PENTRU PERFECTIONAREA
PROFESORILOR
PARTEA A II-A**

31 110/31

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2002**



Referenți științifici: Prof. dr. Sanda Fătu
Prof. gr. I Cornelia Grecescu

Contribuția autorilor:

Prof. dr. Cornelia Cercasov	Subcapitolul 1.4
Prof. dr. Baciu Ion	Capitolul 4
Prof. dr. Adalgiza Ciobanu	Subcapitolele 1.1.1. și 1.2.1
Conf. dr. Olga Cuza	Capitolele 2 și 3
Prof. dr. Anca Nicolae	Subcapitolul 1.3
Conf. dr. Elena Popa	Subcapitolul 1.2.2
S.L. dr. Daniela Popovici	Subcapitolul 1.1.2

Coordonatorul lucrării: Prof. dr. Cornelia Cercasov

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

Tehnoredactare computerizată: Elena Stuparu

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale

Chimie organică pentru perfecționarea profesorilor /

Cornelia Cercasov, Adalgiza Ciobanu, Elena Popa, ... -

București: Editura Universității din București, 2002

Bibliografie

ISBN 973-575-668-4

I. Cercasov, Cornelia

II. Ciobanu, Adalgiza

III. Popa, Elena

547

B.C.U. Bucuresti



C20024429

CUPRINS

1.	REAȚII CHIMICE ALE SUBSTANȚELOR ORGANICE.....	11
1.1.	Reacții de adiție.....	11
1.1.1	Reacții de adiție ale hidrocarburilor.....	11
1.1.1.1.	Adiție electrofilă (AE).....	11
1.1.1.1.1.	Adiția halogenilor.....	12
1.1.1.1.1.1.	Adiția halogenilor la alchene și cicloalchene.....	12
1.1.1.1.1.2.	Adiția halogenilor la alchine.....	14
1.1.1.1.1.3.	Adiția halogenilor la alcadiene.....	15
1.1.1.1.2.1.	Adiția hidracizilor la alchene.....	15
1.1.1.1.2.2.	Adiția hidracizilor la alchine.....	17
1.1.1.1.2.3.	Adiția hidracizilor la alcadiene.....	17
1.1.1.1.3.1.	Adiția apei, alcoolilor, fenolilor la alchene.....	18
1.1.1.1.3.2.	Adiția apei, alcoolilor, fenolilor la alchine.....	19
1.1.1.1.4.	Hidroborarea alchenelor.....	20
1.1.1.2.	Adiția nucleofilă.....	21
1.1.1.2.1	Adiția nucleofilă la alchene.....	21
1.1.1.2.2.	Adiția nucleofilă la acetilene.....	22
1.1.1.3.	Adiții radicalice.....	22
1.1.1.3.1.	Adiții radicalice ale alchenelor – adiția halogenilor.....	22
1.1.1.3.2.	Adiții radicalice la diene.....	23
1.1.1.3.3.	Adiții radicalice la arene – benzen.....	24
1.1.2.	Reacții de adiție la grupa carbonil.....	24
1.1.2.1.	Mecanisme de reacție.....	25
1.1.2.2.	Reactivitate.....	26
1.1.2.2.1.	Efectul substratului.....	26
1.1.2.2.1.1.	Efecte electronice.....	26
1.1.2.2.1.2.	Efecte termodinamice.....	27
1.1.2.2.1.3.	Efecte sterice.....	27

1.1.2.2.2.	Efectul reactantului.....	28
1.1.2.3.	Stereochimia reacției de adiție.....	28
1.1.2.4.	Reacții.....	29
1.1.2.4.1.	Reacții cu baze Lewis.....	30
1.1.2.4.1.1.	Formarea de hidrați, cetali, acetati.....	30
1.1.2.4.1.2	Compuși de adiție cu sulf.....	33
1.1.2.4.1.3	Derivați funcționali cu azot.....	33
1.1.2.4.1.4	Fosfinalchene (Reacția Wittig).....	34
1.1.2.4.1.5	Reducerea compușilor carbonilici.....	34
1.1.2.4.2.	Reacții cu compuși cu hidrogen activ.....	34
1.1.2.4.2.1.	Adiția acidului cianhidric, a ionului cian.....	35
1.1.2.4.2.2	Adiția acetilurilor metalice.....	36
1.1.2.4.2.3.	Adiția compușilor carbonilici (reacția aldolică).....	37
1.1.2.4.2.4.	Adiția anhidridelor acizilor carboxilici.....	39
1.1.2.4.2.5.	Adiția nitroalcanilor.....	39
1.1.2.4.3.	Reacții cu criptobaze.....	39
1.1.2.4.3.1	Adiția compușilor Grignard.....	40
1.1.2.4.3.2	Reacția Canizzaro.....	40
1.1.2.4.3.3.	Reducerea cu hidruri complexe.....	41
1.2	Reacții de substituție	41
1.2.1.	Reacții de substituție la hidrocarburi. Mecanisme de reacție.....	41
1.2.1.1.	Reacții de substituție ale alcanilor.....	41
1.2.1.1.	Halogenarea metanului.....	43
1.2.1.1.2.	Alchilarea metanului.....	43
1.2.1.1.3.	Izomerizarea.....	43
1.2.1.2.	Reacții de substituție electrofilă la alchene, alchine, alcadiene.....	44
1.2.1.3.	Reacții de substituție aromatică electrofilă (SAE).....	45
1.2.1.3.1.	Nitrarea benzenului.....	47
1.2.1.3.2.	Halogenarea benzenului.....	47
1.2.1.3.3.	Sulfonarea benzenului.....	48
1.2.1.3.4.	Alchilarea și acilarea nucleului aromatic (Reacția Friedel-Crafts).....	49
1.2.1.4.	Reacții de substituție radicalică (SR).....	52
1.2.1.4.1.	Reacții de substituție radicalică ale alcanilor.....	52
1.2.1.4.2.	Reacția de nitrare.....	53

1.2.1.4.3.	Reacția sulfoclorurare.....	53
1.2.1.4.4.	Halogenarea alcanilor.....	54
1.2.1.4.5.	Reacții de substituție radicalică la alchene.....	55
1.2.1.4.6.	Reacții de substituție aromatică radicalică (SAR).....	57
1.2.2.	Reacții de substituție nucleofilă.....	59
1.2.2.1.	Reacții de substituție nucleofilă la compușii halogenați și la derivații funcționali ai acizilor carboxilici.....	59
1.2.2.1.1.	Reacții SN la carbon sp^3	62
1.2.2.1.2.	Reacții SN la carbon sp^2	66
1.2.2.2.	Reacții de substituție nucleofilă la derivații funcționali ai acizilor carboxilici.....	67
1.3.	Reacții de oxidare.....	77
1.3.1.	Reacții de oxidare ale hidrocarburilor.....	79
1.3.1.1.	Alcani și cicloalcani.....	79
1.3.1.2.	Alchene.....	82
1.3.1.2.1.	Oxidarea fără scindarea moleculei.....	82
1.3.1.2.2.	Oxidarea cu scindarea moleculei.....	84
1.3.1.2.3.	Oxidarea alchenei în poziția alilică.....	87
1.3.1.3.	Achine.....	89
1.3.1.4.	Alcadiene.....	89
1.3.1.5.	Hidrocarburi aromatice.....	90
1.3.1.5.1.	Hidrocarburi aromatice monociclice.....	90
1.3.1.5.2.	Hidrocarburi aromatice policiclice.....	90
1.3.2.	Reacții de oxidare ale compușilor cu funcțiuni organice.....	95
1.3.2.1.	Alcooli.....	97
1.3.2.1.1.	Alcooli primari.....	97
1.3.2.1.2.	Alcooli secundari.....	97
1.3.2.1.3.	Alcooli terțiari.....	102
1.3.2.1.4.	Alcooli dihidroxilici (Glicoli).....	102
1.3.2.2.	Fenoli.....	103
1.3.2.3.	Compuși carbonilici.....	105
1.3.2.3.1.	Aldehyde.....	105
1.3.2.3.2.	Cetone.....	108
1.3.2.3.3.	Oxidarea compușilor carbonilici în poziți α	109

1.3.2.4.	Reacții de oxidare ale compușilor cu azot.....	110
1.3.2.4.1.	Amine.....	110
1.3.2.4.2.	Nitrozoderivați.....	111
1.3.2.4.3.	Derivați organici ai hidroxilaminei.....	111
1.3.2.4.4.	Azoderivați și hidrazoderivați.....	111
1.3.2.5.	Oxidarea compușilor organici cu sulf.....	112
1.4.	Reacții chimice cu formare de compuși ionici.....	113
1.4.1.	Legături chimice în compuși organici.....	113
1.4.2.	Acizi și baze în chimia organică.....	115
1.4.3.	Obținerea compușilor ionici.....	119
1.4.4.	Tipuri de compuși organici ionici.....	121
1.4.4.1.	Compuși organici ionici cu sarcina la oxigen.....	121
1.4.4.2.	Compuși organici ionici cu sarcina la azot.....	130
1.4.4.3.	Compuși organici ionici cu sarcina la carbon.....	133
2.	COMPUȘI ORGANICI MACROMOLECULARI NATURALI ȘI SINTETICI	138
2.1.	Compuși organici macromoleculari obținuți prin polimerizare.....	140
2.1.1.	Polimerizarea monomerilor vinilici.....	141
2.1.1.1.	Polimerizarea radicalică.....	141
2.1.1.2.	Polimerizarea cationică.....	144
2.1.1.3.	Polimerizarea anionică.....	145
2.1.1.4.	Polimerizarea stereospecifică.....	147
2.1.2.	Polimerizarea compușilor dienici.....	147
2.1.3.	Polimerizarea monomerilor nevinilici.....	149
2.1.4.	Copolimerizarea.....	152
2.1.5.	Procedee tehnice de polimerizare.....	152
2.1.	Compuși organici macromoleculari obținuți prin policondensare.....	155
2.2.1.	Policondensarea între moleculele aceleiași specii.....	156
2.2.2.	Policondensarea între specii moleculare diferite.....	156
2.2.3.	Policondensarea unor specii moleculare cu funcționabilitate mai mare de doi.....	157
2.3.	Proprietățile fizice ale polimerilor.....	160
2.4.	Importanța polimerilor.....	162
3.	PROCESE CATALITICE IN CHIMIA ORGANICA.....	164

3.1.	Cataliza în fază omogenă.....	165
3.1.1.	Cinetica reacțiilor catalizate de acizi și baze.....	165
3.1.2.	Mecanismul catalizei omogene prin acizi și baze.....	166
3.1.3.	Reacții în cataliză.. omogenă.....	166
3.1.3.1.	Reacții de substituție.....	173
3.1.3.2.	Reacții de aditie.....	174
3.1.3.3.	Reacții de eliminare.....	174
3.1.3.4.	Reacții de transpoziție.....	175
3.1.3.5.	Condensarea benzoinică.....	176
3.1.3.6.	Cataliza mijlocită de metalele tranziționale.....	176
3.2.	Cataliza în fază eterogenă.....	177
3.2.1.	Proprietățile catalizatorilor.....	777
3.2.2.	Obținerea catalizatorilor.....	777
3.2.3.	Etapile procesului catalitic eterogen.....	178
3.2.4.	Reacții organice în cataliza eterogenă.....	179
3.2.4.1.	Hidrogenarea.....	179
3.2.4.2.	Dehidrogenarea.....	182
3.2.4.3.	Oxidarea.....	185
3.2.4.4.	Izomerizarea.....	187
3.2.4.5.	Hidratarea.....	188
3.2.4.6.	Deshidratarea.....	189
3.2.4.7.	Cracarea.....	189
3.2.4.8.	Polimerizarea.....	189
3.3.	Biocataliza.....	191
3.3.1.	Structura enzimelor.....	191
3.3.2.	Clasificarea enzimelor.....	194
3.3.3.	Specificitatea enzimelor.....	197
3.3.4.	Mecanismul reacțiilor catalizate enzimatic.....	198
3.3.5.	Cinetica biocatalizei.....	199
3.4.	Cataliză prin transfer de fază.....	199
4.	AGENTI POLUANȚI ORGANICI.....	201
4.1.	Generalități.....	201
4.2.	Ecologie și poluare.....	206
4.3.	Adaptare și supraviețuire.....	206

4.4.	Poluanți și poluare.....	208
4.5.	Biotransformarea.....	211
4.6.	Surse de poluanți organici.....	215
4.7.	Consecințele poluării chimice asupra omului și a celorlalte viețuitoare....	218
	BIBLIOGRAFIE.....	221

Cuvânt înainte

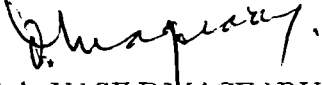
Lucrarea intitulată „Chimie organică pentru perfecționarea profesorilor” – partea a II-a - este alcătuită în concordanță cu noua programă de perfecționare pentru acordarea gradului II didactic, în corelație cu volumul anterior și este destinată în special profesorilor din învățământul preuniversitar care au obținut definitivarea.

Prezentul volum pune la dispoziția profesorilor din învățământul preuniversitar o culegere de sinteze în care se abordează principalele tipuri de probleme ale chimiei organice moderne. Sintezele bazate pe o documentare bogată sunt prezentate în forma concepută de fiecare autor, în funcție de subiectul tratat.

Lucrarea este structurată pe mai multe capitole care prezintă aspecte teoretice legate de principalele tipuri de reacții chimice ale substanțelor organice: reacții de adădire, reacții de substituție, procese de oxidare, reacții chimice cu formare de compuși ionici. În continuare sunt prezentate procesele catalitice din chimia organică abordate în sensul creșterii gradului de complexitate, de la cataliza omogenă la cea eterogenă, cu extindere la biocataliză. Bazat pe acest cadru teoretic, în lucrare sunt incluse două capitole de o deosebită importanță practică și anume: un capitol referitor la compuși organici macromoleculari, naturali și de sinteză și un capitol privind agenții poluanți organici și probleme de protecția mediului.

Atât prin conținutul științific riguros, cât și prin modul de prezentare, această lucrare, elaborată de cadrele didactice de la Catedra de Chimie Organică a Facultății de Chimie de la Universitatea din București, poartă amprenta bogatei lor experiențe în acest domeniu.

Aprecierea de care s-a bucurat primul volum al acestei lucrări, face îndreptățită speranța ca și acest al doilea volum să fie tot atât de util în activitatea de perfecționare continuă a profesorilor de chimie din învățământul preuniversitar.


Prof. dr. VASILE MAGEARU
Decanul Facultății de Chimie
Universitatea din București

REAȚII CHIMICE ALE SUBSTANȚELOR ORGANICE

1.1. Reacții de adiție

1.1.1. Reacții de adiție ale hidrocarburilor. Mecanisme de reacție

Cunoașterea modului în care se desfășoară transformarea unei substanțe, reprezintă cunoașterea mecanismului prin care a avut loc reacția. Pentru stabilirea mecanismului unei reacții trebuie avut în vedere toți parametrii și anume: structura substanței inițiale, structura electronică și geometrică a stărilor de tranziție, mediul și structura substanței finale.

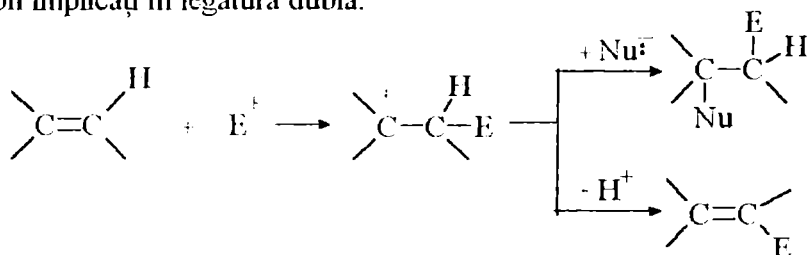
Reacțiile de adiție sunt caracteristice compușilor conținând o legătură multiplă omogenă sau heterogenă.

În funcție de structura compusului nesaturat și de condițiile de lucru reacțiile de adiție la un substrat omogen (legătura C=C) pot fi: adiții electrophile (AE), adiții nucleophile (AN) și respectiv adiții radicalice (AR).

1.1.1.1. Adiția electrofilă (AE)

În ceea ce privește mecanismul de adiție electrofilă acesta se va analiza în funcție de natura tipului de hidrocarburi și respectiv a reactanților.

În principiu în reacția de adiție are loc atacul a doi atomi sau grupe de atomi la atomii de carbon implicați în legătura dublă.

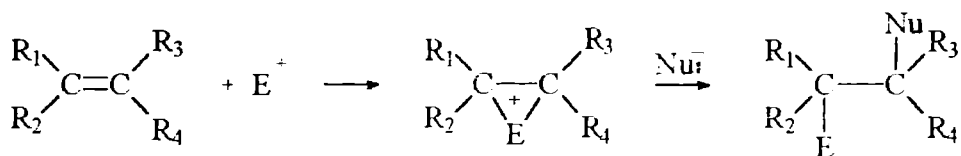


Conform schemei menționate trebuie precizat faptul că reacțiile de eliminare sunt inversele reacțiilor de adiție.

De asemenea trebuie menționate o serie de aspecte deosebit de importante:

- orientarea geometrică a celor doi substituenți unul față de celălalt precum și față de restul moleculei;
- stabilirea atomului de carbon la care are loc atacul electrophilului E^+ precum și a nucleofilului Nu^- pentru dublele legături nesimetrice;
- de care parte are loc atacul nucleofilului față de electrophil

Intermediar se poate forma un complex π (un ion similar ca structură cu a epoxidilor), iar atacul nucleofilului are loc de partea opusă electrophilului – deci o adiție în trans – care conduce la o conformație intercalată.



ion neclasic

Scindarea legăturii are loc la atomul de carbon care formează ionul de carboniu cel mai stabil urmată de atacul nucleofilului; adiția este stereospecifică anti cu formarea în special a izomerului trans (ionul de haloniu – neclasic – se formează mai ales în cazul adiției bromului și uneori a clorului).

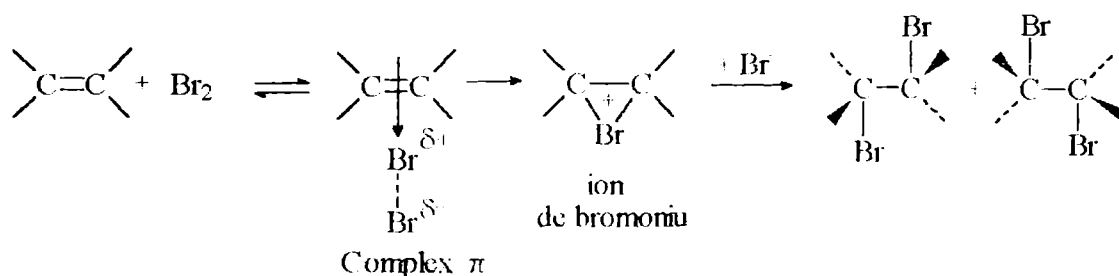
1.1.1.1.1.1. Adiția halogenilor la alchene și cicloalchene

Adiția halogenilor la alchene conduce la compuși dihalogațai vicinali.

În cazul mecanismului de reacție ionic, conform celor menționate, molecula halogenului fiind polarizată, are loc în modul următor:

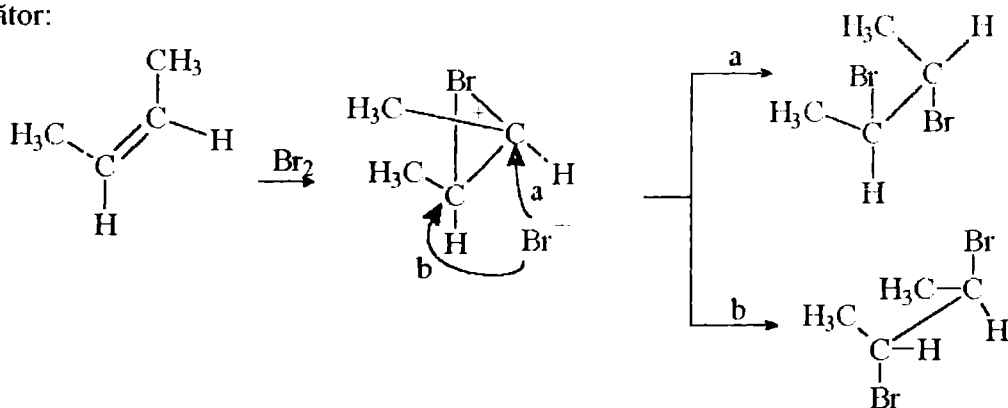
Atomul de halogen pozitiv atacă atomul de carbon cu formarea carbocationului cel mai stabil. Cel de al doilea atom de halogen – ionul halogenură – atacă molecula conducând la derivatul dihalogenat.

Pentru brom în special, s-a constatat că intermediarul de reacție este un ion neclasic – ionul de brominiu simetric.

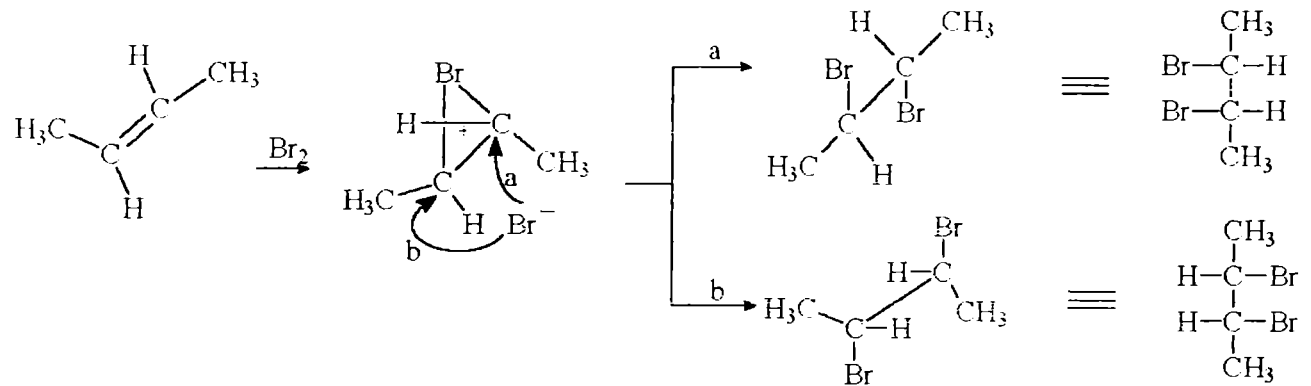


Atacul ionului halogenură respectiv bromură asupra ionului de brominiu nu poate să aibă loc decât de partea opusă atomului de brom pozitiv. adiția fiind stereospecifică anti și stereoselectivă.

De exemplu adiția bromului la cis și respectiv trans 2-butenă are loc în modul următor:

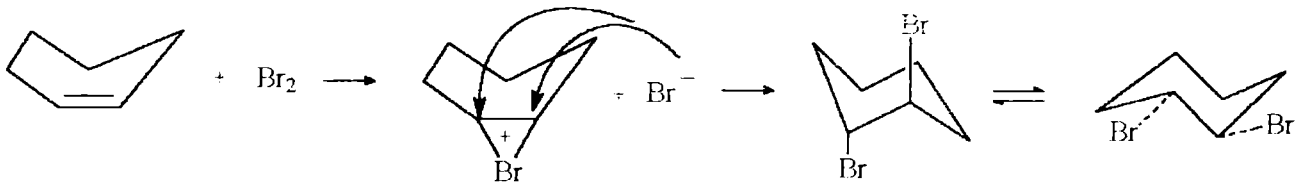


Adiția bromului la cis 2-butenă conduce la un amestec enantiomer al formei treo (racemic). Trans 2-butena conduce la forma mezo - (eritro).



În cazul alchenelor nesimetrice se obțin prin adiția bromului patru enantiomeri; perechile de compuși obținuți enantiomeri sunt diastereoizomeri.

În cazul cicloalchenelor, de exemplu, ciclohexena se obține în principal prin adiția bromului în trans 1,2-dibromciclohexan.

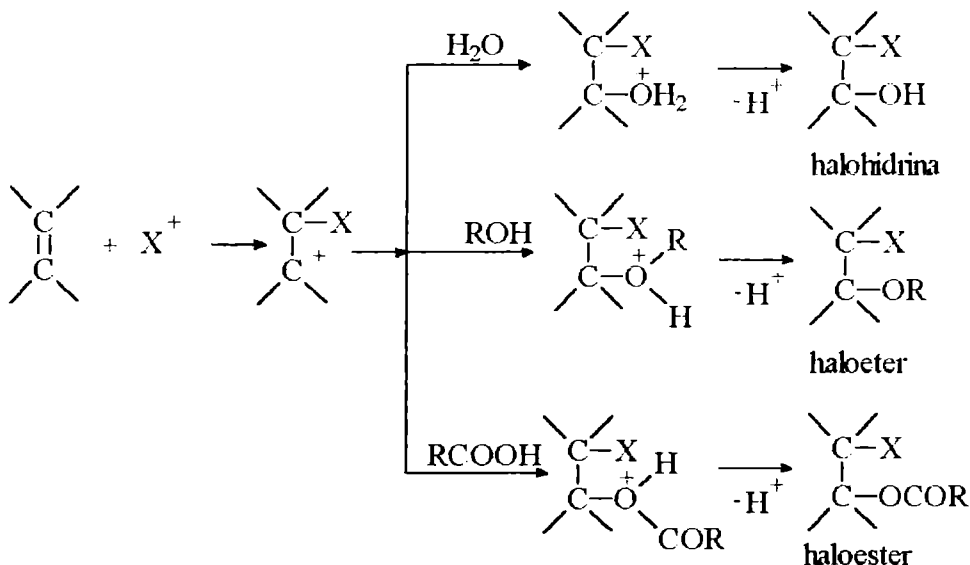


Adiția are loc trans diaxial cu obținerea dibromoderivatului.

În cazul ciclohexanului, avându-se în vedere stabilitatea, se stabilește un echilibru între cei doi conformeri a,a respectiv e,e.

Stabilitatea ionilor de haloniu crește în ordinea următoare: cloroni < bromoni < iodoni.

Interesantă este comportarea pe care o prezintă alchenele în reacția de adiție a halogenilor în solvenți polari ca de exemplu: apă, alcool, acid - (adiție solvolitică).



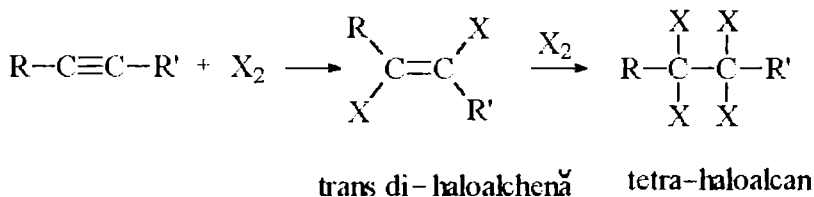
La alchenele nesimetrice atomul de halogen —X^+ , atacă atomul de carbon mai bogat în hidrogen, carbocationul format reacționând cu nucleofilul care poate fi un alt ion halogenură dacă concentrația halogenului este mai mare, sau unul din solvenții menționați mai sus.

În acest fel a fost demonstrat și mecanismul reacției de adiție care conform celor arătate are loc în două etape.

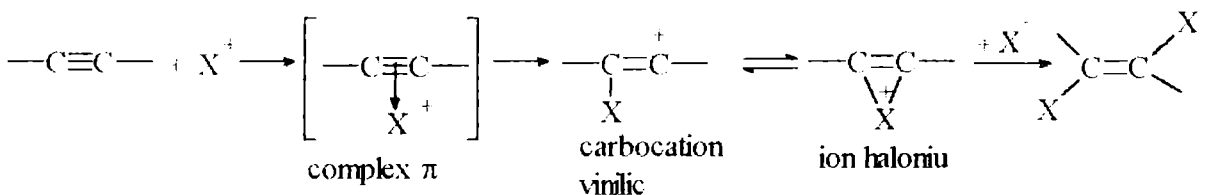
Printr-un mecanism similar are loc și adiția pseudohalogenilor sau a unor reactanți înrudiți ca de exemplu, Cl-SCN; Br-SCN; Br-CN; SCN-CNS s.a.

1.1.1.1.2. Adiția halogenilor la alchine

Reacțiile de adiție electrophile au loc mai greu la alchine decât la alchene, ca urmare a reținerii mai puternice a electronilor π de către atomii de carbon legați printr-o legătură mai scurtă și deci mai rigidă (1,20 Å), (în legătura dublă electronii π sunt localizați într-un orbital molecular π , iar în legătura triplă electronii sunt dispersați în cei doi orbitali π și electrofilul trebuie să îi localizeze), în acest caz adiția halogenilor are loc în două etape.

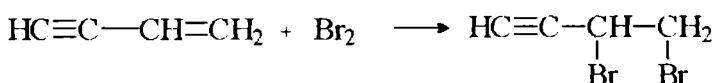


Mecanismul reacției de adiție la tripla legătură conduce prin intermediari la un complex π , carbocation vinilic foarte reactiv și/sau ion de haloniu (mai ales în cazul ionilor de bromoniu) la compusul dihalogenat.



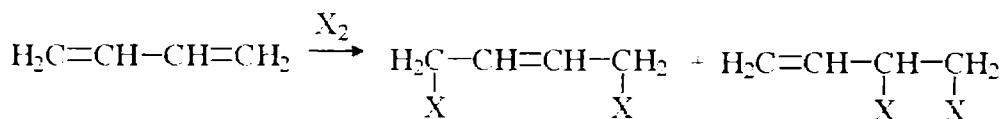
Adiția are loc în trans și este stereoselectivă deoarece atacul ionului halogenură X^- , (mai ales Br⁻) are loc de partea opusă a inelului.

În ceea ce privește adiția halogenilor la compuși de tip eninic are loc de preferință la dubla legătură fiind mai reactivă decât tripla legătură deoarece cationii alchil intermediari care se formează sunt mai stabili decât cei vinilici care ar apare dacă adiția ar avea loc la tripla legătură.



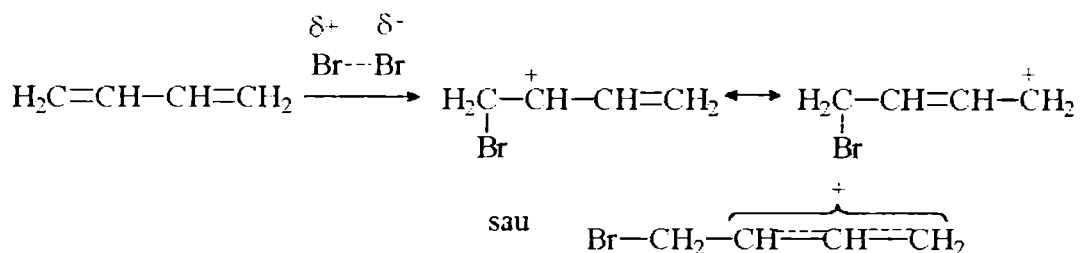
1.1.1.1.3. Adiția halogenilor la alcadiene

Halogenii, clorul și respectiv bromul, formează derivați dihalogenați (în solvenți halogenați) conducând în principal la 1,4-dihalo-2-butene și 3,4-dihalo-1-butenă.

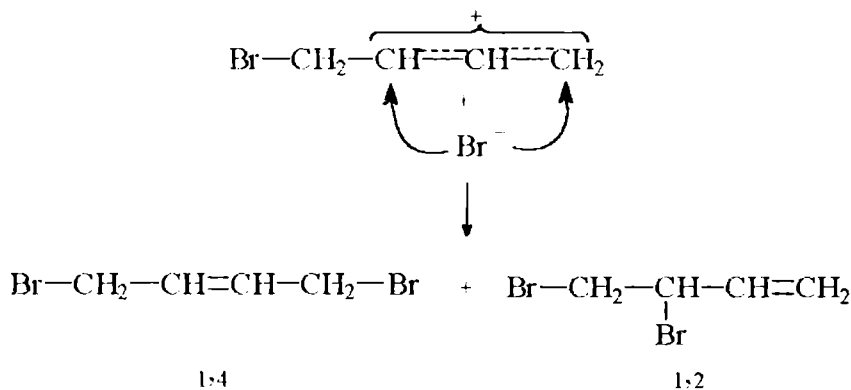


Adiția halogenilor la diene conjugate are ca intermediar un carbocation alilic stabilizat prin conjugare (mezomeric).

Astfel la adiția bromului :



Intermediarul alilic format, stabilizat prin conjugare conduce în cea de a doua etapă a reacției, atacul ionului bromură (Br^-), la compuși de adiție 1,2 respectiv 1,4.



În cazul adiției bromului se formează preponderent 1,4-dibromo-2-butenă (cca. 88%) și respectiv 3,4-dibromo-1-butenă (cca. 12%).

Adiția clorului este mai puțin selectivă (mai puțin regio și stereoselectivă) astfel că cei doi compuși se formează în proporții egale (50%).

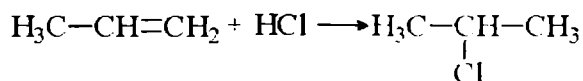
1.1.1.1.2.1. Adiția hidracizilor la alchene

Hidracizii se adăușionează la alchenele simetric substituie conducând la un singur derivat monohalogenat (reacția are loc în solvent de tipul tetraclorură de carbon, clorură de metilen).

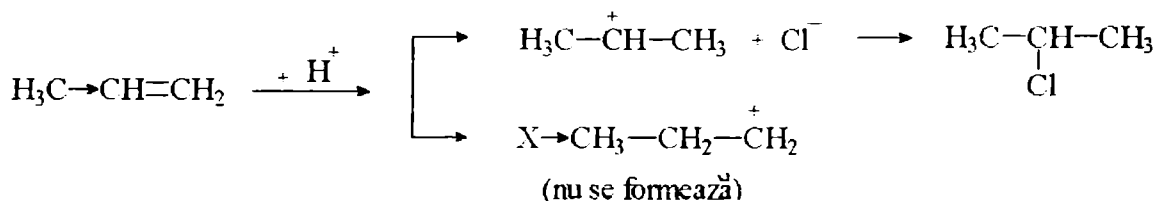


În cazul alchenelor nesimetrice reacția de adiție este regioselectivă conducând la un singur compus halogenat.

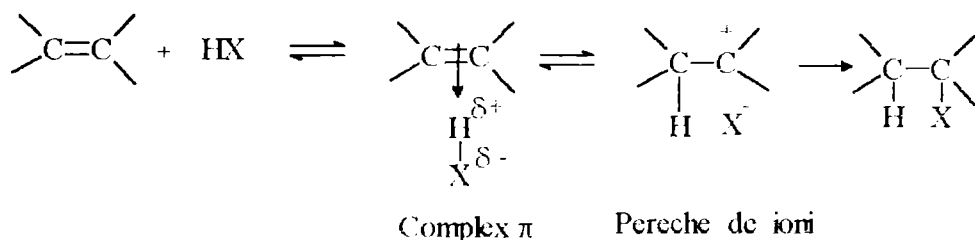
Reacția are loc conform regulii lui V. Markovnikov și anume: halogenul se adăunează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.



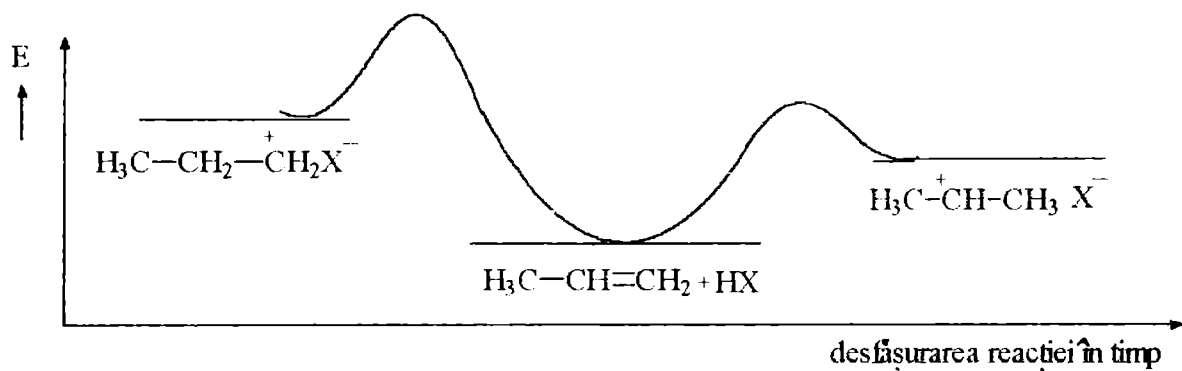
În acest caz reactantul electrol, protonul, se adăunează la atomul de carbon cu densitate electronică crescută ca urmare a efectelor electronice conducând la un intermediar carbocationic stabil (stabilitatea carbocationilor variază în modul următor: $\text{R}^+_{\text{terțiar}} > \text{R}^+_{\text{secundar}} > \text{R}^+_{\text{primar}}$).



Cercetările aduc argumente privind reacția de adăune; molecula de hidracid formează reversibil cu electronii π ai dublei legături un complex π (complex de transfer de sarcină).

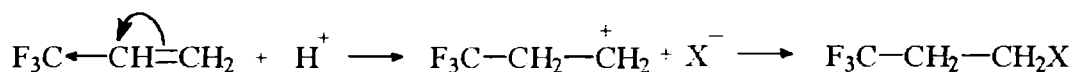


Regioselectivitatea reacției de adăune este o consecință a două efecte și anume: efectul electronic și efectul energetic. Adăune protonului are loc cu formarea carbocationului cel mai stabil (secundar) fiind necesară o energie de activare mai mică comparativ cu cealaltă posibilitate - formarea carbocationului primar. Acest fapt se pune bine în evidență din diagrama reprezentând variația energiei de protonare a propenei.



Analiza diagramei scoate în evidență faptul că formarea carbocationului secundar este favorizată energetic față de cel primar.

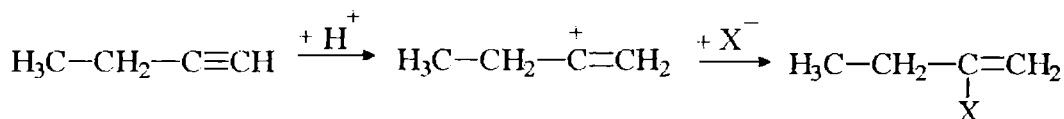
În cazul 3,3,3-trifluoropropena adăția unui acid halogenat are loc invers regulii lui Markovnikov (anti Markovnikov) datorită efectului $-I_s$ exercitat de fluor.



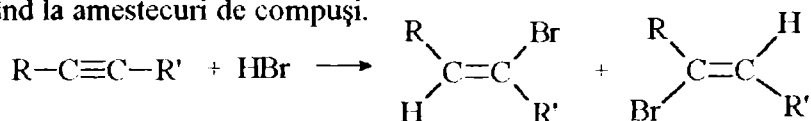
Studiile făcute asupra reacției de adăție a acidului clorhidric la 3,3,3-trifluoropropena au arătat că alături de halopropan se obțin și alți compuși în proporție variabilă..

1.1.1.1.2.2. Adăția hidracizilor la alchine

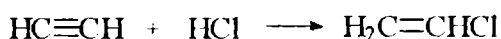
Adăția hidracizilor la alchine are loc în două etape conform regulii lui Markovnikov, hidrogenul – reactant electofil – adăționându-se la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen.



În cazul alchinelor cu tripla legătură în interiorul catenei adăția are loc în trans conducând la amestecuri de compuși.



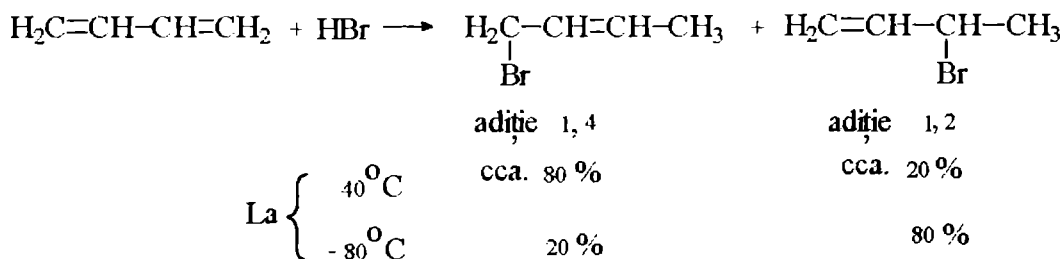
La acetilenă adăția acidului clorhidric are loc în prezența catalizatorului de HgCl_2 la 200°C conducând la clorură de vinil.



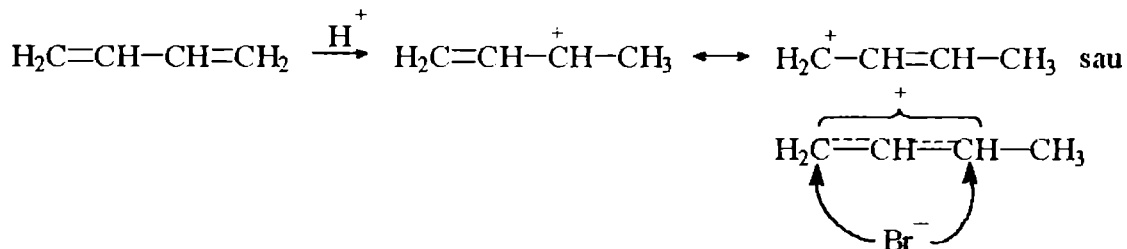
1.1.1.1.2.3. Adăția hidracizilor la alcadiene

Butadiena adăționează hidracizii (HCl , HBr) conducând la compușii de adăție 1,2 și respectiv 1,4. Raportul compușilor de adăție 1,2 respectiv 1,4 depinde de temperatura la care are loc reacția.

La temperaturi scăzute (-80°C) predomină compusul 1,2 (cca. 80%), iar la $+40^\circ\text{C}$ se obține predominant compusul de adăție 1,4 (cca. 80%).

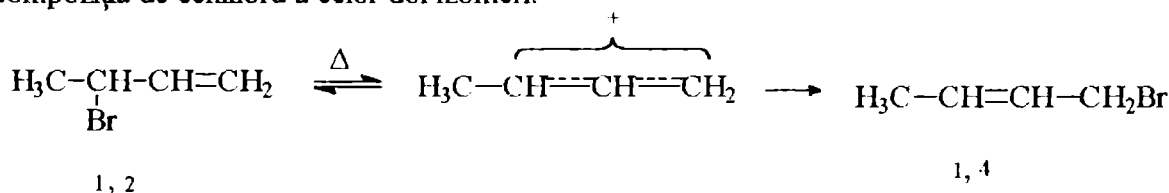


Cationul alilic care se formează în prima etapă prin adădirea electrofilă a protonului stabilizat prin conjugare adădionează ionul bromură conducând la compușii menționați.



Cationul alilic poate conduce la ambii produși de adădire în funcție de temperatură. La temperatură joasă (-80°C) distribuția compușilor care se obțin este dictată de viteza cu care reacționează cationul alilic cu anionul bromură – control cinetic. La temperatură mai mare (40°C) formarea produșilor de adădire este dictată de stabilitatea termodinamică a acestora (control termodinamic).

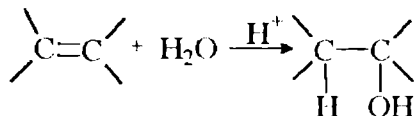
Amestecul obținut la 40°C , compus de adădire 1,2 (20%) și 1,4 (80%) reprezintă compoziția de echilibru a celor doi izomeri.



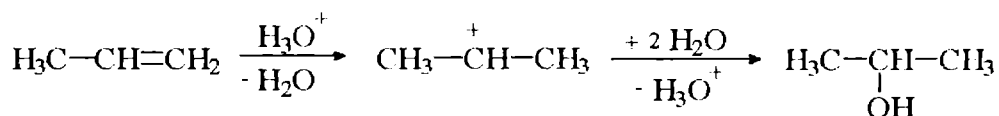
1.1.1.1.3.1. Adădirea apei (hidratare), alcoolilor, fenolilor la alchene

Adădirea apei la alchene are loc în cataliză omogenă în prezență de acizi protonici tari (HCl, HBr sau HClO_4) sau în cataliza heterogenă (catalizatori de tipul aluminelor acide), conducând la alcooli.

În principiu reacția are loc în modul următor:



De fapt reactantul este ionul hidroniu H_3O^+ .

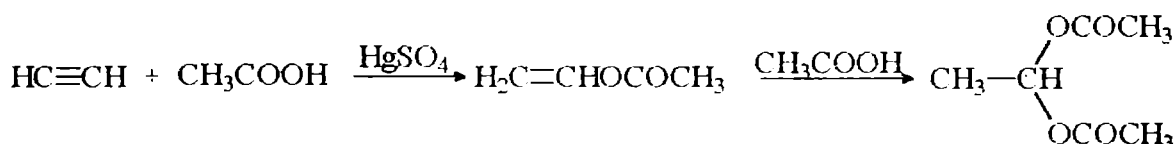
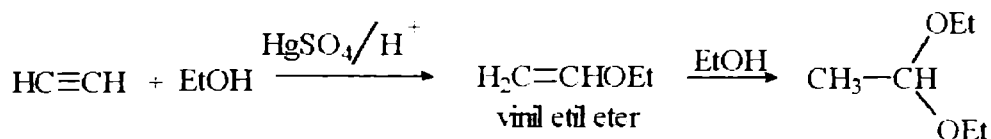


Intermediarul reacției este un carbocation similar cu cel ce se formează în cazul adădicii de acid halogenat, reacția are loc conform regulii lui Markovnikov și are loc în condiții mai ușoare pentru alchenele terțiare (vezi efecte electronice).

Adădirea alcoolilor și respectiv fenolilor în mediu acid are loc în mod similar respectând regula lui Markovnikov, conducând la eteri micști.

La acetilenele monosubstituite adiția apei are loc regiospecific conform regulii lui Markovnikov conducând la cetone.

Adiția alcoolilor și respectiv acizilor are loc în cataliză acidă în prezență de Hg II sau în cataliză bazică (KOH) la încălzire conducând la eteri și respectiv esteri vinilici.

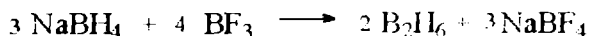


Cu alcool sau acid în exces se obține acetalul respectiv acetatul acetaldehidei. Și în acest caz mecanismul este electofil și are loc conform regulii lui Markovnikov.

1.1.1.1.4. Hidroborarea alchenelor

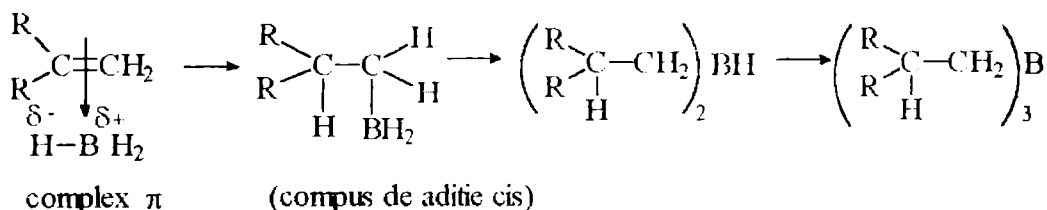
Adiția hidrurii de bor la alchene conduce la trialchil borani în prima etapă (0°C) care apoi în prezență de apă oxigenată formează alcoolii.

Diboranul - B₂H₆ - dimerul hidrurii de bor se obține prin reacția dintre borohidruza de sodiu și eteratul trifluorurii de bor.

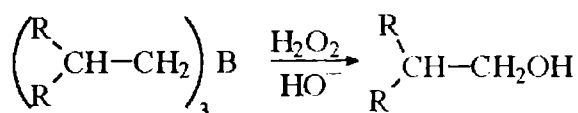


Diboranul obținut in situ reacționează la 0°C cu alchenele în solvenți de tip eteric conducând la alchil, dialchil și trialchilborani adiția are loc regiospecific, conform regulii lui Markovnikov, borul acționând ca un electofil.

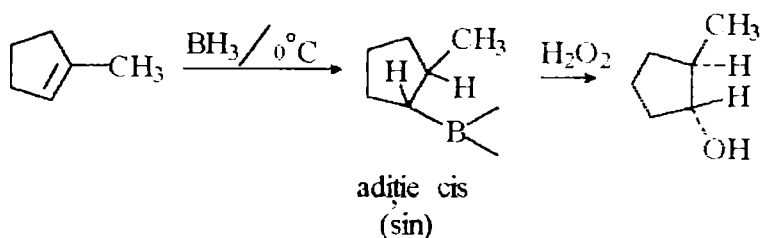
Adiția are loc în cis, electofilul BH₂ și ionul hidrură H⁻ atacând de aceeași parte a moleculei printr-un mecanism concertat.



Prin tratarea boranilor cu apă oxigenată în mediu alcalin la temperatura camerei se obțin alcoolii.



Interesantă este adiția boranilor (stereospecifică cis) la cicloalchene ca de exemplu la metilciclopentenă.



Din metilciclopentenă prin adiție în cis a borohidruirii și tratarea trialchilboranului obținut cu apa oxigenată se obține trans-2-metilciclopentanol

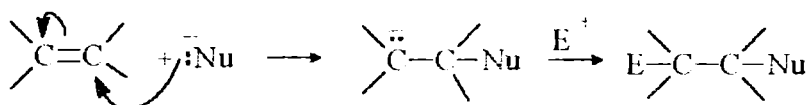
În mod similar decurg o serie de alte reacții ca de exemplu alchilarea și arilarea alchenelor, acilarea reductivă cu cloruri acide, adiția formaldehidei care are loc în prezență de catalizator (acizi protonici sau acizi Lewis anhidri).

1.1.1.2. Adiția nucleofilă (AN)

1.1.1.2.1. Adiția nucleofilă la alchene

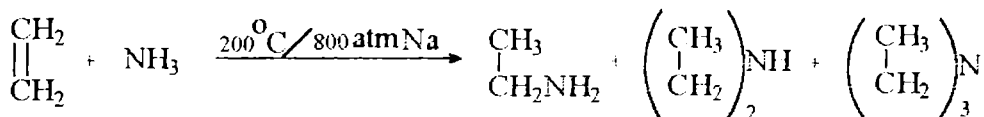
În afara reacțiilor de substituție electrofilă alchenele dau o serie de reacții nucleofile.

Mecanismul general al acestora poate fi redat în modul următor:

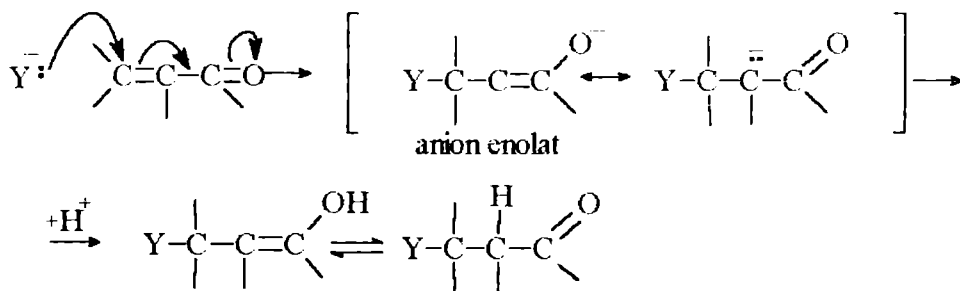


Carbanionul format în prima etapă se stabilizează prin adiția unui electrofil.

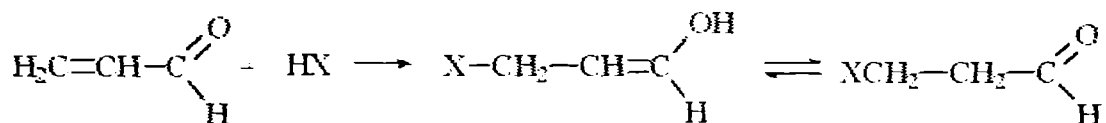
Alchenele inferioare nesubstituie reacționează în condiții deosebite, energice.



Adițiile nucleofile au loc mult mai ușor la alchenele substituie cu grupe ce exercită efecte atrăgătoare de electroni ca de exemplu: -CHO, COR, COOR, CN, NO₂ s.a.



Anionul enolat puțin stabil se protonează la atomul de oxigen, iar enolul obținut trece în forma tautomeră stabilă.



În cazul compușilor carbonilici α,β -nesaturați adățița poate fi considerată ca o adățița 1:4 urmată apoi de trecerea enolului obținut în tautomerul stabil.

În mod similar are loc și reacțița de adățița Michael (alchene activate de grupe de tipul menționat mai sus care adățiționează ester malonic sodat).

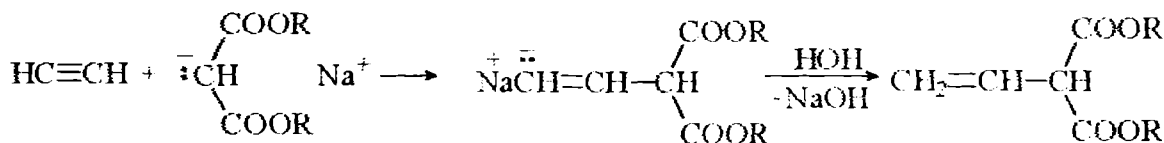
1.1.1.2.2. Adățiți nucleofile la acetilene

Acetilenele dau reacțiți de adățița nucleofilă mai ușor decât olefinele cu reactanți bogăți în electroni.

Astfel acetilena reacțiționează cu acidul cianhidric în prezență de $\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ conducând la acrilonitril.



De asemenea adățiționează esterul malonic sodat conducând la esteri.



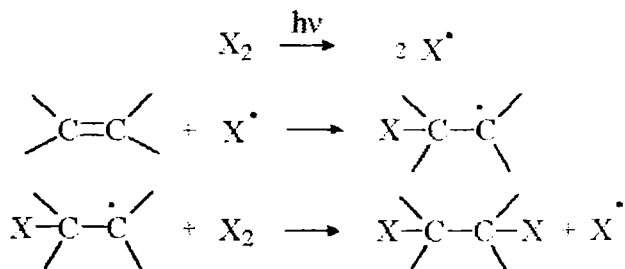
Acetilenele substituie dau reacțiți de adățița nucleofilă mai ușor decât acetilena.

1.1.1.3. Adățiți radicalice

1.1.1.3.1. Adățiți radicalice ale alchenelor – adățița halogenilor

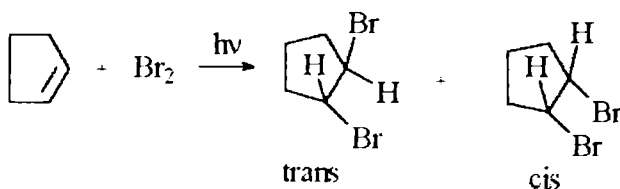
Adățițele radicalice (homolitice) sunt inițiate termic, fotochimic sau în prezență de inițiatori cu sau fără solvenți nepolari.

Astfel mecanismul general poate fi redat în modul următor:



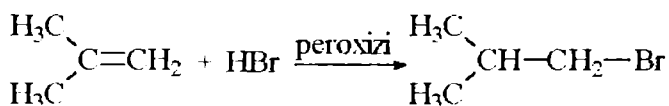
În acest mod se adățiționează clor sau brom obținându-se amestecuri de izomeri – reacțița nefiind stereospecifică.

Dacă alchena este ciclopentena prin bromurare se obține un amestec cis și trans-dibromociclopentan.

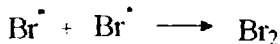
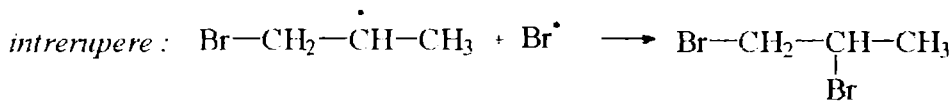
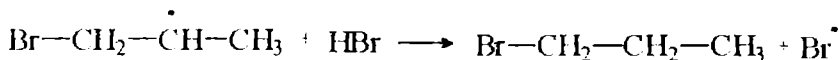
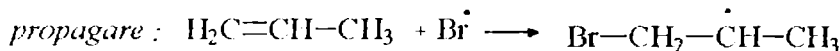
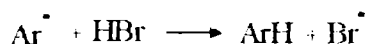
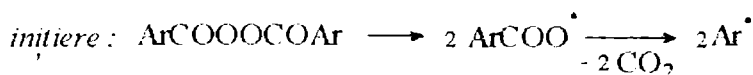


Adiția acidului bromhidric la alchene nesimetrice în prezența unor peroxizi - efect proxidic - reprezintă o excepție de la regula lui Markovnikov. și conduce la derivați halogenați anti-Markovnikov.

De exemplu în cazul izobutenei se obține:



Adiția acidului bromhidric (adiție Kharash) are loc printr-un mecanism homolitic înlănțuit prezentând următoarele etape:

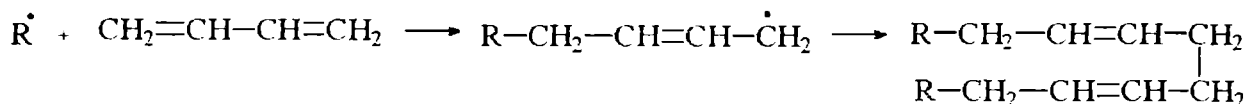


De menționat este faptul ca „radicalul brom” reacționează cu alchena ca un reactant electrofil, radicalul care se formează este secundar sau terțiar (în funcție de alchenă) deci oarecum stabil. Acidul fluorhidric și clorhidric nu reacționează în acest mod deoarece nu sunt oxidați de peroxizi, iar acidul iodhidric formează radicalul iod prea sărac în energie pentru a reacționa cu alchenele.

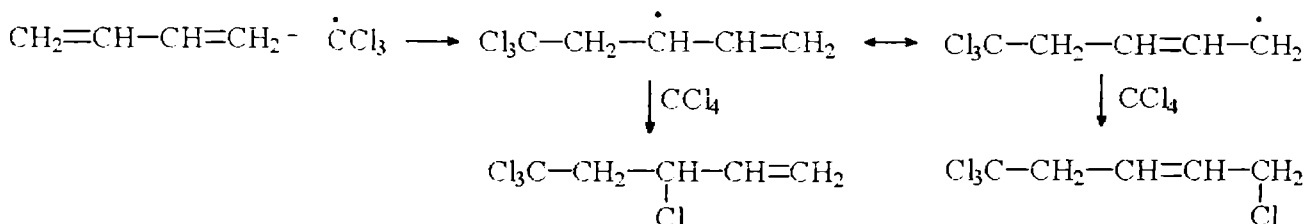
1.1.1.3.2. Aditii radicalice la diene

Efectuarea reacției Kolbe - electroliza sărurilor acizilor - în prezență de diene conjugate conduce la dimeri; reacția are loc prin intermediul radicalilor liberi.



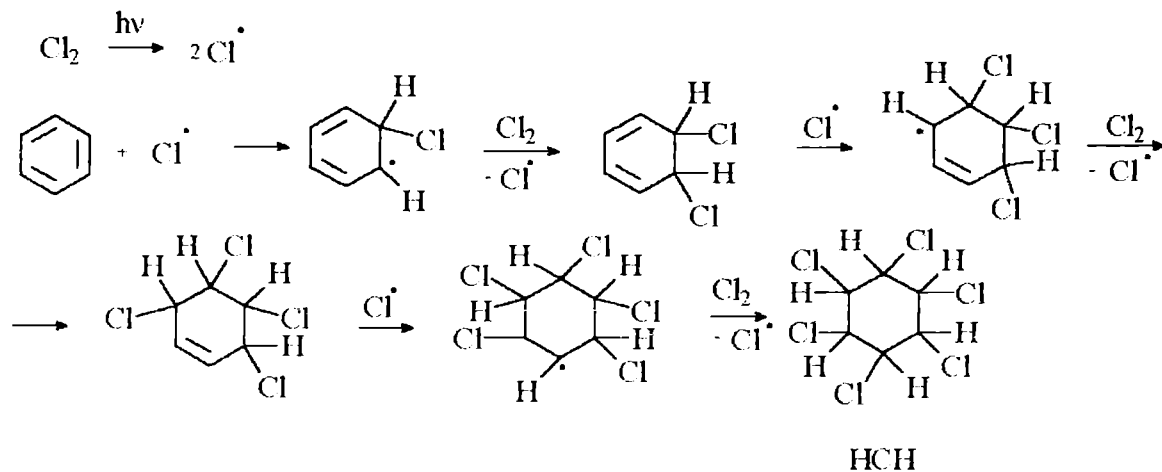


După un mecanism similar are loc și reacția de adădire a tetraclorurii de carbon la butadienă în prezență de peroxizi.



1.1.1.3.3. Adăditi radicalice la arene – benzen

Benzenul se poate clorura sau bromura în condiții homolitice (radiații UV). Reacția este o adăditi rapidă conducând la hexaclor- respectiv hexabromciclohexan.

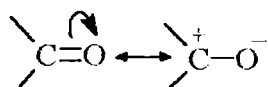


Hexaclorciclohexanul (HCH) este un amestec de cinci izomeri sterici (α , β , γ , δ , ϵ) (intermediarii radicalici nu se pot izola).

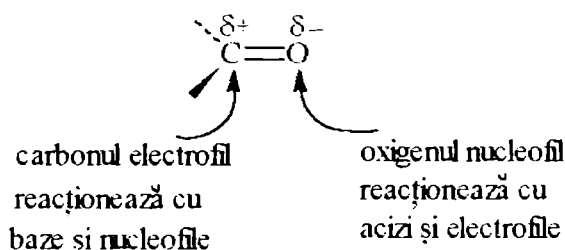
1.1.2. Reacții de adăditi la grupa carbonil

Combinățiile carbonilice constituie o clasă importantă de substanțe organice, deoarece se obțin relativ ușor și permit grație reactivității lor pronunțate un număr important de transformări chimice.

Factorul caracteristic al reactivității grupării carbonil îl constituie polaritatea ei determinată de efectul $-I$ al oxigenului și de polarizabilitatea ușoară a electronilor π .

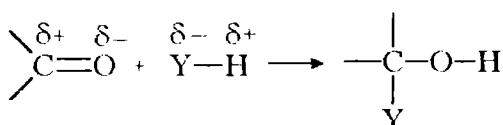


Gruparea carbonil prezintă deci un atom de carbon cu caracter electrofil (acid Lewis) care poate fi atacat de reactanți nucleofili și un oxigen cu proprietăți nucleofile (bază Lewis).



1.1.2.1. Mecanisme de reacție

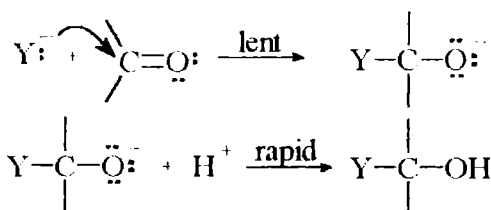
Din punct de vedere al mecanismelor de reacție posibile, nu se pune problema modului în care este atacată gruparea carbonil de către un reactant HY, pentru că gruparea negativă, Y^- , se leagă de carbon, iar cea pozitivă, H^+ , de oxigen,



ci de ordinea în care se succed cele două etape: atac nucleofil urmat de protonare, sau protonare (atac electrofil) urmată de atacul nucleofil.

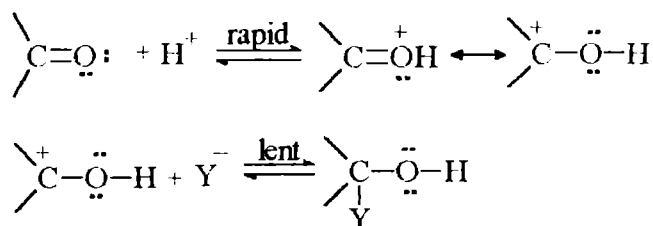
Se disting astfel două mecanisme posibile, fiecare implicând două etape.

1. Atac nucleofil urmat de protonare



Reacționează după acest mecanism nucleofili ioni, bazele Brønsted cu sarcină negativă (HO^- , RO^- , NC^- , carbanioni), ioni de hidrură.

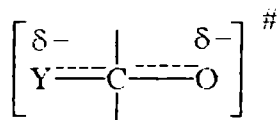
2. Protonare urmată de atac nucleofil.



Reacționează după acest mecanism reactanți acizi (HX , R-COOH) sau nucleofili slabi (H_2O , ROH , unii derivați ai amoniacului).

Indiferent care din cele două specii atacă prima (mec.1 sau mec. 2) etapa determinată de viteză este cea în care are loc atacul nucleofil (formarea noii legături σ între atomul de carbon carbonilic și reactantul nucleofil Y^-).

Aceste reacții de adăuie nucleofilă au loc prin stări de tranziție, asemănătoare reacțiilor de substituție nucleofilă SN_2 (mecanism 1),



și SN_1 (mecanism 2), cu deosebirea că în substituția nucleofilă SN reactantul nucleofil deplasează o grupare sau un atom sub forma de anion, în timp ce în reacțiile de adăuie nucleofilă, reactantul nucleofil deplasează o pereche de electroni.

1.1.2.2. Reactivitate

Modul în care se desfășoară reacțiile de adăuie la gruparea carbonil sunt influențate de substrat și de reactant.

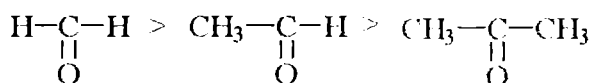
1.1.2.2.1. Efectul substratului

Substituenții grupei carbonil influențază stabilitatea (termodinamic) și reactivitatea (cinetic) moleculei compusului carbonilic prin efecte electronice și sterice.

1.1.2.2.1.1. Efecte electronice

Grupările respingătoare de electroni (+I, +E) măresc densitatea de electroni la carbonul carbonilic, micșorând reactivitatea acestuia față de reactantul nucleofil. starea de tranziție este defavorizată; viteza de reacție scade.

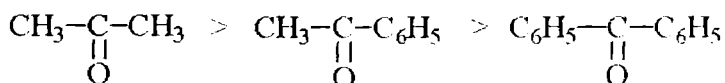
Astfel, s-a observat că aldehidele sunt mai reactive decât cetonale:



În seria aldehydelor reactivitatea scade în ordinea:

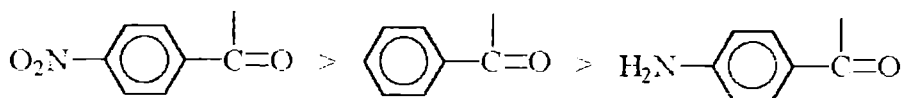


iar în seria cetonelor ordinea este:



Compuși carbonilici aromatici sunt în ambele serii mai puțin reactivi decât cei substituți cu grupe alchil, compusul cel mai reactiv fiind formaldehida.

Reacționabilitatea scăzută a compușilor carbonilici aromatici poate fi mărită prin prezența pe nucleu a unor substituenți atrăgători de electroni (de exemplu NO_2) și micșorată mai mult de către substituenții respingători de electroni (de exemplu, NH_2).



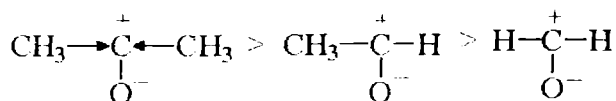
La rândul lor, grupările atrăgătoare de electroni (-I, -E) măresc reactivitatea grupării carbonil față de reactanții nucleofili și micșorează bazicitatea oxigenului carbonilic de exemplu: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CHO} < \text{CCl}_3 \leftarrow \text{CHO}$

1.1.2.2.1.2. Efecte termodinamice

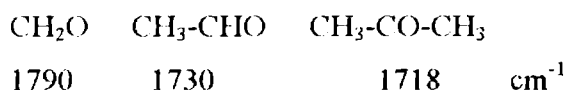
Natura substituenților grupării carbonil joacă un rol hotărâtor asupra stabilității stării fundamentale a compusului.

Substituenții alchil (+I) favorizează contribuția structurii limită dipolare, stabilizând centrul carbocationic și micșorând reactivitatea compusului respectiv:

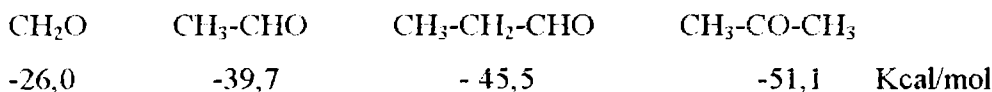
Cum stabilitatea carbocationilor scade în seria secundar > primar > metil și stabilitatea structurilor limită dipolare ale grupelor carbonil scade în ordinea următoare, explicând reacționabilitatea mărită a aldehydelor:



Contribuția structurilor polare se manifestă în spectrul IR, prin micșorarea frecvenței legăturii carbonil, ν_{CO} , la trecerea de la formaldehidă la aldehyde, respectiv cetone.

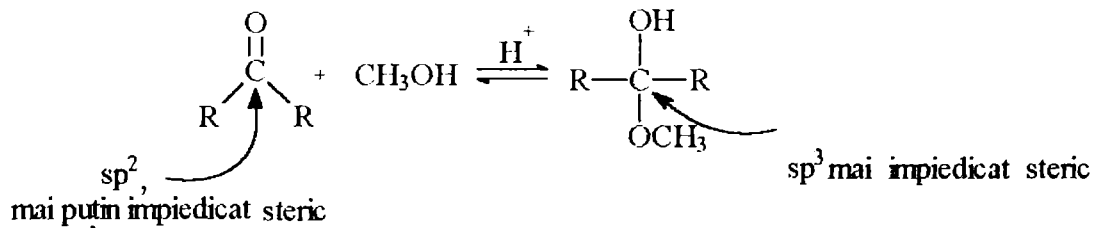


Valorile entalpiilor de formare ΔH_f° în stare standard sunt cu $\sim 7 \text{ kcal mol}^{-1}$ mai mari la cetone decât la aldehydele izomere:

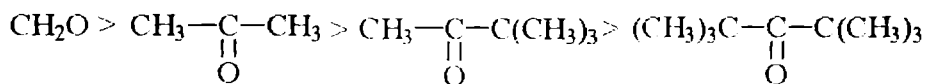


1.1.2.2.1.3. Efecte sterice

Factorii sterici joacă un rol important în reacționabilitatea mai mare a aldehydelor față de a cetonelor. Reacția de adiție la gruparea carbonil conduce la o creștere a împiedicării sterice în jurul atomului de carbon carbonilic.



Grupările voluminoase grefate la carbonil determină o împiedicare sterică mărită a produsului de reacție (și a stării de tranziție) și deci o scădere a reactivității compusului.



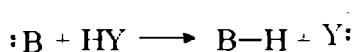
Cetonele puternic împiedicate steric, ca de exemplu hexametilacetona și dioneopentilcetona fie nu dau reacții de adiție, fie necesită condiții extreme.

1.1.2.2.2. Efectul reactantului

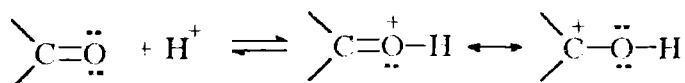
Viteza reacției de adiție la grupa carbonil este direct proporțională cu tendința de cedare a electronilor de către reactantul nucleofil și cu caracterul electrophil al atomului de carbon carbonilic.

Din aceste motive reacția de adiție este influențată de catalizatori acizi sau bazici.

În mediul bazic, catalizatorul (baza Lewis) transformă reactantul nucleofil HY în nucleofilul mai puternic Y^- :



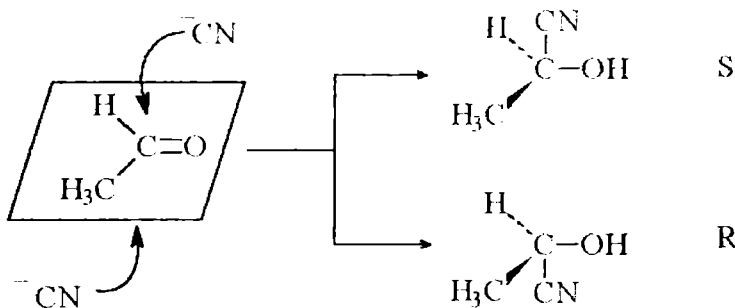
În mediul acid protonarea substratului are ca efect mărirea caracterului său electrophil (pozitivarea carbonului prin participarea structurii limită de ion de hidroxycarboniu favorizează atacul nucleofil).



1.1.2.3. Stereochimia reacției de adiție

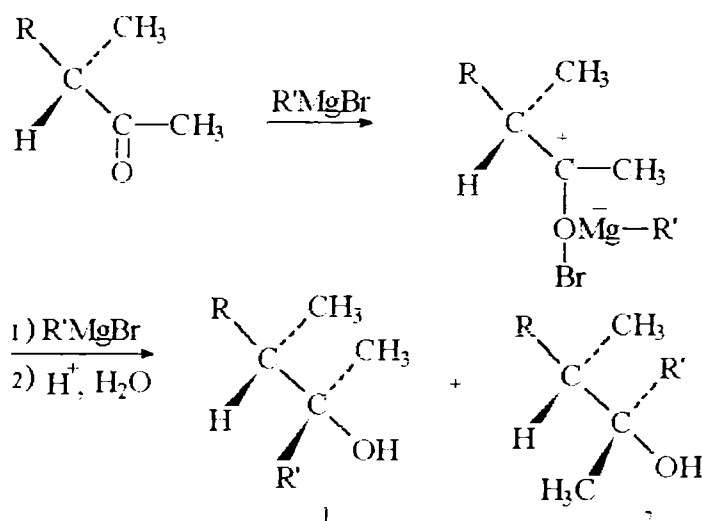
Reacțiile la carbonil au loc în planul electronilor π , deci perpendicular pe planul molecular. În reacțiile de adiție atacul reactantului nucleofil poate avea loc cu aceeași probabilitate pe o față sau pe alta a planului.

Dacă cei doi substituenți ai grupării carbonil sunt diferiți, atunci în urma reacției de adiție apare un centru chiral, dar întotdeauna se obțin amestecuri racemice.



Dacă în moleculă există deja un centru chiral vecin de exemplu, $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$ și dacă reacția de adiție are loc la unul din cei doi enantiomeri (în stare pură), reacția se desfășoară în condiții asimetrice, iar cei doi enantiomeri se obțin în cantități diferite. Acest lucru se datorează formării preferențiale a aceluia izomer, a cărui producere implică o stare de tranziție în care împiedicarea sterică este minimă. Astfel, dacă R este o grupare voluminoasă,

iar reacția este adăuga unui organo-magnezian, atacul inițial al reactantului la oxigen conduce la formarea unui complex în care atomul de oxigen complexat este cât mai departe posibil de gruparea R. Atacul ulterior al nucleofilului R'^- la carbonilul complexat are loc mai ușor din direcția atomului de H decât din direcția grupării metil, mai voluminoase.



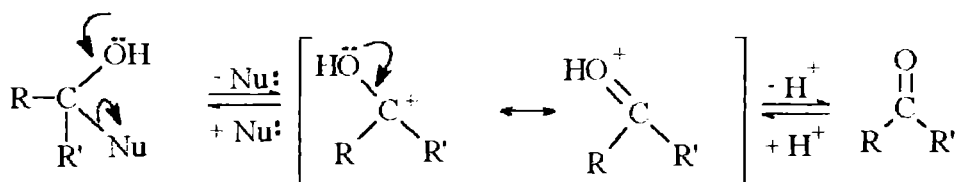
Se obține ca produs majoritar 1, conform regulii lui Cram, care stabilește ce produs se obține preferențial în urma unor reacții de adăuga.

1.1.2.4. Reacții

Produsul de adăuga la o grupare carbonil este fie stabil, fie poate reacționa ulterior în trei moduri diferite.

Cele trei posibilități constau în reacții de eliminare la cele trei grupări fugace posibile, adică OH, Nu sau R' .

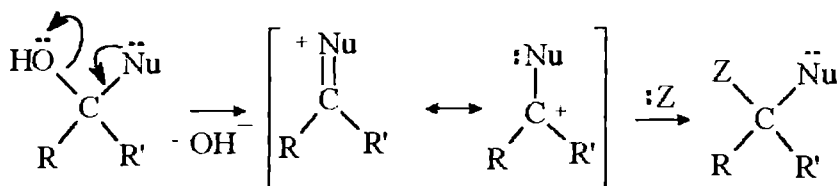
A. Adăuga simplă



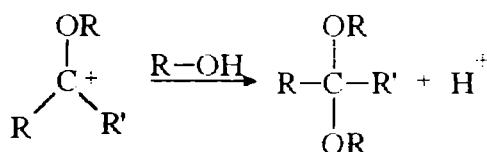
Produsul de reacție este stabil (dacă reactantul nucleofil este o grupare fugace slabă și dacă echilibrul favorizează reacția de adăuga (Nu: hidruri sau HCN).

Dacă produsul este instabil, singura cale posibilă pentru produsul de adăuga este reacția inversă, prin care se reface carbonilul inițial.

B. Adăuga – substituție

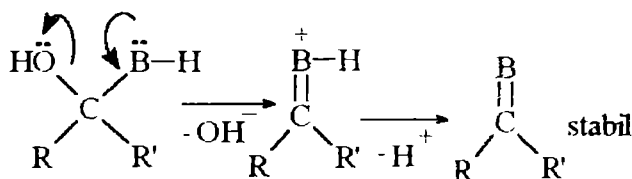


Dacă atomul nucleofil (Nu) mai are o altă pereche de electroni (sau poate pierde ușor un proton) atunci produsul de adiție poate elimina ușor gruparea $-OH$ (sau OH_2^+). În cazul nucleofililor cu oxigen (Nu = R-OH) ionul de oxoniu care rezultă adăunează un al doilea reactant nucleofil.

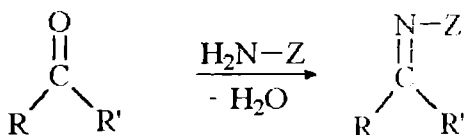


Această reacție este o substituție nucleofilă deoarece atomul Nu($\ddot{\text{O}}\text{R}$) posedă o pereche de electroni neparticipanți.

C. Adiție eliminare



În cazul nucleofililor cu azot, aductul pierde apă, rezultatul fiind substituția grupării



Reactanții nucleofili din reacțiile compuşilor carbonilici se pot clasifica în trei grupe mari, după cum urmează:

- baze Lewis
- compuși având grupe C-H acide
- criptobaze.

Nu se pot face întotdeauna delimitări exacte între aceste grupe.

1.1.2.4.1. Reacții cu baze Lewis

Toate combinațiile carbonilice adăunează bazele Lewis după schema generală, reacțiile putând fi accelerate de prezența catalizatorilor acizi sau bazici.

Cele mai importante reacții de acest tip sunt prezentate în tabelul nr. 1.1.2.4.1.1

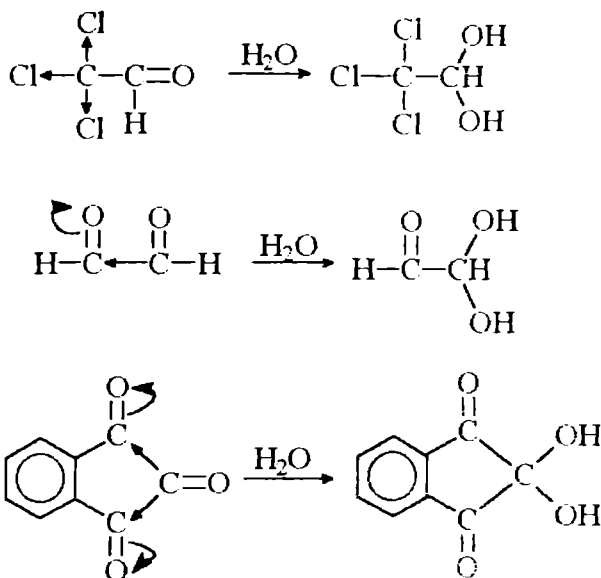
1.1.2.4.1.1. Formarea de hidrați, cetali, acetati

Prin adiția unei molecule de apă la gruparea carbonil se obțin hidrați (dioli geminali). Reacția fiind reversibilă poziția echilibrului depinde de stabilitatea termodinamică a compusului carbonilic în raport cu hidratul său.

Tabelul nr. 1.1.2.4.1.1

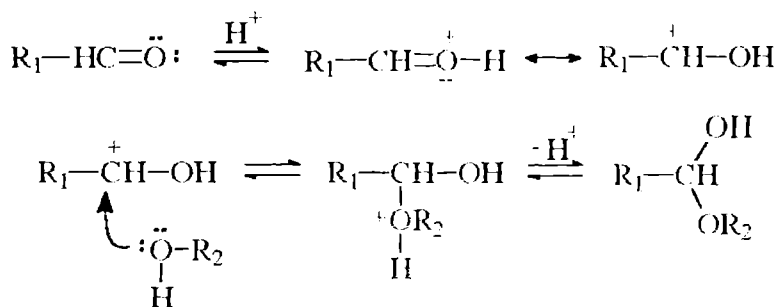
Reactant	Catalizator	Produs de reacție
HOH	acid, bază	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ hidrați
R-OH	acid, bază	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{OR} \end{array}$ semiacetali și semicetali
R-OH	acid	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{OR} \end{array}$ acetali și cetali
R-SH	acid, bază	$\begin{array}{c} \text{SR} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{SR} \end{array}$ mercaptali
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \text{S} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \text{ONa} \end{array}$	acid	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ combinații bisulfite
H ₂ N-Z	acid	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{Z} \end{array}$ derivați funcționali cu azot
NH ₃	”	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{H} \end{array}$ imina
R-NH ₂		$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{R} \end{array}$ baza Schiff
H ₂ N-NH ₂		$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$ hidrazonă
C ₆ H ₅ -NH-NH ₂		$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ fenilhidrazonă
H ₂ N-NH-CO-NH ₂		$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CONH}_2 \end{array}$ semicarbazonă
H ₂ N-OH		$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$ oximă
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \\ \text{R} \end{array}$ reacții Wittig
2e + 2H ⁺		$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{OH} \end{array}$ hidrogenare la alcooli

Compușii carbonilici cu grupări atrăgătoare de electroni, ca de exemplu cloralul, glioxalul, tricetohidrindenu (ninhidrină) formează hidrați cristalini izolabili.

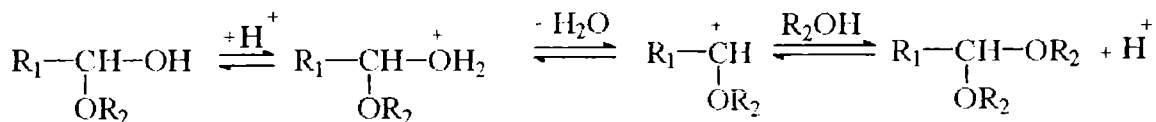


Prin adiția unui mol de alcool la gruparea carbonil a unei aldehide se obțin semiacetali, iar prin adiția la cetone se obțin semicetali. Reacția este catalizată de acizi și de baze. Ca și în cazul adității apei, reacția este reversibilă iar semicetali și semiacetali nu pot fi izolați.

Reacția are loc prin adiția alcoolului la gruparea carbonil protonată.

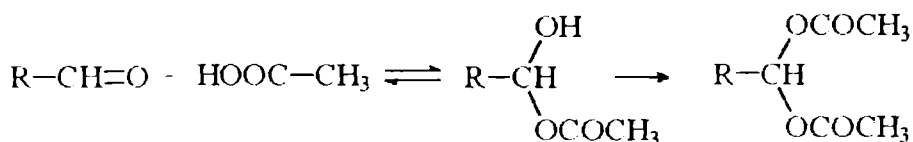


Gruparea hidroxil semiacetalică este mai reactivă decât hidroxilul unui alcool hidroxilic normal. Cu exces de alcool, în prezența catalizatorului, semiacetali trec în acetali, iar semicetali în cetali. Reacția are mecanismul unei eterificări prin mecanism $\text{S}_{\text{N}}1$.



Cetalizarea (acetalizarea) este utilizată pentru protejarea grupării carbonil, deoarece derivații astfel obținuți sunt rezistenți în mediu bazic, iar gruparea carbonil poate fi ușor recuperată la tratare cu acizi diluați.

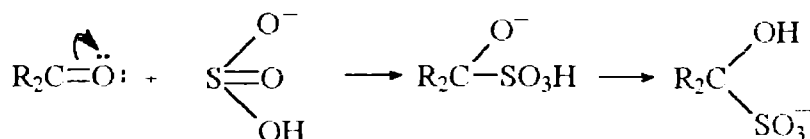
Acizii carboxilici se adăunează similar, dând inițial un semiacetat neizolabil care într-o reacție ulterioară trece în acetatul compusului carbonilic.



1.1.2.4.1.2. Compuși de adăuție cu sulf

Analog alcoolilor și tiolii reacționează cu compușii carbonilici, formând tioacetali și tiocetali. Adăuția decurge mult mai ușor decât în cazul alcoolilor din cauza nucleofilicității mai mari a reactivului, în schimb hidroliza decurge mult mai greu.

Aldehidele și cetonele care nu sunt ramificate în vecinătatea grupării funcționale, adăuționează ioni de bisulfid în soluție apoasă formând combinații bisulfidice.



Fiind săruri, acești compuși sunt insolubili în dizolvanți organici, solubili în apă; din soluții concentrate se pot obține sub formă cristalină.

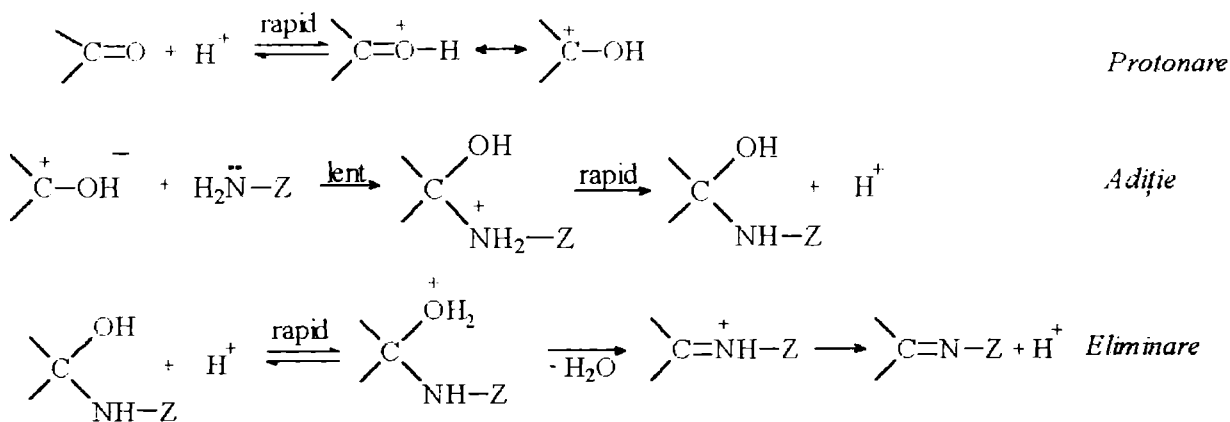
Combinațiile bisulfidice se utilizează pentru separarea compușilor carbonilici din amestecuri cu alte substanțe.

Compușii carbonilici sunt puși ușor din nou în libertate din combinațiile bisulfidice prin tratare cu acizi sau baze.

1.1.2.4.1.3. Derivați funcționali cu azot

Amoniacul și derivații de amoniac cu caracter nucleofil. ($\text{H}_2\text{N}-\text{Z}$) se condensează cu compușii carbonilici în mediu acid dănd produși de adăuție-eliminare cu formula

generală $\text{>C}=\text{N}-\text{Z}$, după mecanismul următor:



Reacțiile de condensare au loc în condiții de pH la care concentrația de carbonil

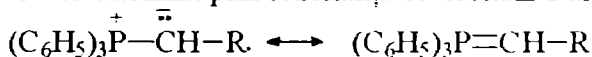
protonat $\text{>C}=\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$ și de amină liberă $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{Z}$, este maximă, depinzând de bazicitatea derivatului azotat și de a grupei carbonil.

Deoarece reacțiile sunt reversibile, produșii de condensare sunt considerați derivați funcționali ai grupeii carbonil și dau prin hidroliză compusul carbonilic inițial.

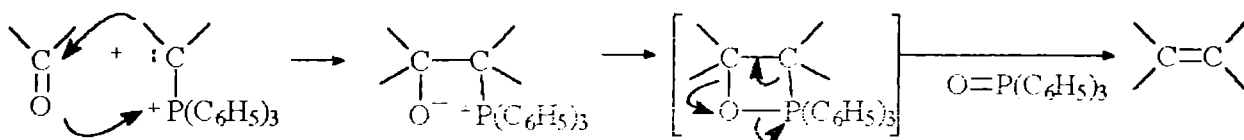
Semicarbazonele, fenilhidrazonele substituie, oximele sunt combinații bine cristalizate, greu solubile de obicei în apă, motiv pentru care pot servi la caracterizarea și respectiv izolarea compușilor carbonilici.

1.1.2.4.1.4. Fosfinalchene (Reacția Wittig)

Fosfinalchenele posedă un centru de reacție puternic nucleofil la atomul de carbon (carbanionul este stabilizat prin rezonanță cu orbitalii d ai unui cation de fosfoniu învecinat).



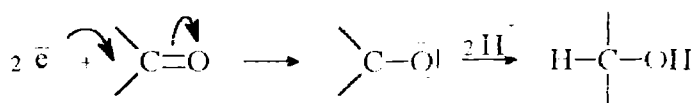
Fosforul are afinitate deosebită pentru oxigenul carbonilic pe care îl elimină ca fosfinoxid prin intermediul unui produs betainic.



Reacția Wittig nu dă produși secundari și reprezintă o metodă de sinteză foarte importantă pentru obținerea alchenelor.

1.1.2.4.1.5. Reducerea compușilor carbonilici

Reducerea compușilor carbonilici este o metodă importantă pentru prepararea alcoolilor primari și secundari.



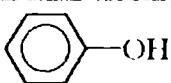
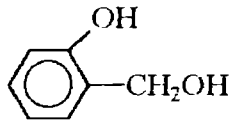
Reacția se efectuează în diferite condiții (H_2/Ni sau Pd , Na/etanol).

1.1.2.4.2. Reacții cu compuși cu hidrogen activ

Pe lângă reacțiile nucleofile descrise anterior, există o serie de combinații cu hidrogen activ (aldehide, cetone, acizi) și anume cele care posedă un atom de hidrogen în poziția α față de gruparea funcțională, precum și acidul cianhidric și acetilena, care pot fi adăugate la gruparea carbonilică. Aceste combinații nu posedă proprietăți bazice, însă în prezența unor baze tari se pot transforma în anioni (printr-un echilibru premergător reacției propriu-zise cu carbonilul), care sunt suficient de nucleofili pentru a se adăuna la gruparea carbonilică.

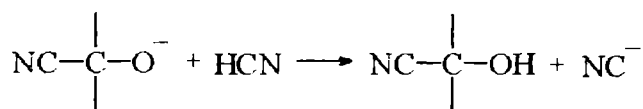
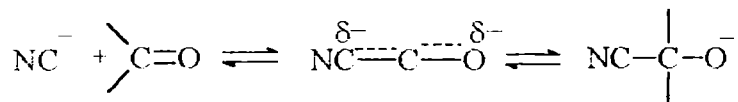
Principalele reacții de adiție de acest tip sunt prezentate în tabelul nr. 1.1.2.4.2.1.

Tabelul nr 1.1.2.4.2.1. Reacțiile derivatilor carbonilici cu compuși C-H acizi

Reactant	Catalizator	Produs
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	slab bazic	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ cianhidrine
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	bazic	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$ alkoholi acetilenici
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H(R)} \end{array}$	acid, bazic	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H(R)} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H(R)} \end{array}$ aldol condensare crotonică
$(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$	bazic	$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ acid α, β -nesaturat
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	bazic	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}$ nitroalcooli nitroakhene
	bazic	 rezitol

1.1.2.4.2.1. Adiția acidului cianhidric, a ionului cian

Adiția acidului cianhidric la aldehide și cetone reactive este catalizată de urme de bază (cianuri alcaline etc.) ceea ce demonstrează că în prima etapă a reacției are loc atacul nucleofil al ionului cian:

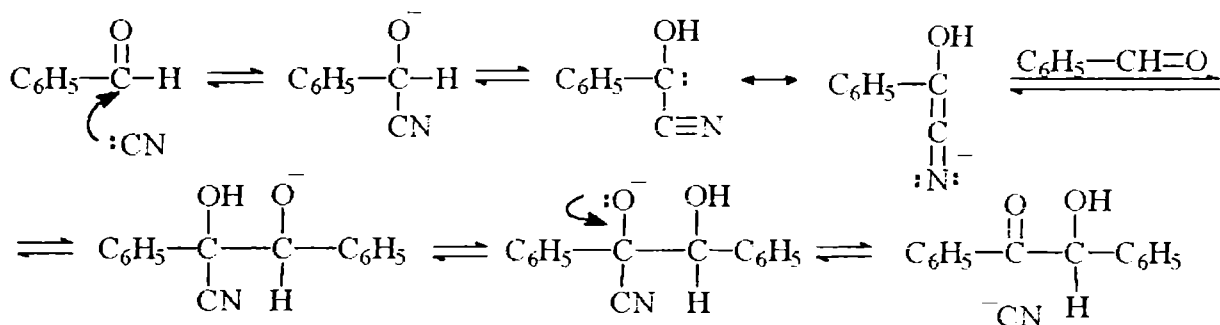


Etapa ulterioară, protonarea, are loc fie în urma reacției cu HCN (dacă reacția este condusă în HCN lichid), fie în prezența apei, dacă se lucrează în mediu apos.

Reacția este reversibilă, poziția echilibrului depinde de structura combinației carbonilice, factorii sterici și electronici jucând un rol determinant.

Cianhidrinele (α -hidroxinitrili) pot fi transformate în α -hidroxiacizi prin hidroliza grupării cian sau pot fi deshidratate formând nitrili, acizi sau derivați α,β -nesaturați ai acestora (metacrilat de metil).

În cazul aldehidelor aromatice, în soluție alcoolică are loc o altă reacție de adiție a ionului cian (KCN , NaCN nu și a acidului cianhidric) numită condensare benzoinică.

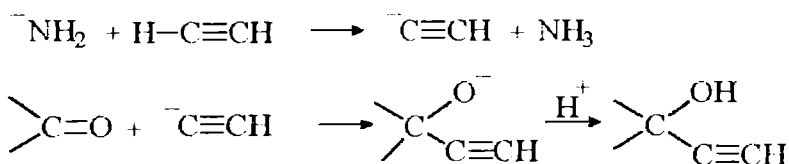


Mecanismul condensării benzoinice are o primă etapă comună cu formarea cianhidrinelor și anume adiția nucleofilă a ionului cian la gruparea carbonil. Anionul cianhidric (în absența unui donor de protoni, HCN , necesară pentru a trece în cianhidrina stabilă), se izomerizează, la echilibru într-un carbanion stabilizat prin conjugare cu grupa $\text{C}\equiv\text{N}$.

Carbanionul se adăunează apoi la gruparea carbonil a altei molecule de aldehydă aromatică prin atac nucleofil. În final, ionul cian este eliminat din intermediarul de adiție. Motorul reacției de complexare a grupei CN^- îl constituie energia degajată la formarea grupei carbonil.

1.1.2.4.2.2. Adiția acetilurilor metalice

Compușii carbonilici reacționează cu acetilena dând derivați 3-hidroxiacetilenici. Etilarea se efectuează de obicei în amoniac lichid în prezența amidurii de sodiu. Carbanionul astfel format este mai bazic decât ionul cian, așa încât produșii de adiție sunt net favorizați la echilibru.



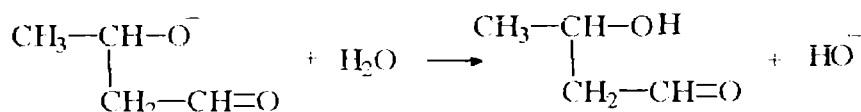
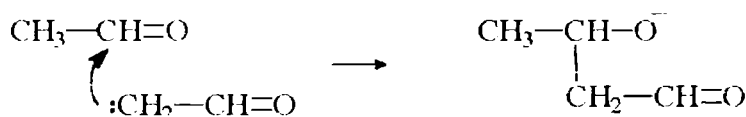
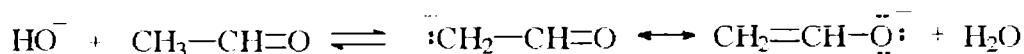
Reacția de etilare prezintă importanță pentru sinteza combinațiilor nesaturate, mai ales a terpenelor (linalool, geraniol, farnesol, fitol), a carotenoidelor (vitamina A) și a steroidilor.

1.1.2.4.2.3. Adiția compușilor carbonilici (reacția aldolică)

Printr-o reacție aldolică se înțelege reacția aldehydelor și cetonelor (componenta carbonilică) cu ele însele sau cu alte aldehide și cetone (componenta metilenică), când se formează un compus β -hidroxycarbonilic.

Natura catalizatorilor este foarte variată. Catalizatorii bazici pot fi hidroxizii alcalini, alcalino-pământoși de diferite concentrații, alcoxizii. Catalizatorii acizi pot fi acizi minerali (H_2SO_4 , HCl) sau acizi Lewis (MgCl_2 , AlCl_3).

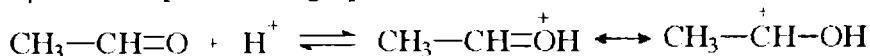
Mecanismul condensării aldolice în cataliză bazică, constă în adiția nucleofilă a anionului enolat al componentei metilenice la gruparea carbonil a componentei carbonilice, urmată de protonarea anionului aldolului (regenerarea catalizatorului).



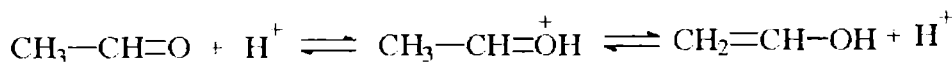
Mecanismul aldolizării în cataliză acidă este diferit de cel al aldolizării în cataliză bazică.

În reacțiile de acest tip, catalizatorul acționează atât asupra componentei carbonilice cât și asupra componentei metilenice.

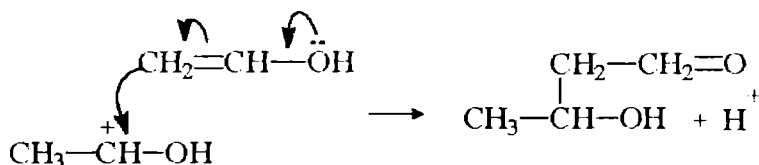
Inițial are loc protonarea grupării carbonilice



care atacă atomul de carbon din poziția α a formei enolizate a celeilalte molecule



Adiția carbonilului protonat (carbocation) la enol este o adiție electrofilă la legătura dublă; ea decurge cu respectarea regulii lui Marovnikov

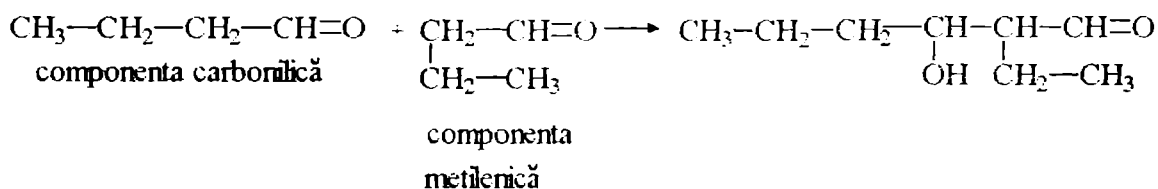


Reacțiile catalizate acid sunt mai puțin importante decât cele catalizate bazic.

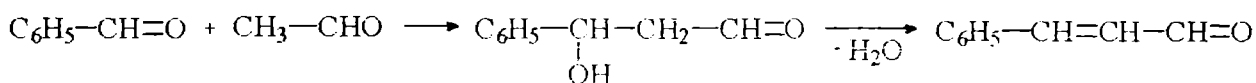
De multe ori reacția de aldolizare este urmată de eliminarea unei molecule de apă, când se obțin combinații carbonilice α,β -nesaturate (condensare crotonică). Deshidratarea se

poate realiza fie încălzind amestecul de reacție bazic obținut în urma reacției de aldolizare, fie printr-o reacție separată catalizată de acizi.

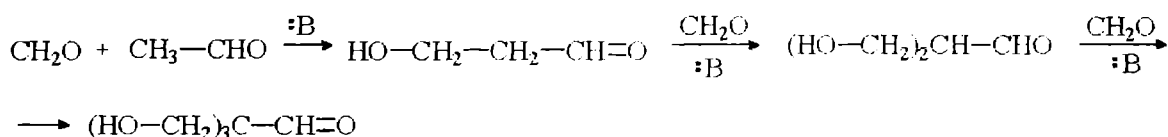
a. Condensarea aldehydelor superioare. Reacția are loc între gruparea carbonil a unei molecule și grupa metilen din poziția α a celeilalte molecule:



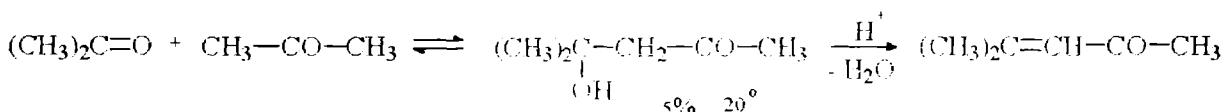
b. Condensarea între aldehyde diferite. Formaldehida, benzaldehida, alte aldehyde aromatice pot fi numai componente carbonilice:



Aldolul intermediar este neizolabil, deoarece elimină ușor apa.



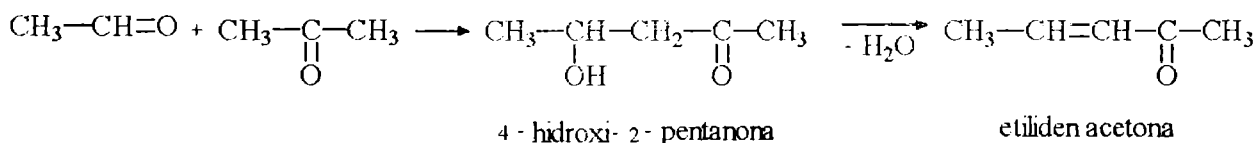
c. Condensarea între cetone. Din motive electronice și sterice, cetonele sunt mai puțin reactive decât aldehydele. Acetona în mediu slab bazic conduce la diacetonalcool, însă echilibrul este mult deplasat spre stânga.



În cataliză acidă diaceton alcoolul elimină apa, formându-se produsul de condensare crotonică, oxidul de mesitil.

În mediu acid se obține direct oxidul de mesitil, iar ca produs secundar se formează forona $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH---CO---CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

d. În reacțiile de condensare între aldehyde și cetone, aldehida (mai reactivă) funcționează drept componentă carbonilică, iar cetona drept componentă metilenică. În condiții blânde se izolează produsul de adiție (aldolul) însă produsul principal este cel de condensare crotonică.

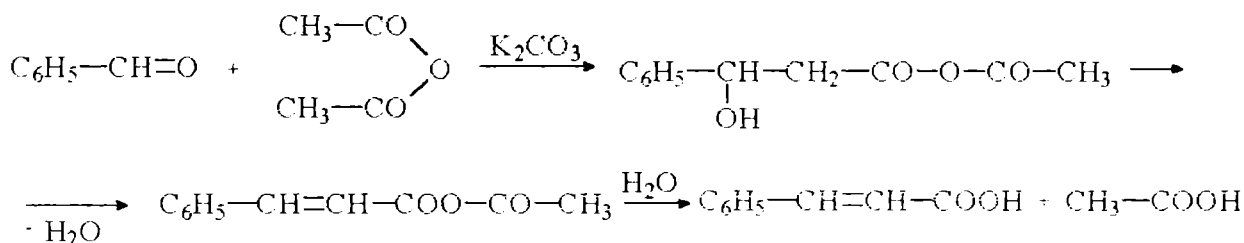


1.1.2.4.2.4. Adiția anhidridelor acizilor carboxilici (reacția Perkin)

Aldehidele aromatice și cele alifatice neionizabile (fără hidrogen în poziția α) se condensează în cataliză bazică, cu grupa metilen acidifiată din anhidridele acizilor carboxilici, după mecanismul reacției de aldolizare.

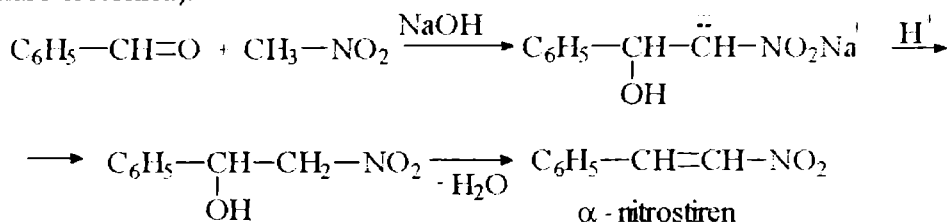
Condensarea cu anhidrida acetică (reacția Perkin) reprezintă una dintre metodele de sinteză importante ale acizilor α,β -nesaturați.

Din benzaldehidă și anhidridă acetică se obține în prezența acetatului de sodiu sau a carbonatului de potasiu, acidul cinamic.



1.1.2.4.2.5. Adiția nitroalcanilor

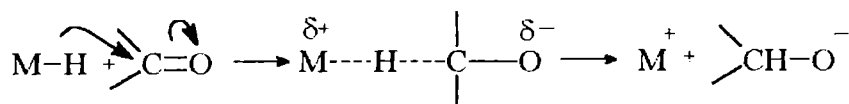
Atomii de hidrogen din poziția α a nitroalcanilor sunt acidificați. La tratare cu baze (HO^- , RO^-) se formează anionul ambident care se adăunează la gruparea carbonil formând un nitroalcool, (prin condensare aldolică) sau prin eliminare de apă, o nitroalchenă (reacție de condensare crotonică).



1.1.2.4.3. Reacții cu criptobaze

Compușii carbonilici pot reacționa și cu combinații care cedează atomi de hidrogen sau resturile alchilice cu electronii lor de legătură (ca anioni). Acești anioni foarte bazici nu apar în general sub formă liberă în reacție, deoarece condensarea moleculelor cu formare de ioni de hidrură e dificilă, sarcina negativă nefiind stabilizată.

Desfacerea legăturilor $\text{M—H} \longrightarrow \text{M}^+ + \text{H}^-$ respectiv $\text{M—R} \longrightarrow \text{M}^+ + \text{R}^-$ ($\text{M} = \text{metal}$) se realizează numai prin reacția concomitentă cu gruparea carbonilică, când se parcurge o stare de tranziție analogă cu cea a unei reacții SN_2



Combinățiile care reacționează în acest mod sunt denumite „criptobaze” deoarece caracterul lor bazic este oarecum „ascuns”. Astfel de combinații sunt unii derivați organometalici, și hidruri metalice, care au restul alchil, respectiv atomii de hidrogen negativiți prin efectul +I al metalului.

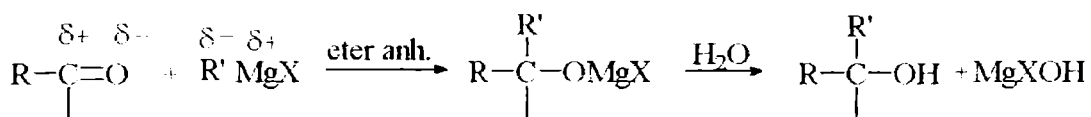
În tabelul nr. 1.1.2.4.3.1. sunt prezentate câteva reacții de acest tip.

Tabelul nr. 1.1.2.4.3.1 Reacțiile derivaților carbonilici cu criptobaze

Reactant	Catalizator	Produs
R-MgX	-	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{OMgX} \xrightarrow[\text{- MgXOH}]{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{OH}$ <p>reacția Grignard</p>
R-CH=O	bază	R-COOH - R-CH ₂ OH reacția Cannizzaro
LiAlH ₄	-	$(\diagup \text{CH-O})_4 \text{AlLi} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \diagup \text{CH-OH}$

1.1.2.4.3.1. Adiția compușilor Grignard

În compusul organo-magnezian legătura carbon-metal este puternic polarizată și radicalul organic se comportă ca un carbanion; el se leagă de atomul de carbon carbonilic. Principala caracteristică în atacul reactivului Grignard este complexarea oxigenului carbonilic puternic electronegativ, cu atomul de magneziu.

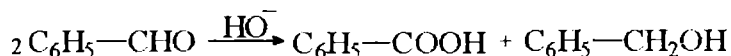


În final alcoxidul de magneziu format se scindează prin hidroliză.

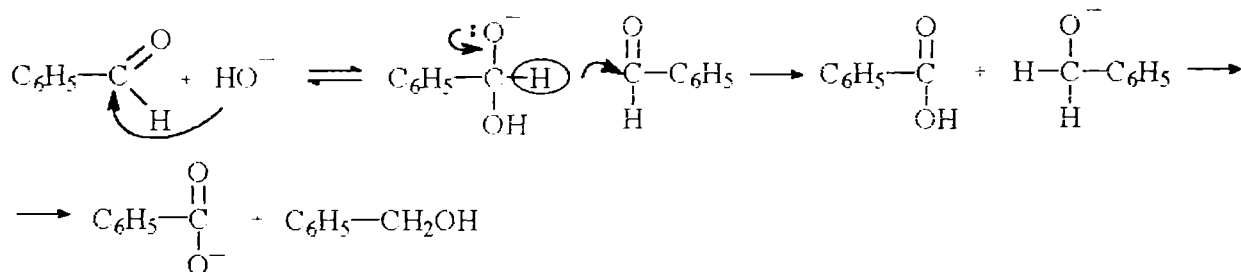
Pe această cale se pot obține: din formaldehidă – alcooli primari, din alte aldehide – alcooli secundari, din cetone – alcooli terțiari.

1.1.2.4.3.2. Reacția Cannizzaro

Aldehidele aromatice și aldehidele neenolizabile (formaldehida și cele care nu au hidrogen în poziția α) se disproporționează sub influența catalizatorilor bazici (hidroxizi alcalini, alcalino-pământoși) trecând în acizi carboxilici și alcooli. În ansamblu, o moleculă de aldehydă este oxidată la acid, iar cealaltă moleculă este redusă la alcool primar.



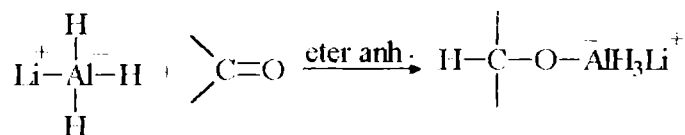
Catalizatorul (anionul hidroxil) se adăunează nucleofil la gruparea carbonil, formând un anion al hidratului aldehidei, nestabil, care transferă hidrogenul aldehidic sub formă de ion de hidrură, unei alte molecule de aldehidă. Motorul acestei reacții este formarea grupei carboxil. Molecula care cedează ionul de hidrură se oxidează trecând în acid, iar cea care acceptă ionul de hidrură se reduce la alcool.



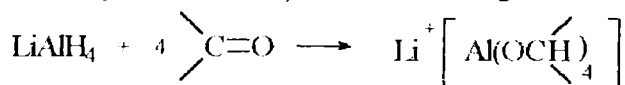
Alcoxidul și acidul carboxilic formați inițial reacționează mai departe conducând la perechea mai stabilă alcool – ion carboxilat.

1.1.2.4.3.3. Reducerea derivaților carbonilici cu hidruri complexe

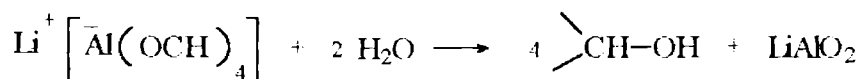
Hidrurile metalice LiAlH_4 , NaBH_4 , pot transfera cu mare ușurință ionii de hidrură la grupele carbonilice.



În același mod intră toți atomii de hidrogen din hidrură pe rând în reacție.



Alcoxidul complex de Li și Al astfel format este apoi scindat hidrolitic



Spre deosebire de majoritatea reacțiilor grupării carbonil, reacția este ireversibilă. Reducerile cu hidruri complexe au câteva avantaje importante față de alte metode : ele decurg în general în condiții foarte blânde și cu randamente mari.

1.2. Reacții de substituție

1.2.1. Reacții de substituție la hidrocarburi. Mecanisme de reacție

1.2.1.1. Reacții de substituție ale alcanilor

Dintre hidrocarburi alcanii sunt compușii care prezintă o stabilitate mai accentuată; de altfel denumirea lor de parafine (parum afinis = puțină afinitate) conform vechii nomenclaturi scotea în evidență acest fapt.

Studiile au arătat că alcanii dau o serie de reacții interesante care duc la produși de mare interes.

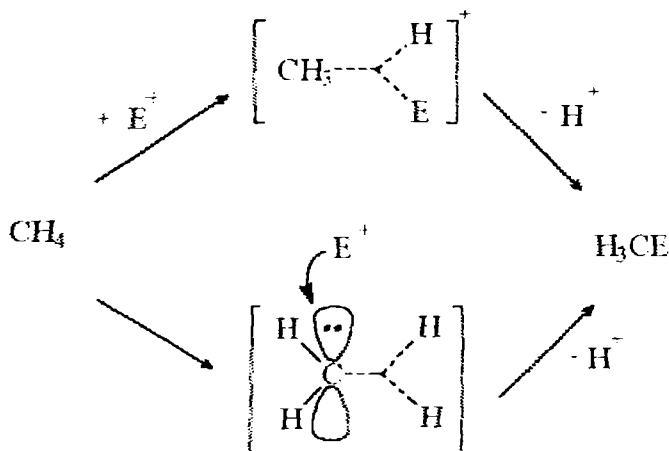
Din punct de vedere al reacțiilor pe care le prezintă se va face o sistematizare a acestora în funcție de mecanismul de reacție – heterolitic și respectiv homolitic.

Cele mai multe dintre reacțiile alcanilor erau cunoscute ca având mecanism homolitic. Cercetările inițiate încă din 1933 de către C.D.Nenițescu și ulterior de către Olah (1968) au pus în evidență formarea unor specii ionice (electrofile).

Se vor lua în discuție unele reacții de substituție electrofilă (SE) ale metanului.

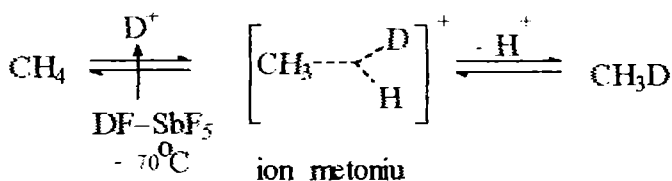
Studiile întreprinse de către Olah începând din 1968 studii încununete cu premiul Nobel 1994 au arătat că metanul poate fi protonat sau deuterat, halogenat sau alchilat prin mecanism ionic.

Mecanismul general al unei astfel de reacții este prezentat în schema următoare:



Una dintre explicații presupune transformarea inițială puternic endotermă a metanului tetraedric în metan plan foarte instabil urmată de atacul electrofilului la orbitalul cu electroni neparticipanți ai carbonului conducând în ultimă instanță la metanul substituit.

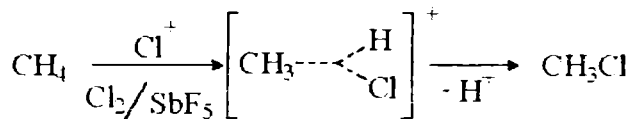
Unul dintre exemple poate fi deuterarea metanului, care are loc cu acizi foarte puternici - superacid de tipul $DF-SbF_5$ (numit și acid magic); prin eliminarea protonului se obține deuterometan. Folosirea superacizilor este obligatorie datorită bazicității mici a legăturilor C-H.



Ionul metoniu are o structură foarte instabilă incluzând o legătură neobișnuită de doi electroni și trei centre.

1.2.1.1.1. Halogenarea metanului

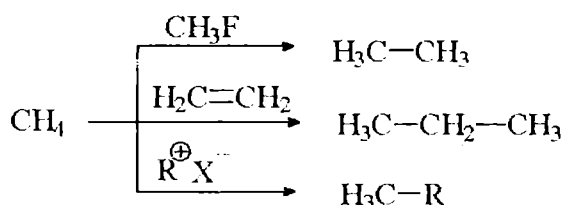
Clorurarea selectivă a metanului cu obținerea clorurii de metil are loc în prezență de Cl^+ la -78°C obținut din clorul molecular în prezență de SbF_5 în solvent puternic ionizant SO_2ClF .



Interesant este faptul că clorometanul poate fi transformat în alcool metilic.

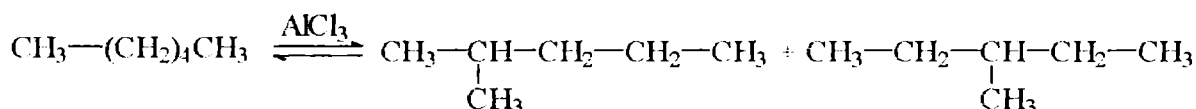
1.2.1.1.2. Alchilarea metanului

Alchilarea metanului are loc tot în prezență superacizilor.



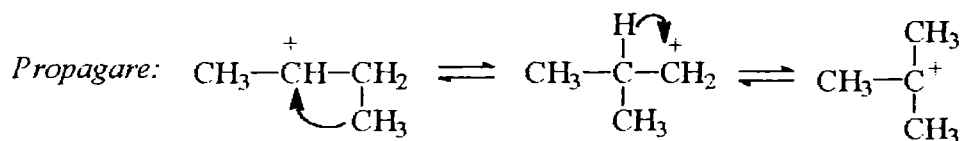
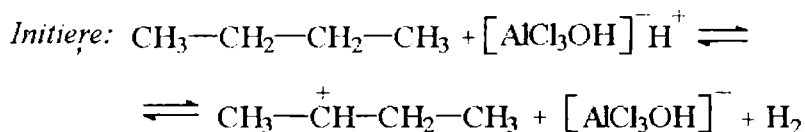
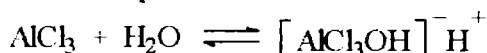
1.2.1.1.3. Izomerizarea alcanilor

Prin încălzirea n-hexanului în prezență clorurii de aluminiu umedă s-a obținut un amestec de 2-metilpentan și 3-metilpentan (C.Nenișescu).

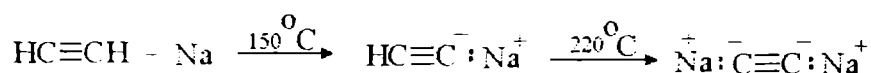


Reacția a fost aplicată ulterior la obținerea izooctanului folosit pentru obținerea de benzine cu cifră octanică mare.

Mecanismul este ionic înlănțuit; astfel clorura de aluminiu conduce în prezență urmelor de apă la un acid protic tare.



Reacțiile de substituție ale alchinelor având tripla legătură marginală (cunoscute ca reacții ale grupelor metinice) au loc în condiții destul de avantajoase datorită structurii acestora și respectiv caracterului acid al atomului de hidrogen. Prin tratare cu sodiu sau amidură de sodiu, baze tari, conduc la anionul acetilură mono sau disodică.

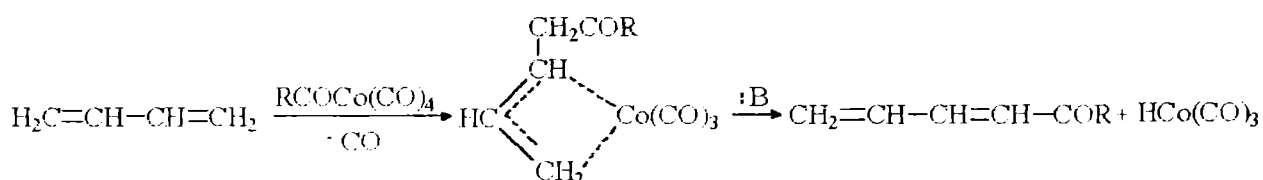


În mod similar se obțin acetiluri ale metalelor alcalino-pământoase, tranziționale care pot fi folosite mai departe la obținerea a numeroși compuși.

Astfel se pot obține alcoolul propargilic, 1,4-butindiolul, diene, poliene ș.a.

Ca și alchenele și alchinele, alcadienele conjugate dau puține reacții de substituție.

Una dintre acestea fiind reacția de acilare care are loc prin tratarea dienei cu acil-cobalt-tetracarbonil conducând la formarea unei combinații complexe organo-metalice care se descompune ulterior în mediu bazic.



Reacția se aplică dienelor conjugate precum și poliienelor conjugate.

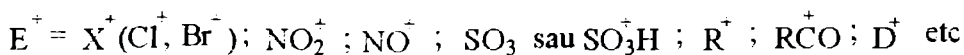
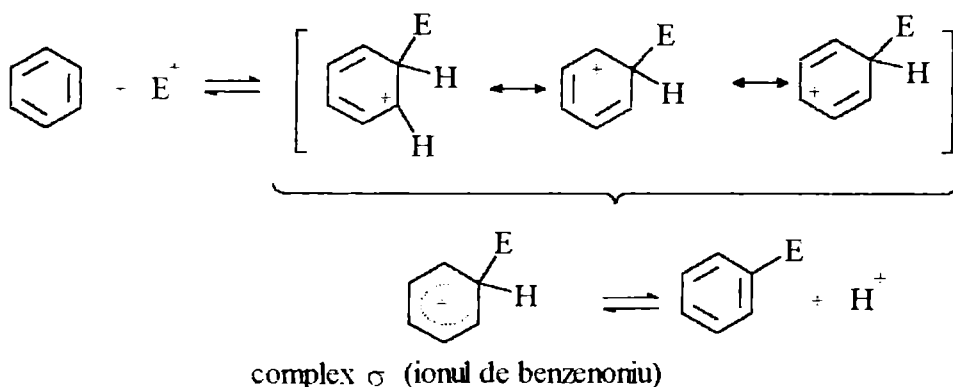
1.2.1.3. Reacții de substituție aromatică electrofilă (SAE)

Reacțiile de substituție electrofilă sunt specifice mai ales hidrocarburilor aromatice și în același timp deosebit de interesante pe de o parte datorită problemelor teoretice care s-au pus, iar pe de altă parte datorită numeroșilor produși obținuți și respectiv aplicațiilor acestora.

Se menționează câteva reacții de substituții electrofile ale benzenului respectiv ale hidrocarburilor aromatice: halogenarea, nitrarea, sulfonarea, alchilarea, acilarea, nitrozarea, carboxilarea, haloalchilarea, arilarea, formilarea, transpoziția Fries ș.a.

În cele ce urmează se iau în discuție câteva exemple.

Reacțiile de substituție electrofilă în inelele aromatice au loc conform următoarei succesiuni de reacție:



Reacțiile de substituție aromatică electrofilă au loc în două etape:

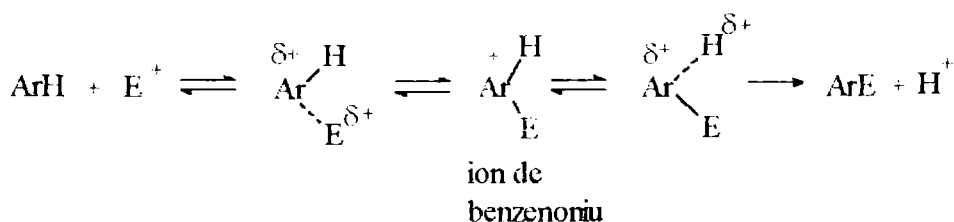
- în prima etapă are loc formarea electrolului E^+ din reacția dintre reactivul respectiv și catalizator care poate fi un acid protonat sau un acid Lewis;

- cea de a doua etapă o constituie atacul electrolului asupra hidrocarburii aromatice cu formarea intermediarului, complexul σ sau ionul de benzenoniu – și în final formarea hidrocarburii aromatice substituie.

În ionul de benzenoniu unul din atomii de carbon, cel la care a avut loc atacul, capătă o hibridizare sp^3 , deci configurație tetraedrică, iar cei 4 electroni π se repartizează la cei cinci atomi de carbon formând un cation pentadienic.

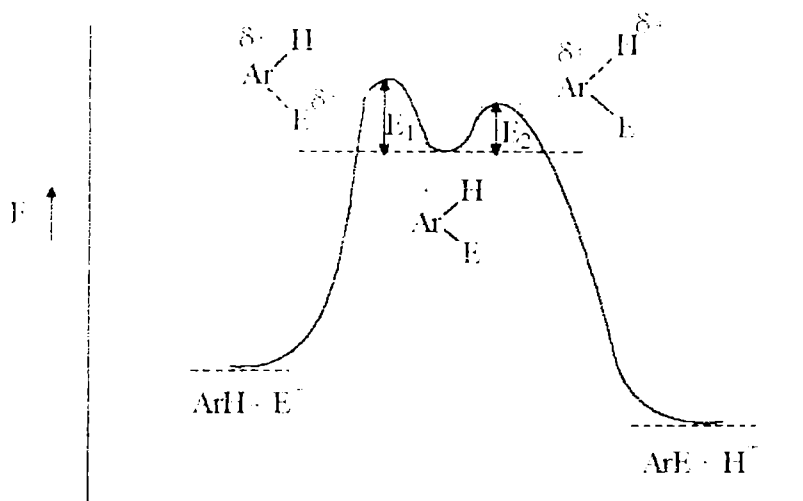
Formarea ionului de benzenoniu a fost pusă în evidență prin determinări cinetice și spectrale.

De fapt o reprezentare mai succintă se prezintă în modul următor:



Variația energiei în cursul reacției de substituție electrofilă a benzenului prezintă un minim corespunzător intermediarului reacției de substituție, de fapt ionului de benzenoniu.

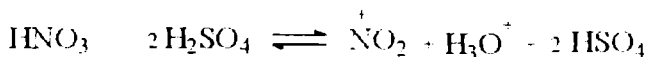
Intermediarul – ionul de benzenoniu mai bogat în energie decât substanțele inițiale (substratul) și compusul final se stabilizează prin expulzarea protonului (sau prin expulzarea electrolului în cazul unei reacții reversibile brațul al doilea punctat).



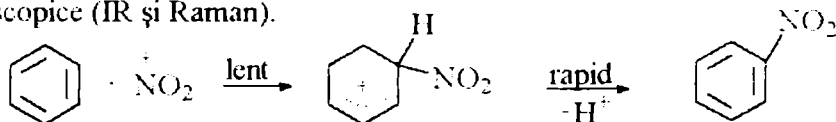
Coordonata de reacție
(Desfășurarea reacției de SAE)

1.2.1.3.1. Nitrarea benzenului

În cazul nitrării, formarea electofilului NO_2^+ (ionul de nitroniu) are loc prin reacția acidului azotic și acidului sulfuric (acidul protonat).

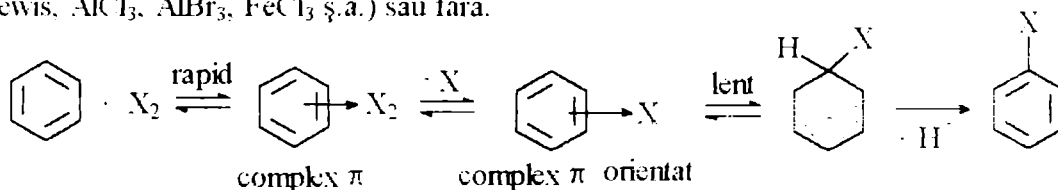


În această reacție are loc formarea a patru ioni dovedită prin măsurători crioscopice și spectroscopice (IR și Raman).



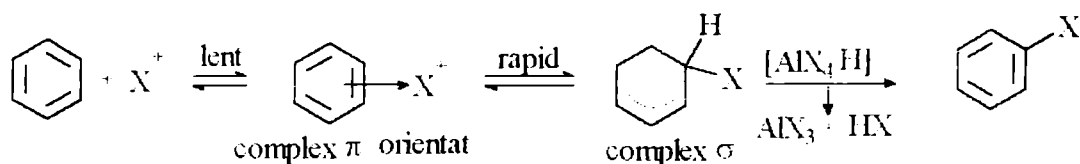
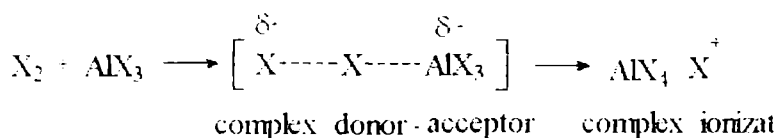
1.2.1.3.2. Halogenarea benzenului

Halogenarea (în special clorurarea sau bromurarea) poate să aibă loc cu catalizator (acid Lewis, AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 ș.a.) sau fără.



Halogenările cu halogen molecular formează complecși π (complecși de transfer de sarcină) fiind posibilă formarea directă a electofilului cu eliminarea ionului halogenură de aceea reacțiile de halogenare sunt lente, ireversibile substratul având un rol important.

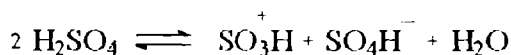
În prezența catalizatorului formarea electofilului are loc prin reacția dintre halogenul molecular și acidul Lewis.



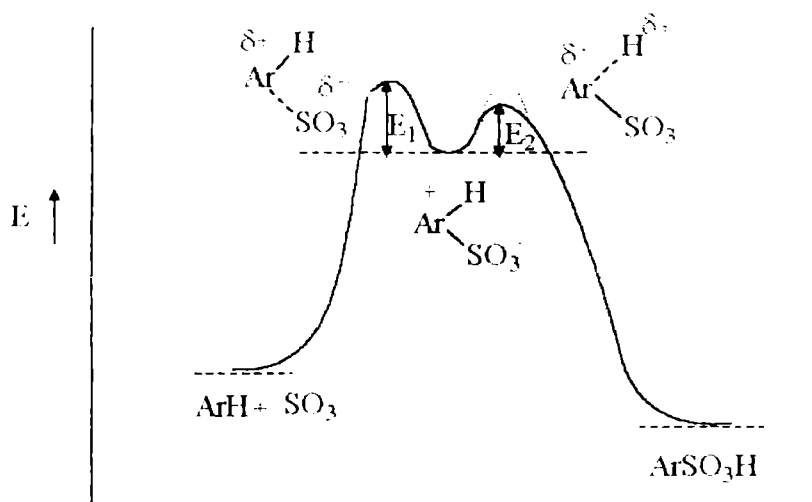
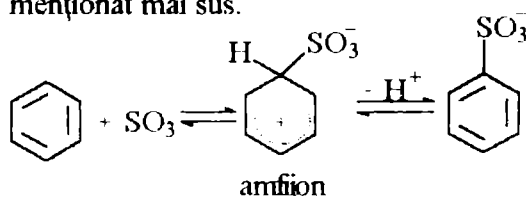
1.2.1.3.3. Sulfonarea benzenului

Reacția de sulfonare constituie un caz tipic de reacție de substituție aromatică electrofilă reversibilă, grupele sulfonice putând fi eliminate dacă acizii sunt încălziți cu o soluție de H_2SO_4 50-60% acesta fiind donorul de proton.

Electrofilul poate fi molecula neutră de SO_3 sau SO_3H^+ .

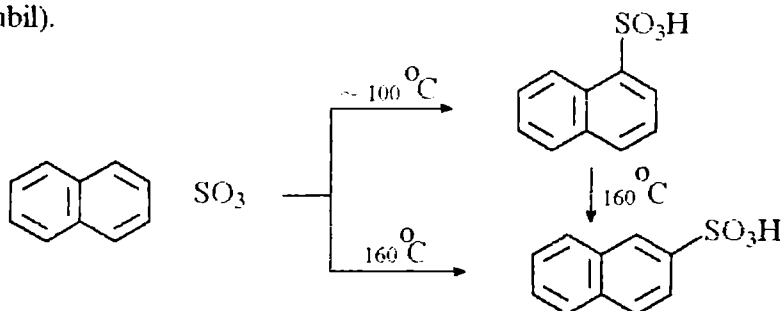


În reacția de sulfonare se formează un intermediar dipolar neutru (amfion) spre deosebire de celelalte reacții de substituție electrofilă în care se formează un cation și are loc fie expulzarea protonului, fie expulzarea grupei SO_3 , în funcție de condițiile de reacție așa cum s-a menționat mai sus.



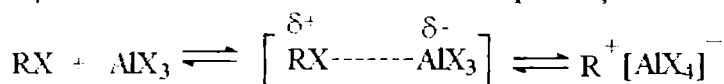
Coordonata de reacție

Sulfonarea naftalinei formează la temperaturi sub 100°C acidul α -naftalin sulfonic, iar la temperaturi în jur de 160°C la acidul β -naftalin sulfonic. Formarea acidului α -naftalin sulfonic este controlată cinetic, iar a acidului β -naftalin sulfonic este controlată termodinamic (mai stabil).



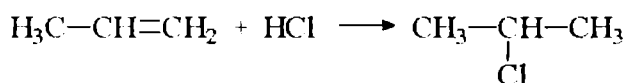
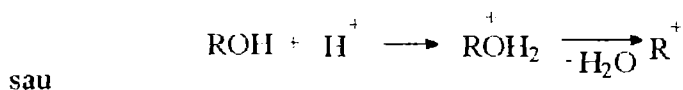
1.2.1.3.4. Alchilarea și acilarea inelului aromatic (reacția Friedel-Crafts)

Reacția de alchilare a benzenului are loc în prezența catalizatorilor de tip acizi Lewis.



Electrofilul R^+ atacă inelul aromatic conform mecanismului general de substituție electrofilă prezentat. Formarea electrofilului a fost dovedită cu atomi marcați.

Ca agenți de alchilare pot fi folosiți nu numai derivați halogenați ci și alcooli (electrofilul formându-se ca urmare a protonării grupeii $-\text{OH}$ și eliminării moleculei de apă) sau alchene (în acest caz are loc adiția acidului halogenat provenit din hidroliza parțială a acidului Lewis $-\text{AlCl}_3$), conform reacțiilor:



Clorura de izopropil acționând asupra inelului aromatic – benzenul – cu formarea izopropilbenzenului.

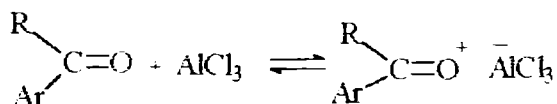
Interesant de menționat sunt următoarele aspecte:

- în reacția de alchilare rezultă monoalchil benzen dar și di, trialchilbenzen ca urmare a faptului că derivații monoalchilați sunt mai reactivi decât substratul inițial – benzenul – (vezi efecte).

- prezența catalizatorilor necesari reacției de alchilare poate să determine și dezalchilari sau izomerizări.

Spre deosebire de alchilare în cazul reacției de acilare care poate avea loc cu cloruri acide, anhidride acide, fosgen ș.a., formarea ionului aciliu $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}\text{O}$ dovedită prin obținerea

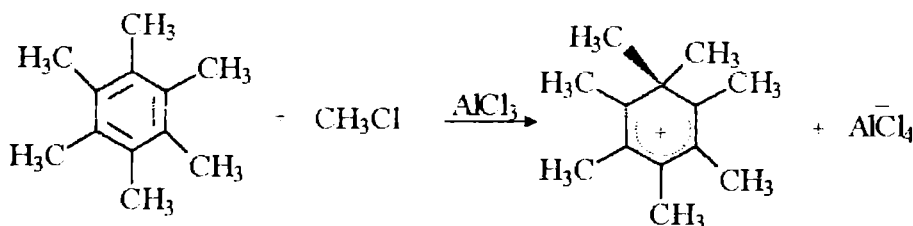
unor complecși ionici, prin determinări cinetice și spectre RMN este necesară o cantitate mai mare de catalizator în speță AlCl_3 deoarece acesta formează cu compusul carbonilic un complex donator-acceptor.



Reacția de substituție aromatică electrofilă a constituit obiectul a numeroase cercetări dat fiind importanța teoretică și practică a acesteia prin numeroșii compuși care se pot obține.

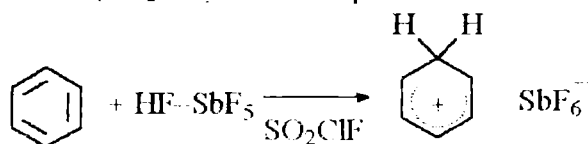
Ca intermediar în această reacție este complexul σ sau ionul de benzenoniu ce a fost pus în evidență prin metode cinetice, spectrale dar și prin izolarea lor în unele cazuri.

Astfel s-a izolat tetracloroaluminatul de heptametilbenzenoniu stabil la temperatura camerei prin reacția dintre hexametilbenzen cu clorometan în prezența clorurii de aluminiu.



Stabilitatea ionului de benzenoniu este mai mare pentru polialchilbenzen, în cazul de mai sus hexametilbenzen datorită creșterii caracterului bazic al benzenului (efecte)

Benzenul însă conduce la un ion benzenoniu stabil la -129°C numai în prezență de acizi foarte puternici (superacizi) de tipul HF-SbF_5 (acid magic) într-un solvent cu putere mare de ionizare (SO_2ClF) datorită faptului că acesta are un caracter bazic slab.

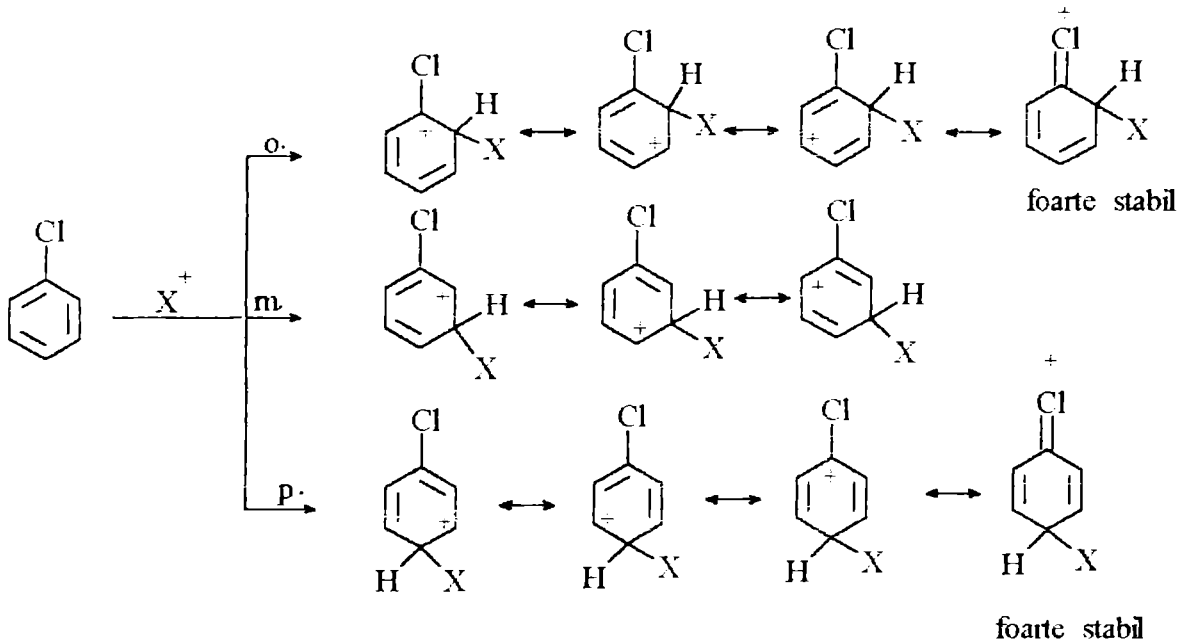


Formilarea compușilor aromatici folosind diverși reactanți ca de exemplu: $\text{CO}+\text{HCl}$ în prezență de AlCl_3 (reacția Gatterman-Koch) cu CHCl_3 (reacția Reimer-Tiemann), cu formamide disubstituite și oxiclurură de fosfor (reacția Vilsmeier-Haak) conduce la aldehyde aromatice prezentând un mecanism similar celui discutat mai sus.

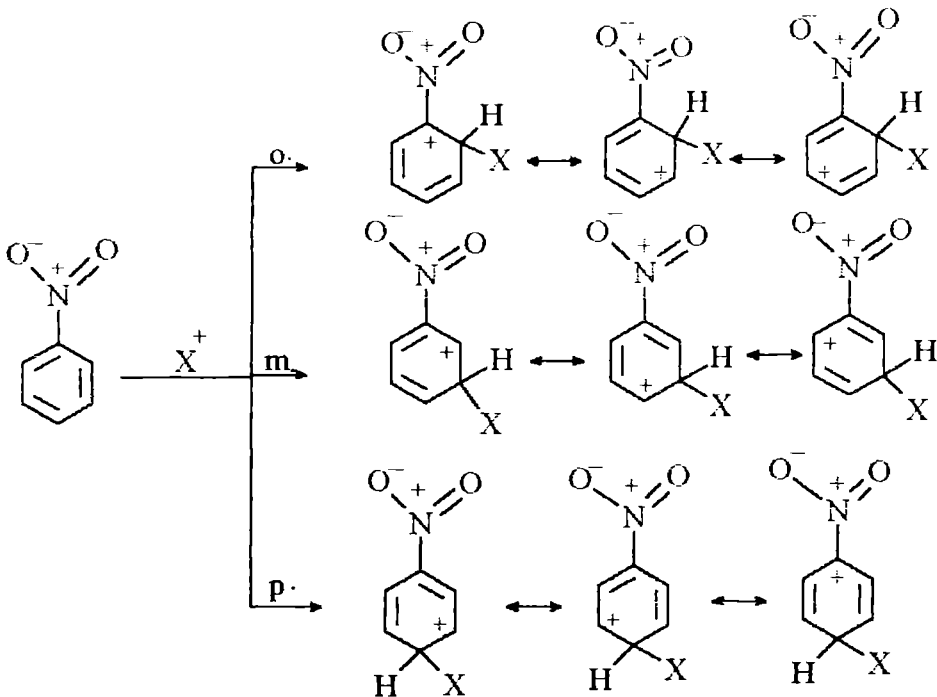
Dintre numeroasele reacții de substituție aromatică electrofilă s-au trecut în revistă câteva. Important de menționat este faptul ca existența unui substituent pe molecula inelului aromatic determină intrarea celui de-al doilea substituent într-o anumită poziție ca urmare a efectelor electronice care le exercită substituției preexistenți în moleculă.

Astfel substituții care exercită efecte electronice (inductive și de conjugare antagonice) $-\text{I}$ și $+\text{E}$ ca de exemplu: OH , OR , NH_2 , NHR , NR_2 , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , precum și CH_3

efect +I (substituenți de ordinul I) orientează cel de-al doilea substituent în pozițiile orto și para, prevalând uneori efectul -E

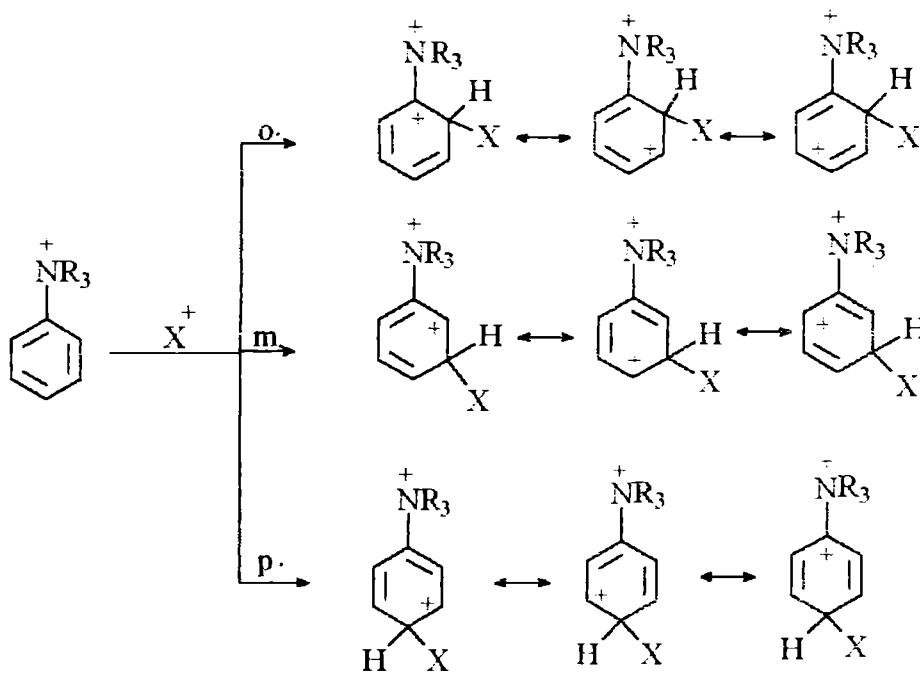


În acest caz apare câte o structură limită cu un carbocation terțiar a cărei stabilitate este mare și prin urmare este favorizată substituția în orto și para față de cea în poziția meta. De menționat este faptul că pentru substituentul clor este predominant efectul inductiv $-I$ față de cel electromer și în consecință exercită o dezactivare a inelului comparativ cu ceilalți substituenți care exercită același efect dar preponderent fiind $+E$. Substituenții care exercită efecte $-I$ și $-E$ având efecte cumulate (substituenți de ordinul II) ca de exemplu: NO_2 ; CHO ; COR ; COOH ; COOR ; CN ; SO_3 ș.a., orientează cel de al doilea substituent în poziția meta.



În acest caz este favorizată formarea izomerului meta; analizând structurile limită se constată pentru pozițiile orto și para apariția a două sarcini pozitive la atomii vecini, prin urmare reacția are loc în meta.

Un caz special îl constituie grupele de tipul „oniu” NR_3^+ ; PR_3^+ ; SR_2^+ care exercită numai efecte inductive și care orientează cea de a doua substituție exclusiv în meta.



Analiza structurilor limită arată că pentru substituția în pozițiile orto și para se formează structuri având două sarcini pozitive la atomii vecini ceea ce defavorizează formarea acestor izomeri conducând exclusiv la izomerul meta.

1.2.1.4. Reacții de substituție radicalică (SR)

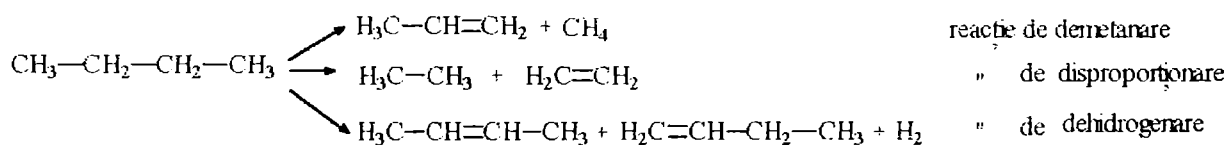
1.2.1.4.1. Reacții de substituție radicalică ale alcanilor

Descompunerea termică

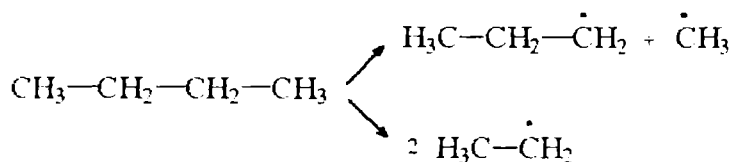
Alcanii, compuși cu o stabilitate termică mare se descompun la temperaturi ridicate în alte hidrocarburi sau în funcție de temperatură în carbon și hidrogen; până la temperaturi de 650°C au loc reacții de cracare, peste această temperatură are loc piroliza hidrocarburii.

Metanul este foarte stabil, rămâne neschimbat până la 900°C , se transformă în acetilenă, etenă, butadienă și hidrocarburi aromatice la temperaturi de 1200°C și peste.

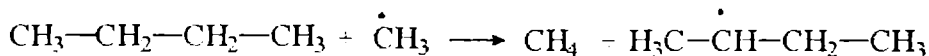
Omologii metanului respectiv butanul se descompune la temperaturi mai scăzute conform schemei:



Descompunerile termice au loc printr-un mecanism homolitic.

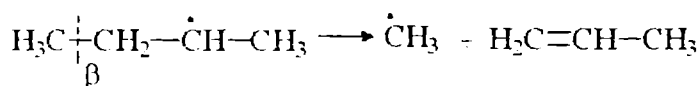


Radicalul metil extrage un atom de hidrogen din molecula alcanului – butan – conducând la metan și radicalul sec-butil.



Ar putea avea loc și formarea radicalului n-butil primar, dar ținând seama de stabilitatea radicalului este favorizată prima reacție.

Mai departe are loc scindarea în poziția β față de atomul de carbon radicalic cu formarea unei alchene și a unui alt radical.



Dacă catena este mai lungă scindările în poziția β continuă până la formarea unui radical metil sau etil care pot să inițieze un alt lanț de reacții.

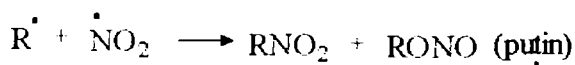
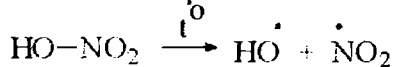
Din aceste reacții rezultă alchene inferioare mai ales etenă și propenă; ca urmare a unor reacții ce au loc se obțin diene, hidrocarburi aromatice precum și produși de polimerizare.

1.2.1.4.2. Reacția de nitrare

Alcanii se nitrează cu acid azotic diluat la 120⁰C în reactoare sub presiune sau cu acid azotic concentrat la circa 400⁰C.

Agentul de reacție este $\dot{\text{N}}\text{O}_2$ provenit din acidul azotic; reacția este sensibilă la promotori ($\text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$) care inițiază reacția de formare de radicali.

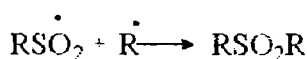
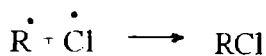
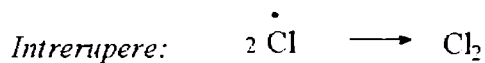
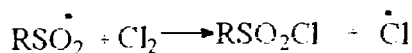
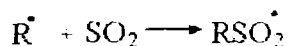
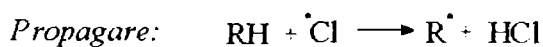
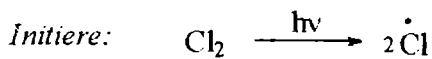
Mecanismul deși radicalic nu este înlănțuit.



Produsul de reacție nu este unitar, se obțin amestecuri de nitroderivați (nitroderivați inferiori), esterii nitroși și chiar nitrozoderivați.

1.2.1.4.3. Reacția de sulfoclorurare

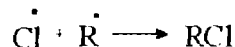
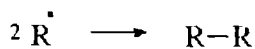
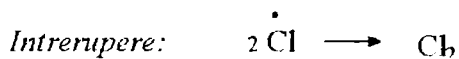
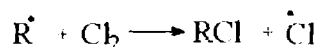
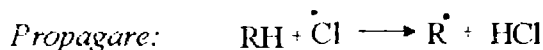
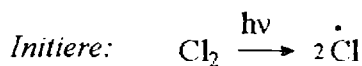
Reacția alchenelor cu bioxid de sulf și clor – fotochimică – conduce la sulfocloruri; mecanismul este radicalic înlănțuit (W.N.Kharrasch).



Reacția este deosebit de interesantă din punct de vedere aplicativ.

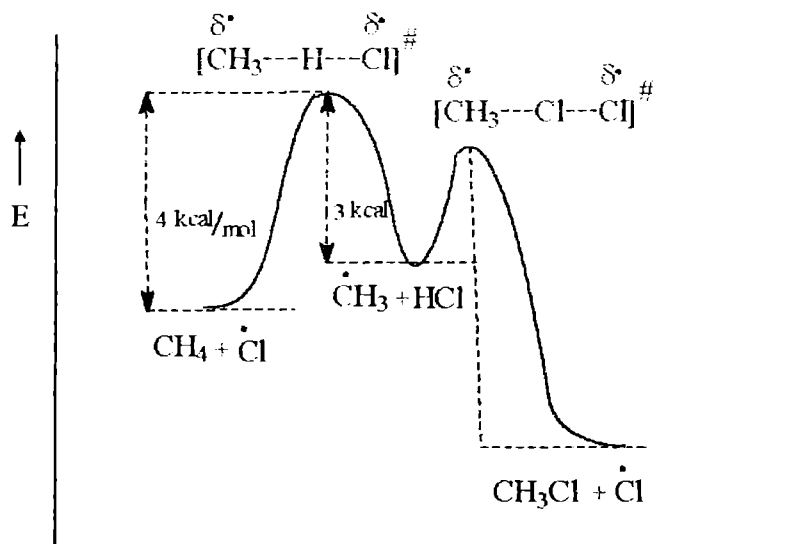
1.2.1.4.4. Halogenarea alcanilor

Alcanii conduc la derivați halogenați prin reacție cu halogenii și iradiere cu radiații ultraviolete, fiind o substituție homolitică înlanțuită.



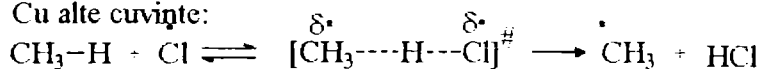
În cazul metanului se obține clorura de metil, dar și clorura de metilen, cloroform și tetraclorură de carbon ; prin variația raportului CH_4/Cl_2 se poate obține preponderent fie clorura de metil fie tetraclorura de carbon (în cantități mici și ceilalți produși).

Din studiul diagramei reacției de clorurare a metanului.



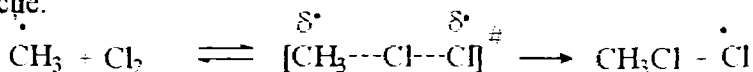
Desfășurarea reacției de clorurare a metanului

Cu alte cuvinte:

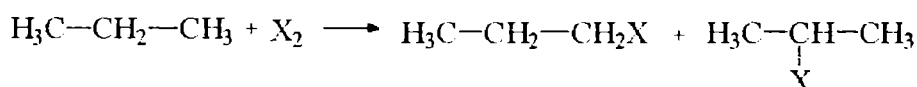


Primul braț al curbei conduce la prima reacție menționată având nevoie de o energie de activare de cca. 4 kcal mol⁻¹ în care legătura C-H nu s-a rupt, iar legătura C-Cl nu s-a format integral, deci sistemul ar putea evolua într-un sens sau în celălalt.

Cel de al doilea braț al curbei reprezintă modul în care s-a modificat energia în cea de a doua reacție.



La clorurarea propanului (și în general a omologilor acestuia) se obțin amestecuri de 1-cloropropan și 2-cloropropan în cantități aproape egale.



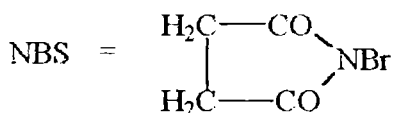
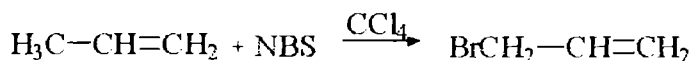
Dintre halogeni cei mai utilizați atât în laborator cât și în industrie sunt clorul și bromul (fluorul reacționează foarte energic și conduce în cele mai multe cazuri la perfluorocarburi, iar iodul reacționează lent).

Alcanii dau și o serie de alte reacții ca de exemplu oxidarea, homologarea care de asemenea se desfășoară printr-un mecanism homolitic.

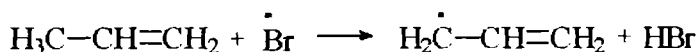
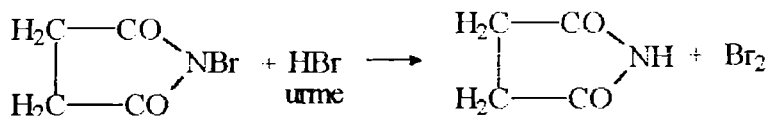
1.2.1.4.5. Reacții de substituție radicalică la alchene

Așa cum s-a menționat alchenele pot da reacții de substituție în poziție vinilică (menționate anterior) și în poziție alilică ca de exemplu clorurarea sau bromurarea, oxidarea, polimerizarea având mecanism homolitic.

Bromurarea în poziție alilică are loc cu N-bromosuccinimidă.



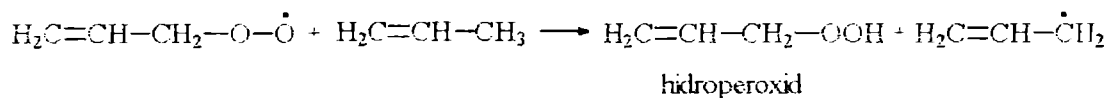
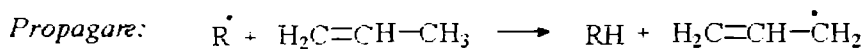
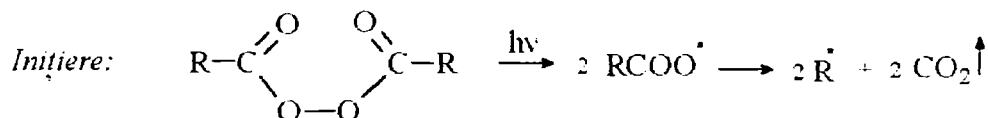
Mecanismul recunoscut este următorul:



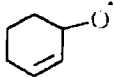
Cantitatea de brom molecular este mică astfel este defavorizată formarea compusului de adiție.

Autoxidarea alchenelor are loc cu oxigen sau cu aer (impropriu numită autooxidare) printr-un mecanism radicalic înălțuit presupunând toate cele trei etape (inițierea, propagarea, întreruperea).

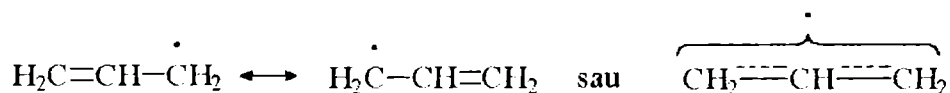
Inițierea are loc fie fotochimic sau cu alt inițiator de exemplu: peroxid de acil.



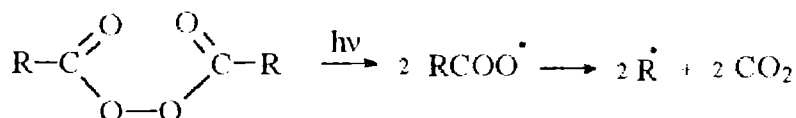
În același timp hidroperoxidul (ROOH) la încălzire se descompune homolitic în radicalii: $\text{RO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$

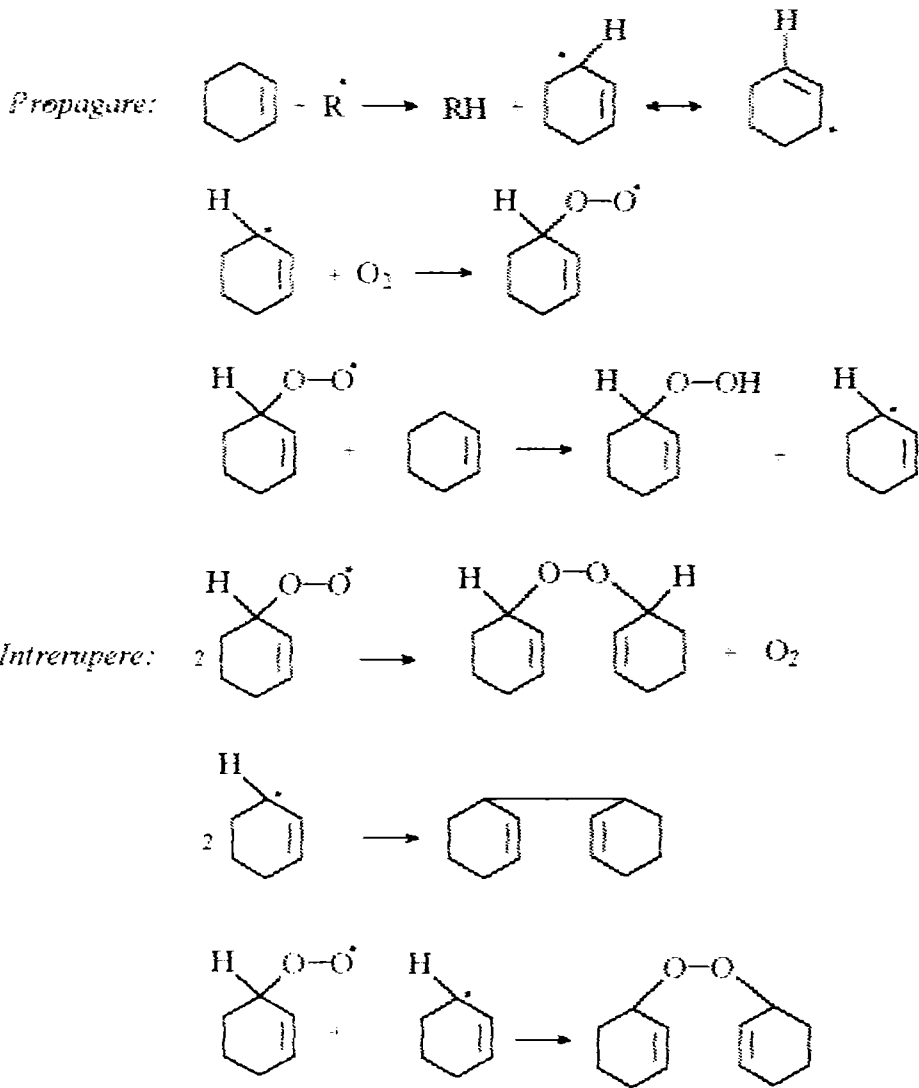
Radicalii RO^\bullet sau  conduc prin reducere la alcoolii sau hidroxicicloalcani.

Formarea hidroperoxidilor alilici este o consecință a stabilizării prin conjugare a radicalilor liberi alilici.



În cazul ciclohexenei se obțin o serie de compuși deosebiți ca urmare a întreruperii lanțului





Formarea acestor compuși aduce de asemenea argumente pentru mecanismul radicalic.

Polimerizarea alchenelor poate avea loc atât prin mecanism ionic cât și radicalic (capitolul compuși organici macromoleculari).

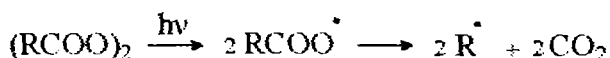
1.2.1.4.6. Reacția de substituție aromatică radicalică (SAR)

Inelele aromatice dau de preferință substituție electrofilă, iar nucleele funcționalizate și reacții de substituție nucleofilă.

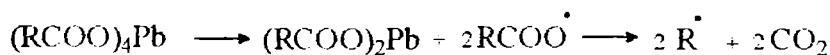
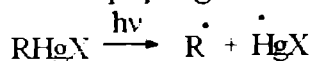
Dintre reacțiile de substituție care au loc prin mecanism radicalic se menționează în mod special arilarea și alchilarea.

Alchilarea nucleului benzenic prin reacție radicalică (SAR) are loc printr-un mecanism în etape dar neînlanțuit.

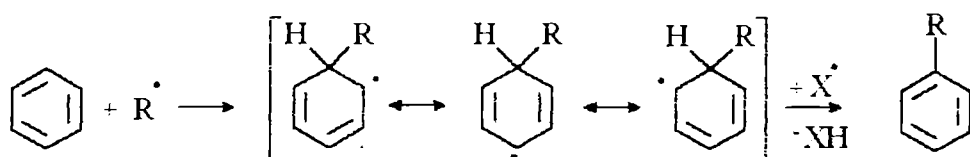
Astfel, inițiatorul $(\text{RCOO})_2$ conduce la radicalul



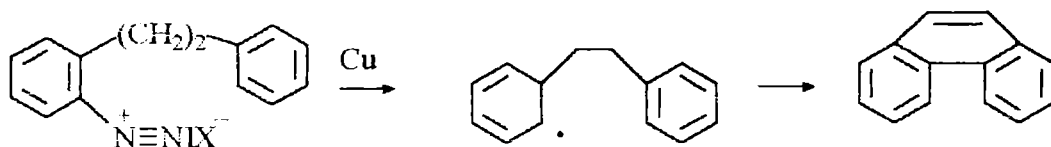
Radicalul alchil – reactantul – se poate forma și la obținerea alcanilor prin sinteză anodică a sărurilor acizilor carboxilici (sinteza Kolbe) sau prin descompunerea termică sau fotochimică a unor compuși organometalici.



Radicalul alchil atacă inelul aromatic:



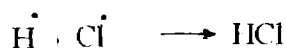
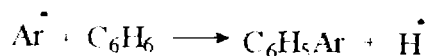
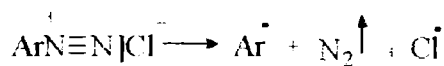
Un exemplu deosebit îl constituie sinteza fenantrenului – metoda Pschorr – prin descompunerea sărurilor de diazoniu în prezență de Cu (reacție intramoleculară)



Arilarea nucleelor aromatice – reacția Gomberg-Bachmann are loc și prin tratarea unei soluții apoase a sării de diazoniu cu hidroxid de sodiu în benzen, din reacție rezultând difenilul.



de fapt mecanismul este radicalic.



Reacții asemănătoare în sensul arilării inelelor aromatice precum și ca mecanism, pot avea loc și prin descompunerea termică a benzensulfoclorurilor, a tetrabenzoatului de plumb a nitrozoacetamidelor conducând în final la arilbenzen respectiv la difenil, trifenil, fenilnaftaline ș.a.

1.2.2. Reacții de substituție nucleofilă

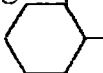
1.2.2.1. Reacții de substituție nucleofilă la compuși halogenați și la derivați funcționali ai acizilor carboxilici

Una dintre cele mai importante proprietăți ale derivaților halogenați este reacția de substituție nucleofilă, care-i recomandă ca intermediari în obținerea a aproape tuturor claselor de compuși organici (tabelul 1.2.2.1.).

Tabelul nr.1.2.2.1. Reacții de substituție nucleofilă ale derivaților halogenați, cu obținere de compuși din alte clase

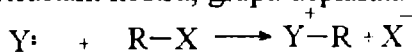
Nr. crt.	Reacția	Prođuși de reacție
1.	$R-X + H-C\equiv C^- \longrightarrow R-C\equiv C-H + X^-$	Alchine
2.	$Ar-CH_2-X + H_2 \xrightarrow{Ni/OH^-} Ar-CH_3 + X^- + H_2O$	Arene cu catenă laterală
3.	$R-X + NO_2^- \longrightarrow R-NO_2 + X^-$	Nitroderivați
4.	$R-X + :NH_3(\text{exces}) \longrightarrow R-NH_2 + HX$ $R-X + (R)_3N: \longrightarrow [(R)_4N]^+ X^-$	Amine Săruri cuaternare de amoniu
5.	$R-X + I^- \longrightarrow R-I + X^- \quad (X = Cl, Br)$	Ioduri
6.	$R-X + OH^- \longrightarrow R-OH + X^-$	Alcooli
7.	$Ar-X + OH^- \xrightarrow[cat. CuSO_4]{300^\circ C, 20 h} Ar-OH + X^-$	Fenoli
8.	$R-X + R'O^- \longrightarrow R-O-R' + X^-$	Eteri
9.	$R-\begin{array}{c} X \\ \\ CH \\ \\ X \end{array} \xrightarrow[-2HX]{2 H_2O} \left[R-\begin{array}{c} OH \\ \\ CH \\ \\ OH \end{array} \right] \xrightarrow{-H_2O} R-CHO$	Aldehide

10.	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \\ \text{---} \text{X} \end{array} \xrightarrow[\cdot 3 \text{HX}]{3 \text{H}_2\text{O}} \left[\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{---} \text{OH} \end{array} \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{COOH}$	Acizi carboxilici
11.	$\text{R}-\text{X} + \text{R}'\text{COO}^- \longrightarrow \text{R}'-\text{COOR} + \text{X}^-$	Esteri
12.	$\text{R}-\text{X} + \text{CN}^- \longrightarrow \text{R}-\text{CN} + \text{X}^-$	Nitrili
13.	$\text{R}-\text{X} + \text{N}_3^- \longrightarrow \text{R}-\text{N}_3 + \text{X}^-$	Azide
	$\text{R}-\text{X} + \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^- \\ \diagdown \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{R} \\ \diagdown \end{array} \text{X}^-$ <p>Ex:</p> $\text{R}-\text{X} + \begin{array}{c} \text{COOR}' \\ \text{HC} \\ \text{COOR}' \end{array} \longrightarrow \text{R}-\text{CH}(\text{COOR}')_2 + \text{X}^-$ <p>ester malonic sodat</p> $\text{R}-\text{X} + \begin{array}{c} \text{R}'-\text{C}-\text{CH}-\text{COOR}'' \\ \parallel \quad \text{---} \\ \text{O} \quad \text{---} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}'-\text{C}-\text{CH}-\text{COOR}'' \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{R} \end{array} + \text{X}^-$ <p>ester acetilacetic sodat</p>	Formare de noi legături C-C
14.		Diester
		β -Cetoester
15.	$\text{R}-\text{X} + \text{HS}^- \longrightarrow \text{R}-\text{SH} + \text{X}^-$	Tioli (mercaptani)
16.	$\text{R}-\text{X} + \text{R}'\text{S}^- \longrightarrow \text{R}-\text{S}-\text{R}' + \text{X}^-$	Tioeteri (sulfuri)
17.	$2\text{R}-\text{X} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{R}-\text{S}-\text{R} + 2\text{X}^-$	Tioeteri
18.	$\text{R}-\text{X} + \text{:P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \longrightarrow [\text{R}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+ \text{X}^-$ trifenil fosfina	Săruri de fosfoniu

Majoritatea covârșitoare a acestor reacții este caracteristică derivaților halogenați cu reactivitate normală în care restul hidrocarbonat este alchil sau cicloalchil: $\text{R}-\text{X}$:  X etc și derivaților cu reactivitate crescută, în care atomul de halogen este legat de un radical alilic sau benzilic ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ etc).

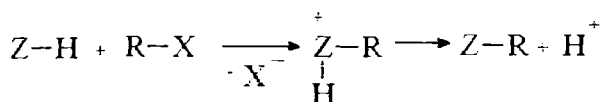
În funcție de natura reactantului nucleofil, se pot întâlni mai multe cazuri de substituție nucleofil(SN) ale derivaților halogenați:

a) Reactant neutru, grupa deplasată neutră:



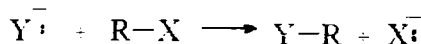
Reactant Substrat

Acesta este cazul reacțiilor de solvoliză:



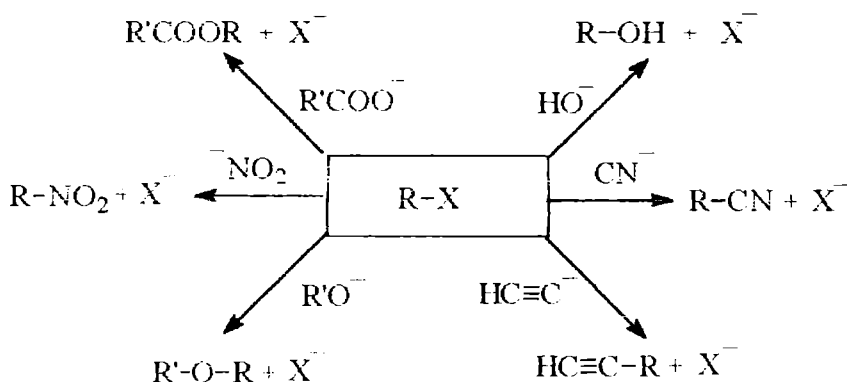
în care: X = halogen, iar Z-H = H₂O, ROH, RCOOH etc

b) Reactant negativ, grupă deplasată neutră (cazurile cele mai des întâlnite):



în care: X⁻ = HO⁻, CN⁻, RO⁻, ⁻NO₂, HC≡C⁻ etc

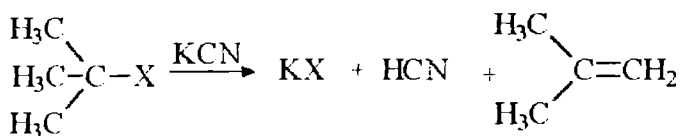
O parte din reacțiile SN ale derivaților halogenați din această categorie se pot schematiza în modul următor:



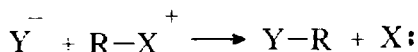
În ceea ce privește reacția: $R-X \xrightarrow{KCN} R-CN + KX$

metoda este limitată de faptul că ionul CN⁻ este o bază tare și poate conduce la olefine ca produși secundari.

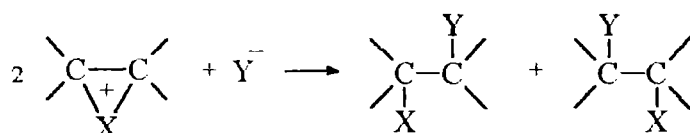
Astfel, dacă halogenurile primare reacționează bine, iar cele secundare au reactivitate medie, halogenurile terțiare dau exclusiv olefine, ca rezultat al dehidrohalogenării:



a) Reactant negativ, grupă deplasată pozitivă:



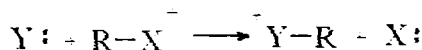
Acesta este cazul ultimei etape a adității electrophile a halogenilor la alchene.



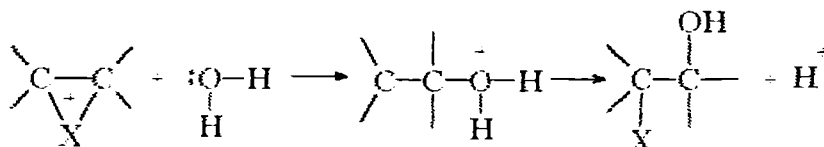
Carbocation neclasic

X = halogen

b) Reactant neutru, grupă deplasată pozitivă:



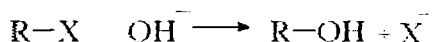
Asemenea cazuri se întâlnesc în ultima etapă a adiecii solvolitice a halogenilor la alchene:



Reacțiile SN ale derivaților halogenați se întâlnesc atât la atomii de carbon sp^3 (compuși saturați), cât și la atomii de carbon sp^2 (sisteme nesaturate și aromatice), acestea din urmă fiind mult mai puțin frecvente datorită reactivității reduse a derivaților halogenați cu halogen legat de resturi vinilice sau de nuclee aromatice.

1.2.2.1.1. Reacții SN la carbon sp^3

Datorită atât frecvenței cât și importanței lor, se va insista asupra reacțiilor din categoria 1.2.2.1.b). Mecanismele acestor reacții au fost studiate în cazul hidrolizei alcaline a derivaților halogenați alifatici.

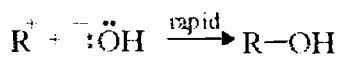
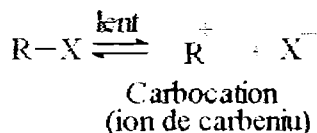


Încă din 1933, a fost recunoscută existența a două tipuri de mecanisme:

- monomolecular (SN1) și
- bimolecular (SN2)

A. Mecanismul SN1

Reacția decurge în trepte, etapa „disocierii” cu formarea carbocationului (ionul de carbeniu) fiind cea mai lentă, și deci, determinantă de viteză.



Cinetica de reacție, indică o ecuație de viteză de ordinul I, viteza de reacție depinzând doar de concentrația substratului:

$$v = k_1 [R-X]$$

Cinetica de ordinul I este influențată de:

- factori interni (structurali) ca: stabilitatea ionului de carbeniu (care variază în ordinea: halogenură terțiară > halogenură secundară > halogenură primară);
- electronegativitatea halogenului X din substrat (cu cât acesta va fi mai puțin

electronegativ se va desprinde mai ușor), ordinea de reactivitate a halogenurilor fiind $RI > RBr > RCl > RF$;

- factori externi: dizolvanții polari solvatează ionul de carboniu mărinând stabilitatea acestuia: o concentrație mică a nucleofilului este favorabilă pentru viteza reacției SN_1 .

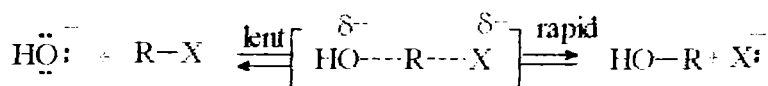
Alte argumente în sprijinul reacției SN_1 sunt:

- reacțiile sunt în general insensibile la efecte de împiedicare sterică (substituenți voluminoși în vecinătatea centrului de reacție);
- decurg frecvent prin transpoziții;
- racemizarea la atomul de carbon asimetric (centrul de reacție).

În concluzie, vor reacționa după SN_1 : halogenurile terțiare, halogenurile benzilice și alilice secundare (având reactivitate crescută) precum și alte halogenuri care pot da ioni de carboniu cel puțin la fel de stabili ca cei formați de halogenurile terțiare.

B. Mecanismul SN_2

Asemenea reacții decurg sincron, într-o singură etapă, prin formarea unei stări de tranziție (S.T.), foarte instabilă și bogată în energie și care nu se poate izola, spre deosebire de intermediarul carbocationic din SN_1 :



Energia de formare a noii legături (O-R) este parțial compensată de energia ruperii vechii legături (R-X), ecuația de viteză indicând o cinetică de ordinul 2.

$$v = k_2 [\text{RX}] [\text{HO}^-]$$

Viteza de reacție va depinde deci atât de concentrația substratului, cât și de cea a reactantului.

Factorii care influențează SN_2 sunt:

- natura substratului: reactivitatea SN_2 a halogenurilor alifatice scade cu creșterea împiedicării sterice, care îngreunează apropierea reactantului nucleofil de centrul de reacție (carbocationul). Astfel, halogenurile primare reacționează rapid, lanțul hidrocarbonat nefiind ramificat; la halogenurile secundare, deși împiedicarea sterică este apreciabilă, reacția are totuși loc cu viteze rezonabile. În cazul halogenurilor terțiare, ca și al celor care au în poziția β față de centrul de reacție substituenți voluminoși, factorul steric devine predominant.

De exemplu, deși halogenura de neopentil $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$ este primară, ea reacționează de 10^5 ori mai lent decât halogenurile de metil.

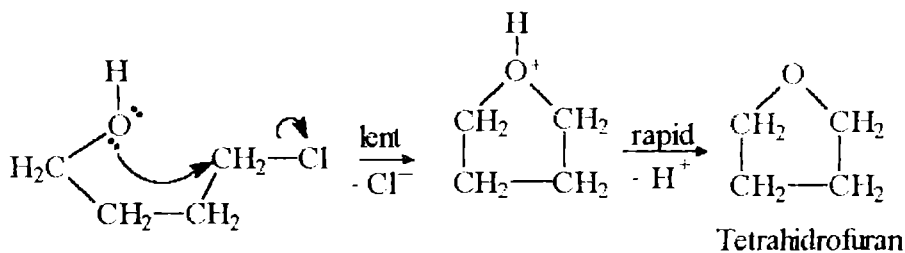
Ordinea reactivității substratelor în SN2 va fi: R = metil > primar > secundar >> terțiar, neopentil.

Halogenurile de alil și benzil primare vor fi mult mai reactive în SN2 decât halogenurile primare cu reactivitate normală;

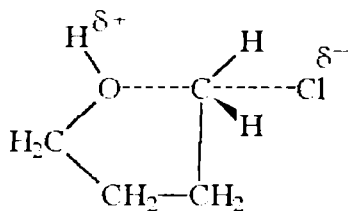
- ordinea reactivității halogenurilor în SN2 va fi inversă față de SN1: R-F > R-Cl > R-Br > R-I
- prezența reactanților puternic nucleofili favorizează reacția SN2 (viteza reacției SN2 cu reactant $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$ este de 10^5 ori mai mare decât pentru reactantul NO_2^- , care este cel mai puțin nucleofil);
- factorul steric influențează de asemenea mecanismul SN2. Astfel, un reactant capabil de a împiedica steric centrul de reacție va încetini mult reacția SN2;
- solvenții foarte polari, cu putere mare de solvatare afectează serios viteza reacției SN2, prin solvatarea reactantului. Astfel, o creștere a polarității solventului încetinește atacul ionului OH^- asupra bromurii de metil. Rezultă că solvenții nepolari favorizează reacțiile SN2 chiar și în cazul unor substraturi pentru care viteza acestei reacții este foarte lentă, ca la derivații neopentilici;
- transpozițiile care sunt un indiciu pentru un mecanism SN1 lipsesc în cazul reacțiilor SN2;
- reacțiile SN2 la atomul de C asimetric au loc cu inversia configurației

SN2 intramoleculare au loc în cazul în care pe aceeași moleculă există atât o grupă nucleofilă, cât și o grupă ușor substituibilă. Acesta este un caz de SN cu participarea unei grupe vecine.

De exemplu, 4-cloro-butanolul suferă în apă o reacție SN2 intramoleculară cu ciclizare:



Viteza reacției este de ordinul I: $v = k [\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}]$, dar reacția seamănă mai mult cu SN2 decât cu SN1 (nu are loc o ionizare propriu zisă, ci mai curând o deplasare a electronilor, ca într-o stare de tranziție):



S.T.

Lungimea catenei joacă un rol esențial în apariția unor asemenea reacții intramoleculare.

C. Dualismul mecanismelor SN1 și SN2

La hidroliza alcalină a bromurilor de alchil se observă o variație semnificativă a constantelor de viteză, ceea ce indică o cinetică diferită, în funcție de gradul de substituție alchilică a centrului reacțional (tabelul 1.2.2..2).

Tabelul nr. 1.2.2.2. Cinetica reacțiilor de hidroliză ale derivaților R-Br

R	CH ₃	CH ₃ —CH ₂	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	(CH ₃) ₃ C
k	1	0,0795	0,0135	47,5
Mecanism	SN2	SN2	SN2 + SN1	SN1

Se observă o scădere drastică a vitezei de reacție prin introducerea primelor două grupe CH₃ la centrul reacțional și o creștere considerabilă la introducerea celei de a treia grupă CH₃.

Aceasta este în concordanță cu existența celor două mecanisme, SN1 și SN2.

Dacă în cazul bromurilor primare (cu SN2) și a celor terțiare (cu SN1) cinetica reacțională este unică, la halogenura secundară (bromura de izopropil) sunt prezente ambele mecanisme. De aceea se poate acționa atât asupra factorilor interni (structurali) cât și a celor externi (solvenți, reactanți etc) pentru a determina predominanța unuia dintre cele două mecanisme. Acești factori au fost descriși mai înainte și utilizarea lor poate influența hotărâtor desfășurarea reacției după mecanismul SN1 sau SN2.

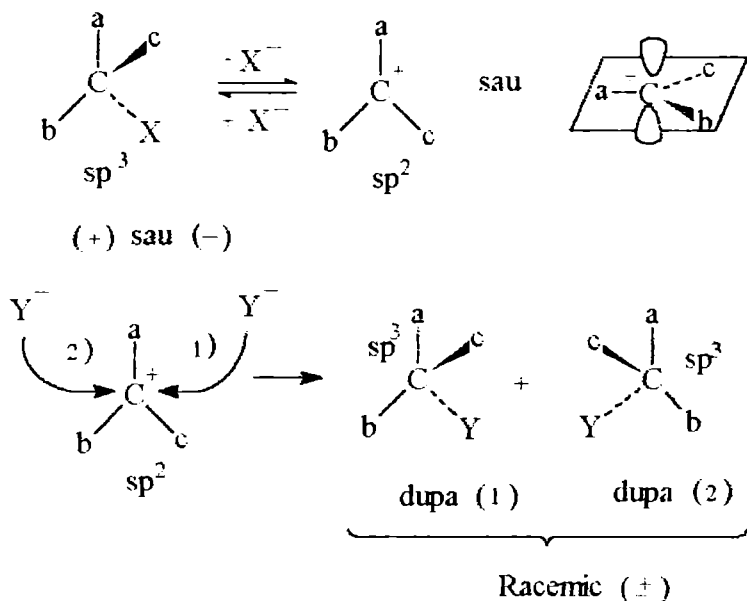
D. Stereochimia reacțiilor SN

Stereochimia unei reacții reflectă geometria stărilor de tranziție și poate anticipa geometria produșilor de reacție, ținând cont de mecanismul reacțional.

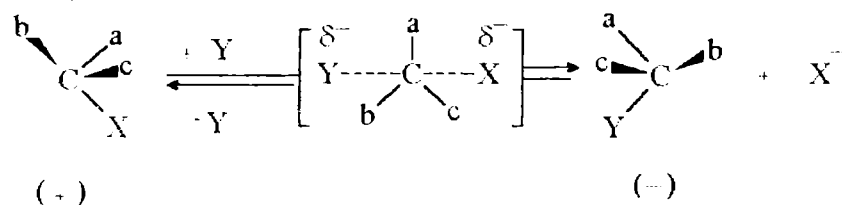
Studiile stereochemice se fac utilizând substraturi chirale, cu atom de carbon asimetric (C_{abcd}).

Considerând cazul unui derivat halogenat de forma generală $C_{abc}X$, s-au observat următoarele:

- toate reacțiile SN1 decurg cu racemizare. Dacă ionul de carbeniu $^+C_{abc}$ hibridizat sp^2 este suficient de stabil, reactantul nucleofil îl poate ataca cu egală probabilitate din ambele direcții ale planului, efectul fiind o racemizare:

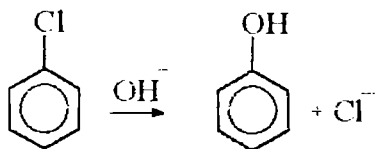


- toate reacțiile SN2 decurg cu inversia configurației la atomul de carbon asimetric (Walden).



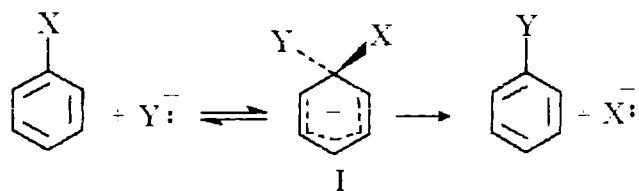
1.2.2.1.2. Reacții SN la carbon sp^2

Substituția aromatică nucleofilă (SAN) este o reacție mai puțin întâlnită la derivații halogați aromatici, datorită reactivității lor scăzute. Un astfel de exemplu este hidroliza alcalină a clorbenzenului:



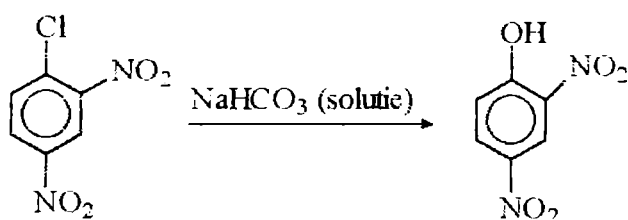
Cum legăturile carbon-halogen din compușii aromatici sunt mai puternice decât în cei alifatici (datorită hibridizării sp^2), SAN decurge mult mai greu decât SN a compușilor halogați alifatici.

Mecanismul SAN indică o reacție bimoleculară, de ordinul II, cu formarea intermediarului I:



Substituția în nucleul aromatic, în orto și para, cu grupe cu puternic efect -I și -E, ușurează desprinderea halogenului, mărind considerabil viteza SAN.

Astfel, dacă hidroliza clorbenzenului are loc cu hidroxid de sodiu în condiții energice (la presiune și temperatură ridicată) 2,4-dinitroclorbenzenul se hidrolizează mult mai ușor:



1.2.2.2. Reacții de substituție nucleofilă la derivații funcționali ai acizilor carboxilici

Principalii derivați ai acizilor carboxilici (esterii, halogenurile acide, anhidridele) suferă o serie de reacții de substituție nucleofilă (tabelul 1.2.2.3), mecanismele acestora depinzând atât de natura substratului cât și de condițiile de reacție (prezența acizilor și bazelor, natura solventilor etc).

Tabelul nr. 1.2.2.3. Reacții de substituție nucleofilă ale derivaților acizilor carboxilici

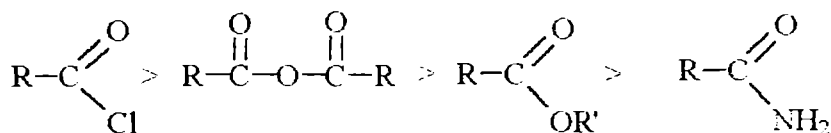
Nr. crt.	Derivați ai acizilor	Reactanți	Produși de reacție
1.	 Halogenuri acide	HOH	 + HCl
		R'OH	 + H ₂ O
		ArOH	 + H ₂ O

		KCN	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{CN} \end{array} + \text{KX}$
		NH ₃	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{HX}$
		R'NH ₂	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NHR}' \end{array} + \text{HX}'$
		$\begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{NH} \\ \text{R}' \end{array}$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{N(R}')_2 \end{array} + \text{HX}$
2.	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OR}' \end{array}$ <p>Esteri</p>	HOH	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Saponificare</p>
		R''OH	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OR}'' \end{array} + \text{R}'\text{OH}$ <p>Transesterificare</p>
		NH ₃	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{R}'\text{OH}$
		R'NH ₂	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NHR}'' \end{array} + \text{R}'\text{OH}$
		(R'') ₂ NH	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{N(R}'')_2 \end{array} + \text{R}'\text{OH}$

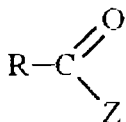
2.		NH_2OH	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH-OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Acizi hidroxamici</p>
		$\text{H}_2\text{N-NH}_2$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH-NH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Hidrazide</p>
3.	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \end{array}$ <p>Anhidride</p>	2HOH	$2\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$
		$\text{R}'\text{OH}$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OR}' \end{array} + \text{RCOOH}$
		ArOH	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OAr} \end{array} + \text{RCOOH}$
		NH_3	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{RCOOH}$
		$\text{R}'\text{NH}_2$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NHR}' \end{array} + \text{RCOOH}$
		$(\text{R}')_2\text{NH}$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{N(R}')_2 \end{array} + \text{RCOOH}$
4	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Amide</p>	HOH	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} + \text{NH}_3$

In mod asemănător cu alte substituții nucleofile, cinetica acestora poate indica mecanisme mono- sau bimoleculare de tip $\text{S}_{\text{N}}1$ sau $\text{S}_{\text{N}}2$.

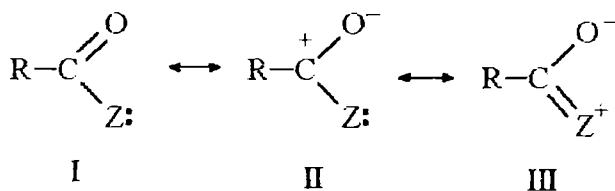
Astfel, toți derivații funcționali ai acizilor pot reacționa cu apa, conducând la acizii din care provin. Există o scară a reactivității acestor derivați față de apă:



Se poate înțelege mai bine reactivitatea relativă a compușilor cu formula generală:



(în care Z = halogen, OCOR, OR', NH₂) considerând structurile lor de rezonanță:



În forma I, perechea de electroni neparticipanți ai lui Z ocupă un orbital p, paralel cu orbitalii p ai legăturii π din grupa carbonil (C=O). Perechea de electroni ai lui Z este delocalizată sub influența grupei carbonil, după cum o arată mezomerul din forma III. Cu cât contribuția acestei forme la descrierea stării reale a moleculei este mai mare, cu atât scade densitatea sarcinii pozitive a atomului de carbon din grupa carbonil, care va deveni mai puțin reactiv față de un atac nucleofil.

De aceea un element mai puțin electronegativ (azotul din amide) va avea tendința mai mare de a ceda electroni în comparație cu un element mai electronegativ ca oxigenul sau clorul.

Atomul de oxigen central dintr-o anhidridă trebuie să împartă electronii săi neparticipanți cu două grupe carbonil vecine; astfel contribuția sa la densitatea electronică a fiecăreia dintre ele va fi mai puțin importantă decât cea a atomului de oxigen dintr-un ester. În consecință, anhidridele vor reacționa cu apa în condiții blânde, conducând la acidul respectiv și fără a forma vreun produs secundar de reacție.

Clorurile acide reacționează și ele bine cu apa, dar dau un mol de HCl.

Esterii și amidele nu reacționează cu apa pentru a conduce la acizii corespunzători decât în prezența unui acid tare sau a unei baze tari (sau în sisteme biologice, în prezența enzimelor).

Pentru a hidroliza esterii (reacție inversă esterificării) se poate utiliza o cantitate catalitică de acid tare, dar pentru hidroliza amidelor este necesar mai mult de un echivalent de

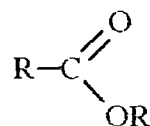
acid, căci în urma hidrolizei se formează amoniac, care neutralizează un mol de acid pentru a forma o sare.

În ambele cazuri (la esteri și amide) nu se pot utiliza cantități catalitice de bază tare, deoarece acidul carboxilic format se combină cu un mol de bază pentru a forma o sare.

Primele studii asupra reacțiilor chimice ale compușilor organici au avut ca subiect măsurarea vitezei de hidroliză a esterilor carboxilici (W.Ostwald, 1883).

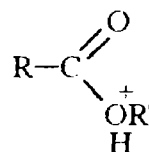
Reacțiile de hidroliză (saponificare) a esterilor de forma generală $R-COOR'$ se pot produce:

- în mediu bazic, în care specia reactivă este molecula neutră:



În aceste condiții mai decurg transesterificările și formarea de amide:

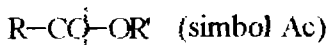
- în mediu acid, specia reactivă fiind intermediarul protonat al esterului:



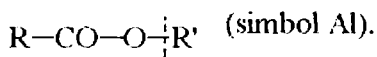
În cataliză acidă au loc și transesterificările.

Există două tipuri de mecanisme posibile pentru reacțiile S_N de saponificare:

- ruperea legăturii acil-oxigen:



- ruperea legăturilor alchil-oxigen:



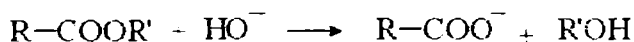
Ambele tipuri de scindări pot avea loc teoretic, atât în cataliză acidă cât și în cataliză bazică, iar din punct de vedere cinetic, fiecare dintre aceste reacții pot fi mono- sau bimoleculare. Rezultă posibilitatea a opt mecanisme generale de reacție, după cum se observă din tabelul 1.2.2..4

Tabelul nr.1.2.2.4. Mecanisme de substituție nucleofilă la saponificarea esterilor

Mecanism	Simbol	Mediu	Simbol	Cinetică	Simbol	Observații
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	Ac	Bazic	AcB	Monomolecular	AcB ₁	N-a fost observat
				Bimolecular	AcB ₂	Frecvent
		Acid	AcA	Monomolecular	AcA ₁	In soluții de acizi foarte concentrați (H ₂ SO ₄)
				Bimolecular	AcA ₂	Frecvent

$\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\overset{ }{\text{R}'}$	Al	Bazic	AIB	Monomolecular	AIB ₁	Numai dacă restul R' poate forma carbocation
				Bimolecular	AIB ₂	Posibil, dar foarte rar întâlnit
		Acid	AlA	Monomolecular	AlA ₁	Numai dacă restul R' poate forma carbocation
				Bimolecular	AlA ₂	N-a fost observat

A. Hidroliza bazică prin mecanism AcB₂



Cinetica este de ordinul 2, reacția fiind bimoleculară:

$$v = k_2 [\text{R}-\text{COOR}'] [\text{HO}^-]$$

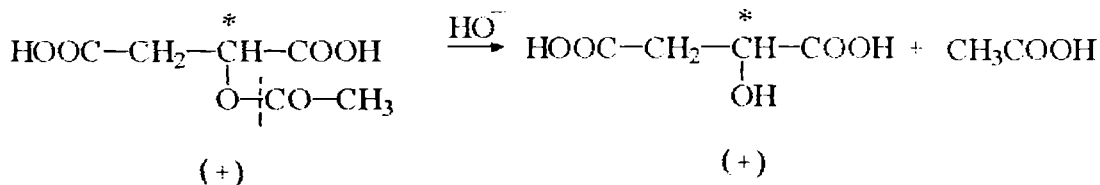
v = viteza de reacție; k_2 = constanta de viteză a reacției bimoleculare

Mecanismul acestei reacții a fost dovedit prin următoarele observații:

- În 1934, M. Polonyi, efectuând hidroliza bazică a acetatului de amil cu apă marcată cu ¹⁸O, a obținut alcool amilic nemarcat. S-a tras concluzia că oxigenul din alcool provine de la ester și nu de la molecula de apă.



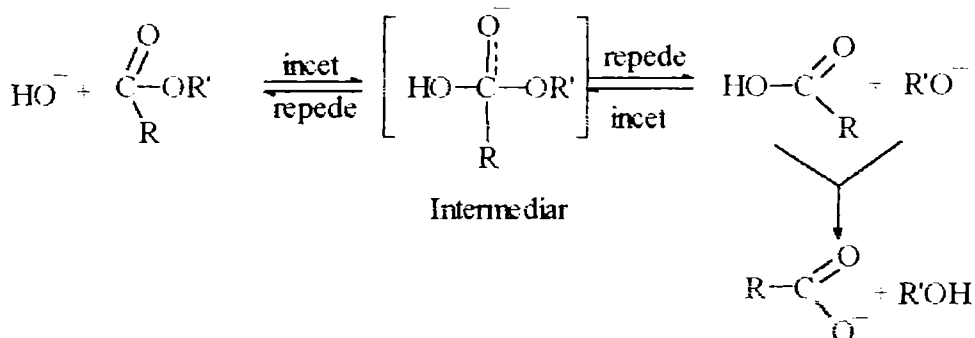
- Acetatul acidului malic optic activ conduce după hidroliza bazică, la un acid malic cu configurația sterică neschimbată:



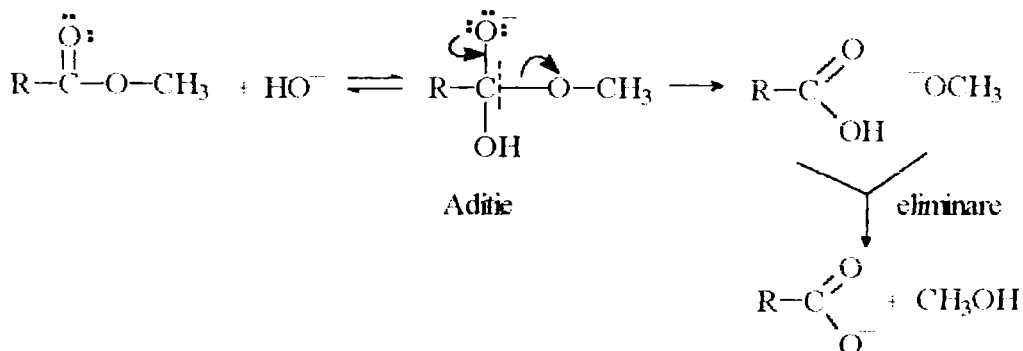
Acest lucru este în concordanță cu mecanismul AcB₂ (dar nu și AcA₂) de rupere a grupei acil din esterul supus hidrolizei, reacția neafectând atomul de carbon asimetric din substrat.

- Dacă esterul hidrolizat are în vecinătatea centrului reacțional substituenți voluminoși, ca în cazul esterilor acidului trimetilacetic: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOR}'$, hidroliza este mult încetinită datorită efectului de împiedicare sterică.

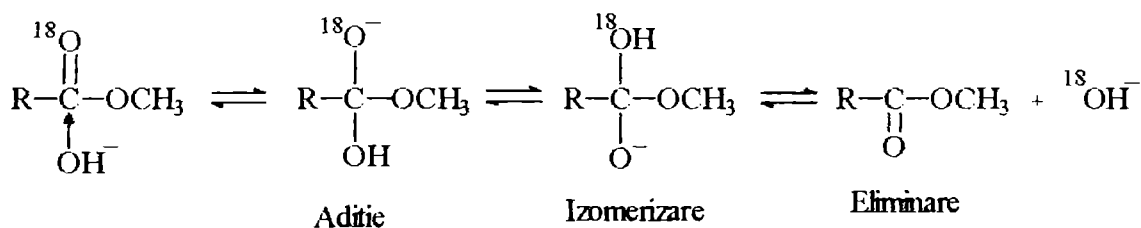
Acest lucru vine în sprijinul mecanismului AcB_2 , (asemănător cu $\text{S}_{\text{N}}2$) care decurge printr-un intermediar (cu viață mai lungă decât a unei stări de tranziție):



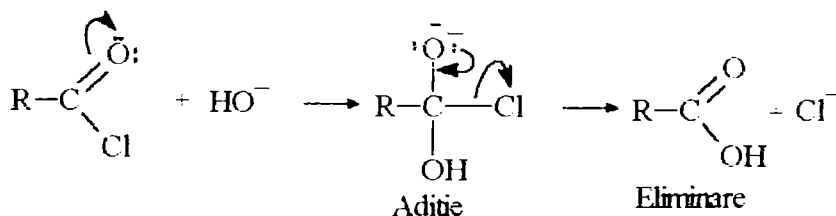
S-a pus totuși întrebarea dacă reacția are loc printr-o substituție nucleofilă directă (concertată) sau este vorba de o reacție de tip adădire-eliminare, ca în cazul reacțiilor de adădire la grupa carbonil:



Pentru a clarifica această problemă, M. Bender a tratat cu o bază esterul marcat cu ^{18}O la grupa carbonil și a stopat reacția de saponificare înainte de a se termina. El a recuperat esterul nehidrolizat și i-a măsurat conținutul în ^{18}O . Dacă saponificarea ar fi fost o simplă reacție de substituție, esterul nereacționat ar fi conținut aceeași concentrație în ^{18}O ca și înainte de reacție. În fapt concentrația în ^{18}O găsită era mai mică decât cea inițială. Explicația elegantă a acestui schimb izotopic poate fi doar mecanismul în două etape: adădire urmată de eliminare:



Acest mecanism de adiție-eliminare explică mai bine decât mecanismul SN2 de substituție directă reacția derivaților acizilor carboxilici ca: clorurile acide, anhidridele, amidele și nitrili:



În hidroliza bazică a unui derivat al acidului, ionul HO⁻ atacă atomul de carbon din grupa carbonil.

B. Mecanismul AcA₂

Încă din 1884, W. Ostwald a studiat reacția de saponificare în soluție apoasă, arătând că viteza de reacție a hidrolizei esterilor variază aproximativ proporțional cu conductibilitatea soluției. În soluțiile acide însă, conductibilitatea se datorează aproape exclusiv ionului H₃O⁺.

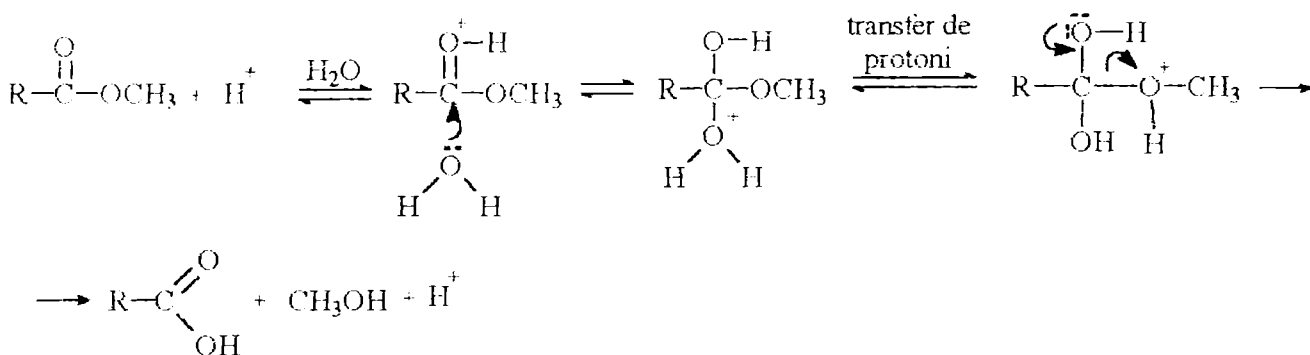
Se poate trage concluzia că viteza de reacție este proporțională cu produsul [H₃O⁺][R-COOR'], deci reacția este de ordinul 2.

Ruperea legăturii acil-oxigen din molecula esterului supus saponificării acide a fost dovedită prin aceeași metodă (utilizarea H₂¹⁸O) ca și în cazul mecanismului AcB₂.

În mediu apos acid, esterificarea acizilor și saponificarea esterilor sunt reversibile, având de fapt același mecanism.

Molecula de apă este cel mai bun nucleofil disponibil și ea atacă un ester foarte lent. Dacă, din contra, esterul este protonat înainte de a fi supus saponificării, hidroliza devine acidă.

Mecanismul hidrolizei acide într-un caz simplu se va prezenta astfel:



C. Mecanismele AlB₁ și AlA₁

Aceste mecanisme corespund de fapt (ca și în cazul esterificărilor AcB₁ și AcA₁) unei substituții nucleofile de tip SN1 la restul alchil (R'), asemănător cu mecanismul hidrolizei SN1 a derivaților halogenați.

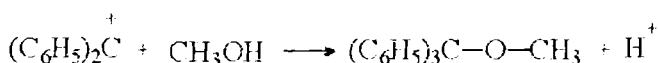
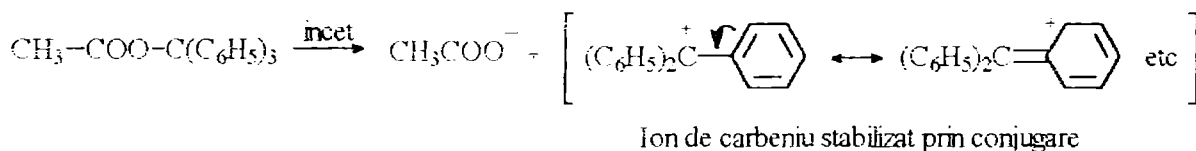
Etapa lentă determinată de viteză este „ionizarea” esterului RCOOR' , cu formarea carbocationului R^+ .

Acest mecanism este prezent în cazul în care din restul de alcool al esterului este posibilă formarea unui ion de carbeniu R^+ suficient de stabil.

Mecanismul monomolecular este demonstrat de faptul că viteza de reacție nu depinde decât de concentrația substratului (esterul) și nu este influențată în soluțiile neutre, slab bazice sau slab acide. Bazele tari favorizează însă mecanismul AcB_2 .

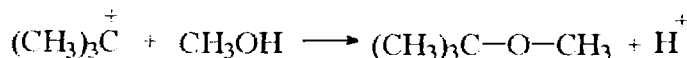
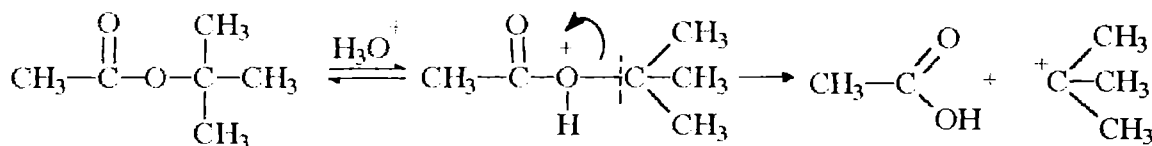
- Un exemplu de mecanism AlB_1 este metanoliza (transesterificarea) acetatului de trifenilmetil în prezența unei baze slabe (metoxid de sodiu sau hidroxid de sodiu diluat).

Viteza reacției nu este dependentă de concentrația metoxidului de sodiu din soluție (G. Hammont, 1950):



Dacă se utilizează însă ca agent alcalin o bază tare (NaOH conc.), mecanismul devine AcB_2 .

- Un exemplu de mecanism AlA_1 este reacția de metanoliză în mediu neutru sau acid a esterilor alcoolilor terțiari ca: acetatul sau benzoatul de tert-butil:

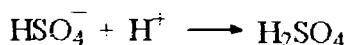
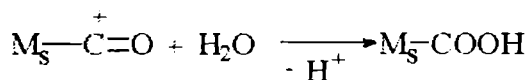
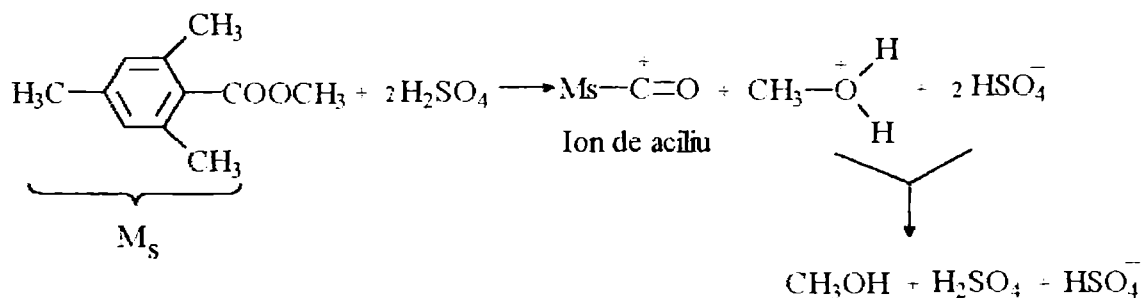


Ion de carbeniu
terțiar, stabil

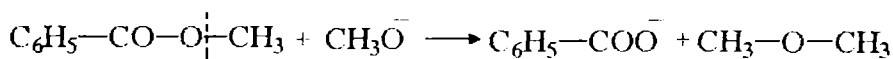
D. Mecanismul AcA_1 are loc doar în soluții de acizi foarte concentrați și se întâlnește atât la esterificări, cât și la saponificări.

De exemplu, acidul 2,4,6-trimetilbenzoic (mesitoic) nu poate fi esterificat, iar esterii săi nu pot fi saponificați în prezența soluțiilor diluate de acizi și baze, datorită efectului de împiedicare sterică a accesului reactanților la substrat. În schimb, dacă esterul metilic al acidului mesitoic este dizolvat mai întâi în acid sulfuric concentrat, după care se diluează soluția cu apă la rece, reacția de saponificare are loc. S-a dovedit că în soluțiile de ester al

acidului mesitoic în H_2SO_4 conc. se formează ioni de acilii (L. P. Hammett, 1937; M.S. Newman, 1941):

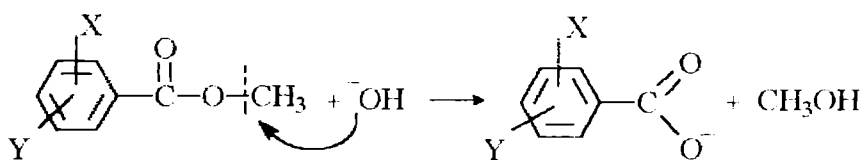


E. Mecanismul $\text{A}_{\text{I}B_2}$ este analog cu $\text{S}_{\text{N}2}$ al derivaților halogenați și apare foarte rar. El a fost observat în 1950 de către J.F. Bunnett la reacția de transesterificare a benzoatului de metil cu metoxid de sodiu, în metanol:



Se poate înțelege acest atac nu asupra atomului de carbon din grupa carbonil, ci la nivelul atomului de carbon din grupa alcoxi, considerând anionul carboxilat ca grupă substituită. Dacă prin această substituție se formează un acid carboxilic suficient de tare, anionul carboxilat devine mai stabil și poate fi substituit în reacție.

Este cazul unor esteri ai acizilor benzoici substituiți în nucleu cu grupe puternic atrăgătoare de electroni, care stabilizează ionul de carboxilat, ușurând desprinderea sa:



X, Y = grupe puternic atrăgătoare de electroni

Dacă atomul de carbon din grupa alcoxi ($\text{O}-\text{R}'$) este asimetric, în urma reacției se obține un alcool cu configurație inversată, ceea ce vine în sprijinul unui mecanism asemănător cu $\text{S}_{\text{N}2}$ de la compușii halogenați.

Sumarizând considerațiile făcute asupra hidrolizei esterilor acizilor carboxilici, se pot trage următoarele concluzii:

- în cazurile simple hidroliza esterilor urmează un mecanism de adădire-eliminare; acest mecanism este practic același în soluție bazică (AcB_2) sau acidă (AcA_2);

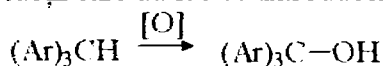
- în ambele cazuri pot interveni mecanisme particulare, în funcție de structura substratului ca și de concentrația catalizatorului, după cum urmează:
- dacă din restul de alcool al esterului este posibilă formarea unui ion de carbeniu suficient de stabil, mecanismul de reacție în solvenți acizi este în general AlA_1 , analog cu mecanismul AlB_1 din soluția bazică;
- în cazul unei hidrolize acide sau bazice reacția poate urma un alt mecanism dacă apropierea unui nucleofil slab ca apa este împiedicată la nivelul grupei carbonil și dacă intermediarul de reacție este defavorabil datorită împiedicării sterice. Este cazul hidrolizei acide a esterului metilic al acidului mesitoic, care necesită un acid foarte puternic, urmând calea mecanismului AcA_1 .

1.3. Reacții de oxidare

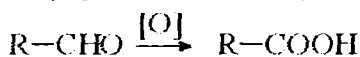
Oxidarea constituie un proces chimic complex prin care substanțele organice se îmbogățesc în oxigen (oxigenare) sau își micșorează procentul de hidrogen. Mai sunt procese de oxidare care au loc și cu ruperea lanțului de atomi de carbon.

Principalele tipuri de reacții de oxidare sunt:

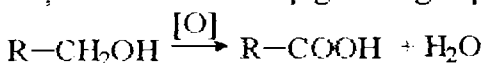
- reacții care au loc cu introducerea oxigenului în moleculă



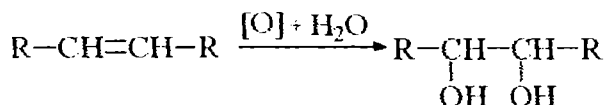
- reacții prin care se mărește conținutul de oxigen al compusului organic



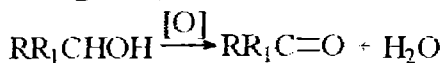
- reacții care au loc cu câștig de oxigen și pierdere simultană de hidrogen



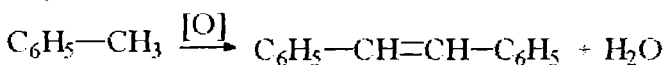
- reacții cu câștig de oxigen și de hidrogen



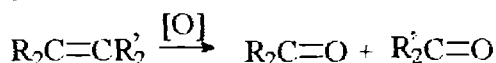
- reacții care au loc cu micșorarea conținutului de hidrogen din moleculă (reacții de dehidrogenare)



- reacții de dehidrogenare care pot fi însoțite de o condensare moleculară



- reacții de oxidare cu scindarea legăturii carbon-carbon din moleculă



Alte reacții se referă la oxidarea grupelor funcționale cu azot (oxidarea grupei amino la aminoacizi, grupele azo, azoxi, nitrozo, nitro) sau cu sulf (grupa tiol la disulfură, sulfonă etc).

Principalele metode de oxidare utilizate în sinteza organică sunt următoarele:

- oxidarea directă cu aer sau oxigen; aceste reacții pot fi efectuate în cataliză heterogenă sau omogenă;
- oxidarea cu compuși anorganici alții decât oxigen; cei mai utilizați oxidanți sunt amestecuri de dicromat de sodiu și acid sulfuric (amestec sulfocromic), permanganat de potasiu în mediu neutru, acid sau bazic, acidul azotic concentrat, peroxidul de hidrogen, ozon, anumiți oxizi sau peroxizi metalici și unele săruri cu oxigen;
- oxidarea cu compuși organici ca de exemplu: hidroperoxizi sau peracizi;
- dehidrogenarea catalitică la temperaturi înalte.

Mersul reacției de oxidare este influențat de o serie de factori ca de exemplu: potențialul agentului oxidant, temperatura mediului de reacție, catalizatori.

Agenții oxidanți folosiți pentru compușii organici sunt substanțe minerale cât și organice care prezintă afinitate pentru electroni (electrofilie). Mulți dintre aceștia sunt selectivi față de diferite grupe funcționale organice. Puterea lor de oxidare este diferită de la acțiune moderată la foarte energetică mergând până la distrugerea substanței.

În funcție de caracterul chimic al oxidantului, ca atare, sau de mediul în care se lucrează, agenții oxidanți se clasifică în: neutri, alcalini sau acizi. În tabelul nr. 1.3.1. sunt trecuți agenții oxidanți folosiți mai des în sinteza organică.

Tabelul nr. 1.3.1. Principalii agenți oxidanți din sinteza organică

Agent oxidant		
Neutru	Alcalin	Acid
O ₂	KMnO ₄ + KOH	H ₂ SO ₄ (oleum)
O ₃	KBrO; NaBrO	HNO ₃ conc.
PbO ₂	H ₂ O ₂ 30% + H ₂ O	H ₂ SO ₅
Ag ₂ O	CuSO ₄	HIO ₄ ; HClO ₄ ; HClO;
HgO		K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ SO ₄
V ₂ O ₅		CrO ₂ Cl ₂
H ₂ O ₂ 30%		CrO ₃
KMnO ₄		KMnO ₄ + H ₂ SO ₄
		PbO ₂ + H ₂ SO ₄
		SeO
		(CH ₃ COO) ₄ Pb
		H ₂ O ₂ (30%) + H ₂ SO ₄

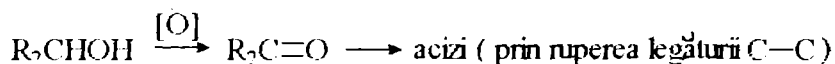
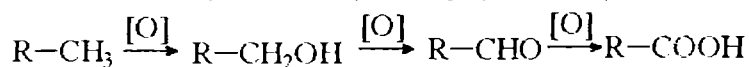
La oxidare mediul de reacție prezintă o importanță deosebită. În majoritatea cazurilor reacțiile decurg în mediu apos. Rareori se folosesc solvenți organici nemiscibili cu apa care

au un rol de mediator al reacției împiedicând oxidarea ulterioară a produsului format. Cei mai folosiți solvenți în reacțiile de oxidare sunt: acidul acetic, apa, alcoolii, acidul sulfuric, eterul etilic, cloroformul, benzenul, piridina, nitrobenzenul etc. Unele reacții de oxidare sunt favorizate de prezența unui catalizator ca de exemplu: săruri de cobalt, vanadiu, metale (platină, paladiu, cupru) precum și o serie de oxizi metalici.

Alți factori care influențează reacția de oxidare sunt: temperatura și presiunea. Puterea agentului de oxidare sporește odată cu creșterea temperaturii.

Procesul de oxidare decurge pe mai multe căi:

- oxidarea incompletă (se obțin compuși cu funcțiuni oxigenate)



- oxidarea completă (se formează oxizii elementelor componente: CO₂, H₂O, SO₂, NO₂ etc);
- oxidarea distructivă (legăturile chimice din substanțe se rup și se formează amestecuri de compuși cu un număr mai mic de atomi de carbon);
- autoxidarea (reacțiile în care intervin direct moleculele de oxigen; de obicei au loc la temperaturi normale formându-se peroxid de hidrogen sau alți peroxizi).

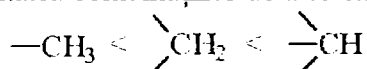
În sinteza organică sunt importante oxidările incomplete și cele distructive. În asemenea cazuri se folosesc anumiți agenți oxidanți și anumite condiții de lucru (solvent, catalizator, temperatură, presiune) determinate de natura produșilor de oxidare ce urmează a fi sintetizați.

În ceea ce privește mecanismul reacțiilor de oxidare se poate spune că acesta depinde simultan de solvent, de agentul de oxidare și de condițiile de lucru.

1.3.1. Reacții de oxidare ale hidrocarburilor

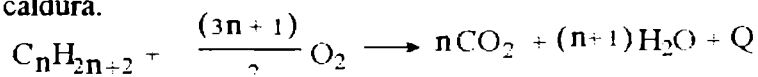
1.3.1.1. Alcani și cicloalcani

În general, oxidarea legăturii C-H din hidrocarburile saturate este dificil de realizat. Capacitatea combinațiilor de a se oxida crește cu nucleofilia substratului în ordinea:



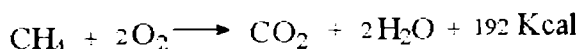
Compușii neramificați cu atomi de carbon saturați sunt cei mai greu de oxidat. Oxidanții obișnuiți ca: permanganatul de potasiu, dicromatul de potasiu nu atacă hidrocarburile liniare la temperatura camerei sau la temperaturi mai ridicate. Reacția de oxidare se declanșează în condiții drastice de lucru, de exemplu amestec sulfocromic la fierbere. Oxidarea alcanilor la temperaturi înalte cu aer sau oxigen conduce la dioxid de

carbon și apă (oxidarea totală sau arderea). Reacția este însoțită de producerea unor cantități importante de căldură.

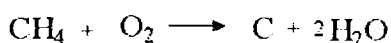
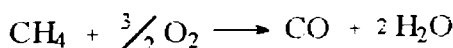


Oxidarea totală a alcanilor stă la baza folosirii acestora drept combustibili gazoși sau lichizi. Cantitatea de căldură eliminată din reacție crește cu masa molară a alcanului supus arderii.

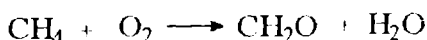
Metanul componenta principală a gazelor naturale, arde foarte ușor (dacă reacția este inițiată de o scânteie sau o flacără).



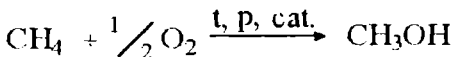
Dacă metanul reacționează cu o cantitate insuficientă de oxigen, atunci se obține monoxidul de carbon sau chiar carbon și apă (negru de fum sau cărbune decolorant).



Oxidarea catalitică a alcanilor cu aer conduce la compuși organici oxigenați. De exemplu, metanul oxidat cu aer la 400-600°, în prezența unor cantități mici de oxid de azot drept catalizator formează aldelidă formică.

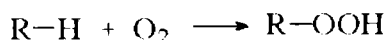


În aceleași condiții dar la 400° și la presiune de 150 atm se obține ca produs principal metanolul.

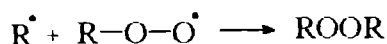
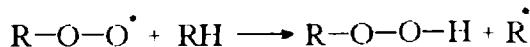
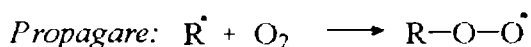
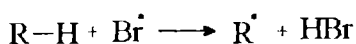
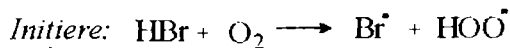


Etanul oxidat cu aer la 280° și 100 atm formează un amestec de CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃CHO și cantități mici de CH₃COOH.

Alcanii la cald, în prezență de oxigen și promotori (acid bromhidric) formează hidroperoxizi. Hidroperoxizii primari și secundari sunt instabili și se transformă în alcooli, aldehide, cetone și chiar acizi, iar cei terțiari sunt mai stabili și pot fi izolați.

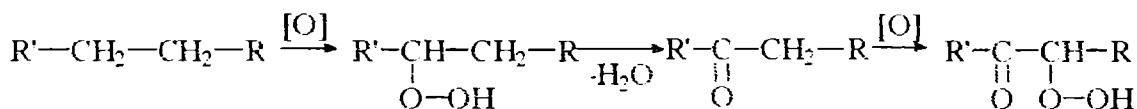


Reacțiile de oxidare cu oxigenul molecular (reacții de autoxidare) decurg printr-un mecanism homolitic înălțuit:

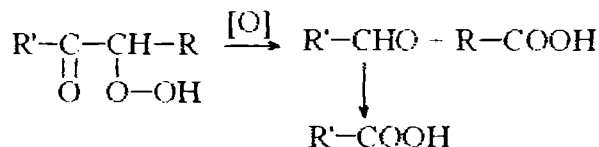


Reacții de dimerizare sau de recombinare
a doi radicali

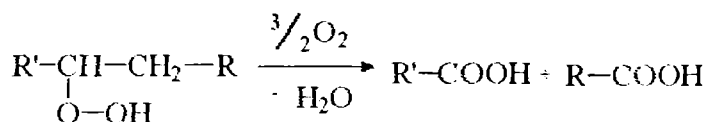
Parafinele în reacția de oxidare cu aerul în prezența sărurilor de mangan drept catalizator la 100-120° formează hidroperoxizi care se transformă în cetone și acestea se oxidează mai departe la cetone hidroperoxidice.



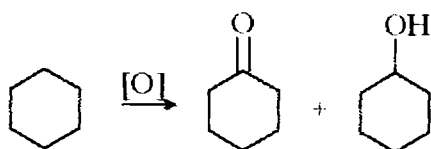
Cetonele hidroperoxidice se descompun în aldehydă și acid. Aldehyda se oxidează în continuare la acid:



La temperaturi mai mari de 100°, în prezența peroxizilor, a sărurilor unor metale grele (săruri de mangan și cobalt) în cantități mici, parafinele superioare (~ C₂₀-C₂₅) se oxidează la acizi grași obținuți prin scindarea moleculei. Intermedieri se formează hidroperoxizi care se transformă în acizi carboxilici:

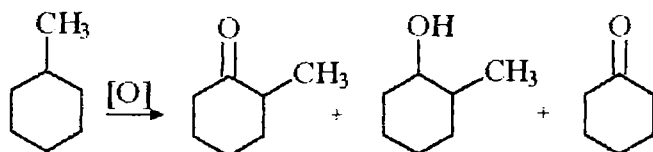


Cicloalcanii se comportă ca și alcanii, dar în anumite cazuri amestecurile obținute sunt mai puțin complexe. Cicloalcanii în fază lichidă se oxidează cu aer la temperatura de 100° și presiune de 5-6 atm în prezența sărurilor metalelor tranziționale solubile în hidrocarburi (săruri de cobalt sau mangan). Ciclohexanul în aceste condiții se transformă în ciclohexanonă și ciclohexanol.

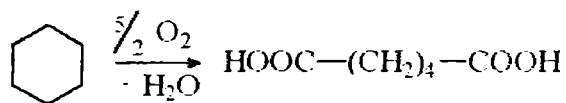


Intermedieri în această reacție se formează hidroperoxizi.

Metilciclohexanul oxidat cu acetat de cromil (CH₃CO₂)₂CrO₂ sau clorură de cromil CrO₂Cl₂ formează un amestec de 2-metilciclohexanonă, 2-metilciclohexanol și ciclohexanonă



În reacția de oxidare cu aer, în prezența sărurilor de mangan, la temperatură de 100-120°, cicloparafinele formează prin scindarea catenei, acizi dicarboxilici. De exemplu, ciclohexanul se transformă în acid adipic.

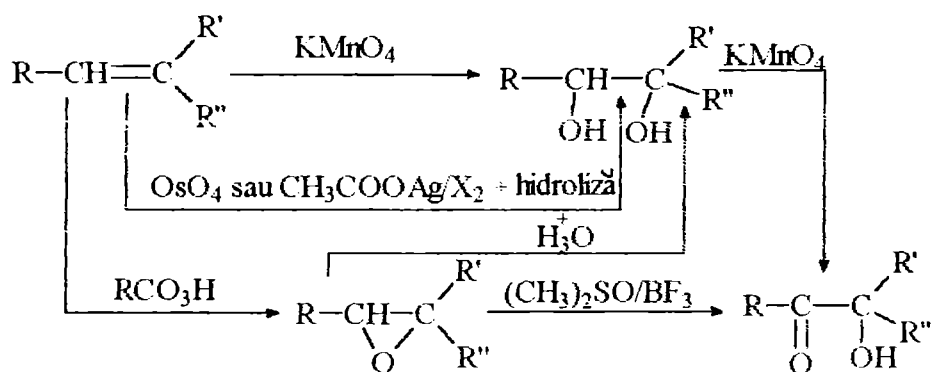


1.3.1.2. Alchene

Oxidarea dublelor legături poate avea loc cu sau fără scindarea scheletului de atomi de carbon.

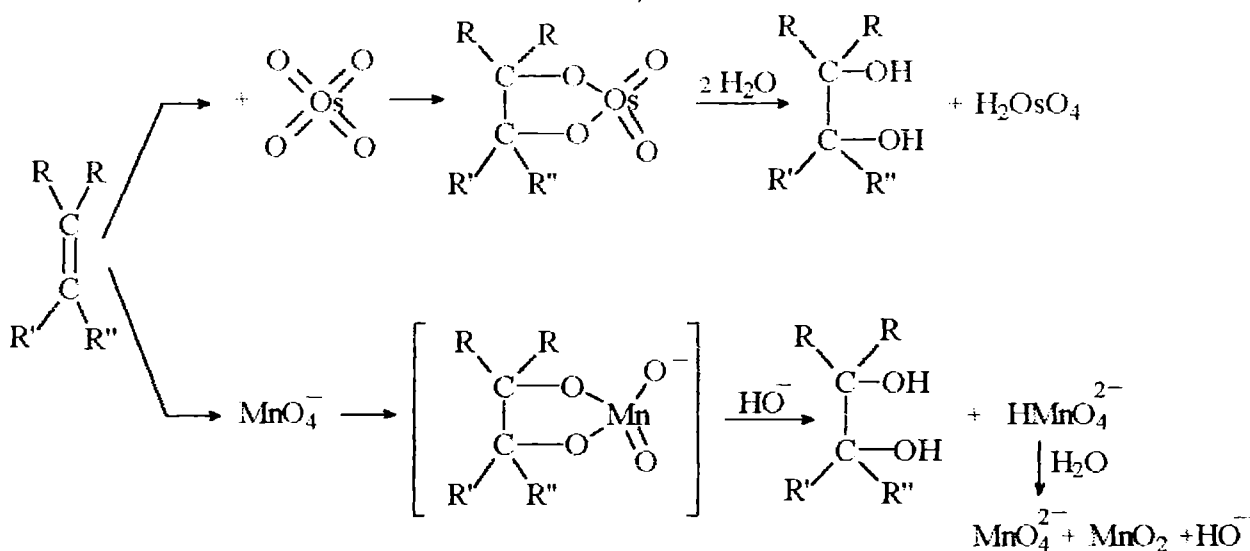
1.3.1.2.1. Oxidarea fără scindarea moleculei

Reacțiile care au loc fără ruperea legăturii C=C constau în formarea 1,2-glicolilor, a epoxizilor și a α -hidroxicetonelor conform schemei nr.1.3.1.



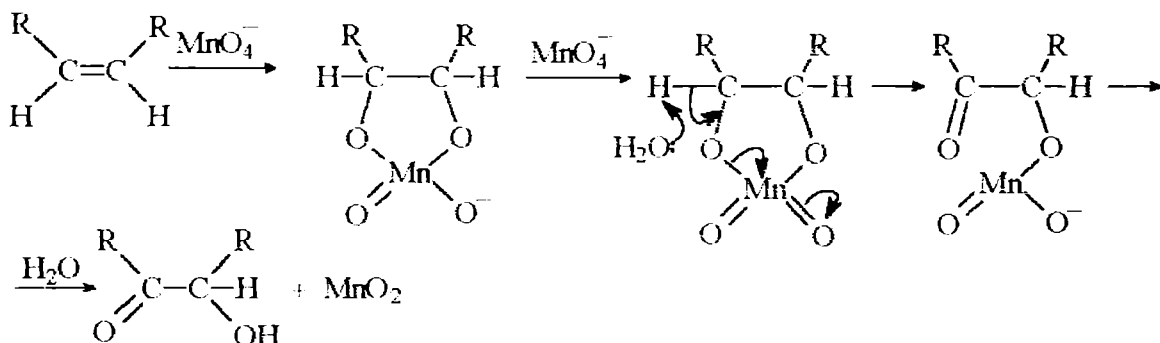
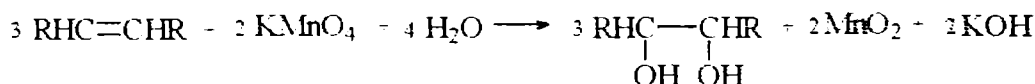
La oxidarea alchenelor cu permanganat de potasiu (mediu neutru sau slab alcalin) sau cu tetraoxid de osmiu se obțin cis-dioli. Soluția apoasă de permanganat de potasiu ($\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ – reactiv Baeyer) de culoare violetă se decolorează la tratarea cu o alchenă și se depune dioxid de mangan brun (metodă analitică pentru punerea în evidență a dublei legături).

Mecanismul acestei reacții decurge prin intermediul diesterilor (izolabili numai în cazul tratării alchenelor cu tetraoxid de osmiu).

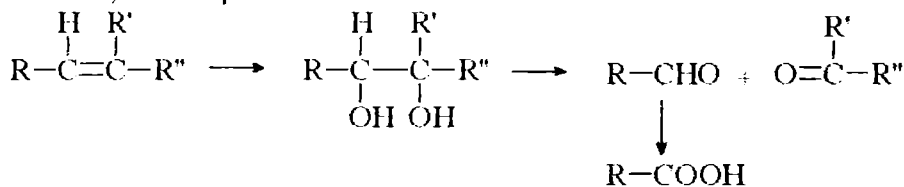


Mecanismul este dovedit prin izolarea esterului acidului osmic sub forma unui complex cu piridină. Datorită faptului ca tetraoxidul de osmiu este scump și toxic se folosește uneori doar în cantități mici în prezență de apă oxigenată capabil de a reoxida osmiul din starea de valență inferioară la OsO_4 . Reacția decurge cantitativ și foarte specific pentru *cis*-hidroxilări de partea cea mai puțin împiedicată a alchenei.

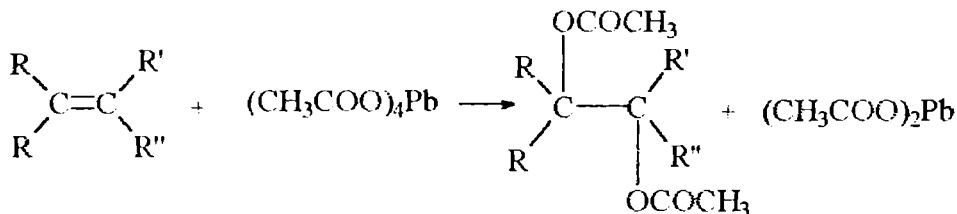
Alchenele sunt foarte ușor atacate de permanganatul de potasiu fiind posibilă și formarea α -hidroxicetonelor în condiții de pH neutru sau slab bazic.



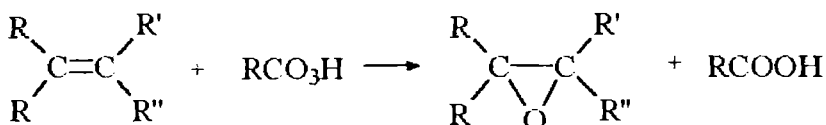
Dacă nu se controlează cu grijă condițiile de reacție, permanganatul de potasiu reacționează mai departe cu diolul format inițial scindând legătura carbon-carbon obținându-se astfel aldehyde, cetone și acizi.



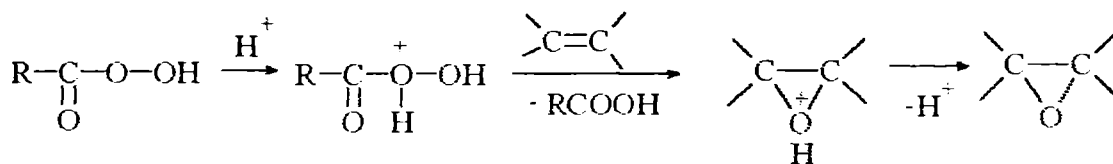
Tetracetatul de plumb acționează asupra unei alchene cu formarea diacetatului α -glicolului cu randament mic (20%) (se obține izomerul *cis* cât și *trans*).



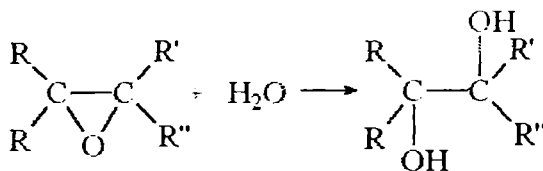
Peroxizii organici (acidul perbenzoic, peracetic, performic, meta-clorperbenzoic, para-nitroperbenzoic, perftalic) reacționează cu alchenele formând epoxizi.



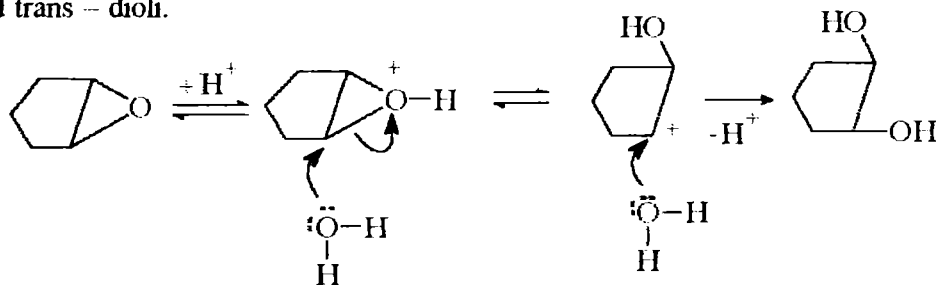
Reacția este catalizată de acizi și decurge prin următorul mecanism:



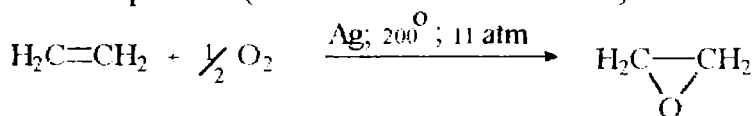
Transferul oxigenului de la peracid la alchenă poate fi formulat ca un atac nucleofil al alchenei asupra oxigenului peracidului. La un timp de reacție mai lung și la o temperatură mai înaltă se produce hidroliza epoxidului cu formarea unui diol.



Această reacție constituie una din cele mai bune metode de obținere a diolilor din alchene. Reactivul cel mai avantajos este acidul performic. Din alchene ciclice se obțin trans-dioli, spre deosebire de cei obținuți prin oxidarea cu permanganat de potasiu când se obțin izomeri cis. Epoxizii obținuți din alchene ciclice, reacționează cu apa în cataliză acidă formând trans - dioli.



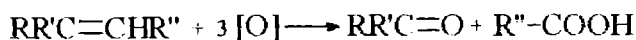
În industrie oxidarea blândă a etenei cu oxigen în prezență de argint fin divizat, la 200° conduce la epoxietan (etilenoxid sau oxid de etilenă).



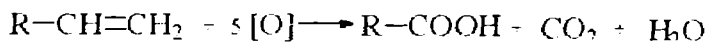
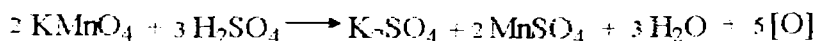
În mod similar, prin oxidarea propenei se obține epoxipropan (oxid de propilenă) utilizat pentru obținerea spumelor poliuretane.

1.3.1.2.2. Oxidarea cu scindarea moleculei

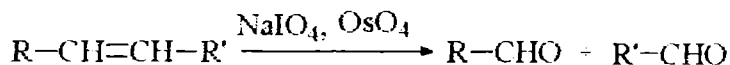
La oxidarea alchenelor la cald, cu amestec sulfocromic, permanganat de potasiu sau anhidridă cromică în mediu acid (H_2SO_4) are loc ruperea dublei legături cu formare de acizi sau cetone în funcție de substituenții din moleculă (oxidare degradativă).



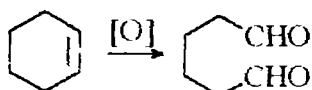
În cazul unei alchene cu legătură dublă marginală se formează alături de compuși organici, dioxidul de carbon și apa.



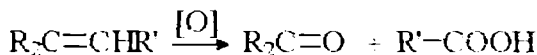
La tratarea alchenei cu periodat de sodiu în prezență de tetraoxid de osmiu se constată formarea unui glicol intermediar care suferă o scindare cu obținere de aldehide.



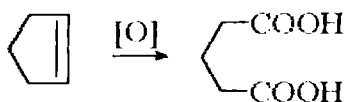
Din ciclohexenă, se poate obține pe această cale aldehida adipică.



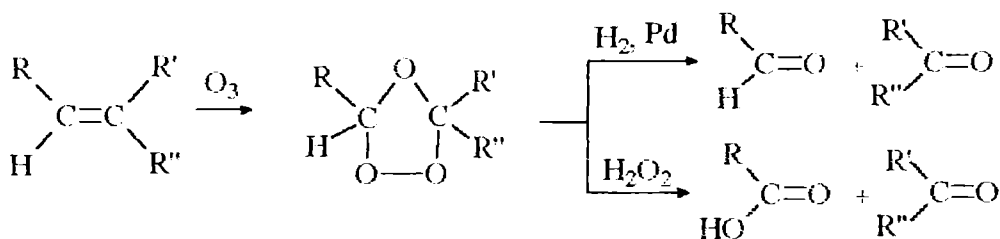
În cazul în care alchena este tratată cu periodat de sodiu și permanganat de potasiu, grupele $=\text{CH}-\text{R}$ sunt transformate în acidul carboxilic respectiv.



De exemplu, ciclopentena, în condițiile indicate mai sus se transformă în acid glutaric.

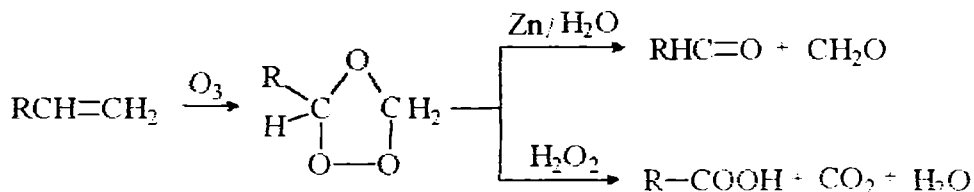


Un reactiv caracteristic alchenelor mult utilizat pentru degradări oxidative este ozonul.

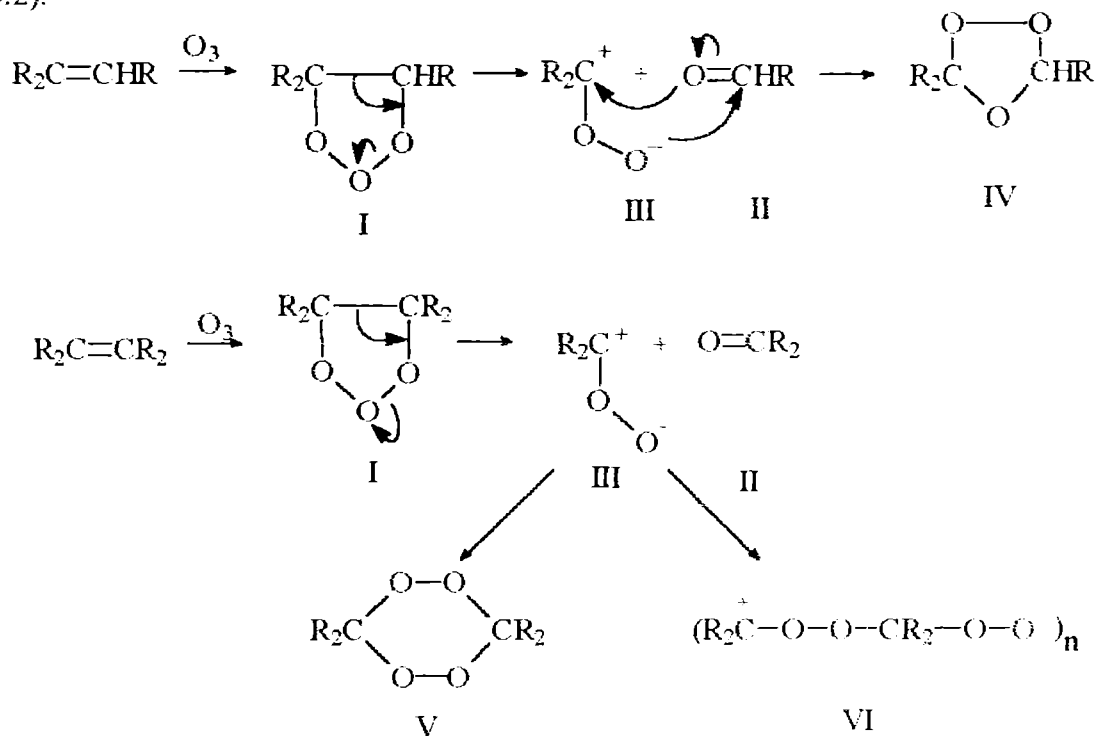


La tratarea alchenelor cu ozon în dizolvanți inerti (tetraclorură de carbon, acetat de etil) se formează ozonide, substanțe lichide uleioase sau solide amorphe, dar acestea nu se izolează de obicei din mediul de reacție datorită caracterului lor exploziv. La descompunerea reductivă a ozonidelor (hidrogen în prezență de catalizatori, zinc în acid acetic, bisulfid de sodiu, agenți cu afinitate pentru oxigen ca dimetilsulfură și trifenilfosfină etc) se formează cetone și aldehide ceea ce dovedește prezența unor unități structurale $\text{R}_2\text{C}=\text{}$, respectiv $\text{R}-\text{CH}=\text{}$ la legătura dublă. Descompunerea oxidativă se face de obicei prin simpla hidroliză, dar pentru siguranță se adaugă apă oxigenată.

În cazul oxidării alchenei ce conține unitatea structurală $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ la legătura dublă în funcție de condițiile de descompunere a ozonidei se obțin următorii produși:

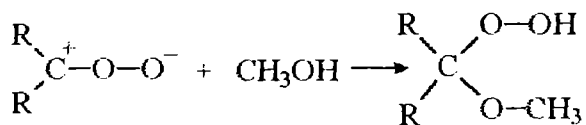


Mecanismul ozonizării alchenelor este complex. Inițial se formează ozonida primară I care prin descompunere termică se transformă într-un compus carbonilic II și într-un intermediar nestabil III cu structura unui amfion. Acest amfion reacționează cu compusul II dacă este o aldehidă formând ozonida IV, iar dacă este o cetonă (mai puțin reactivă decât aldehida) se obține un peroxid dimer ciclic (V) sau un peroxid polimer (VI) (conform schemei nr. 1.3.2).

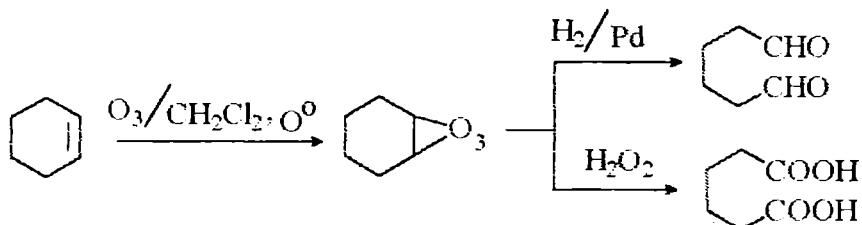


Schema nr. 1.3.2

În dizolvanți protici (apă, alcooli, acizi carboxilici) amfionul III reacționează cu solventul (de exemplu, metanolul) formând hidroperoxiți relativ stabili, izolabili.

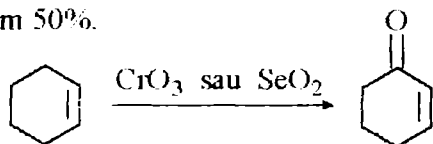


În concluzie, dacă fiecare atom de carbon din dubla legătură a alchenelor este substituit cu câte doi atomi de carbon, după descompunerea ozonidei se formează două cetone. Dacă la fiecare atom de carbon se găsește câte un atom de hidrogen, descompunerea reductivă a ozonidei va duce la formarea de aldehide, iar cea oxidativă va conduce la acizi carboxilici. De exemplu, ozonida ciclohexenei se va transforma în adipaldehidă sau acid adipic în funcție de tipul de descompunere folosit, reductiv respectiv oxidativ.

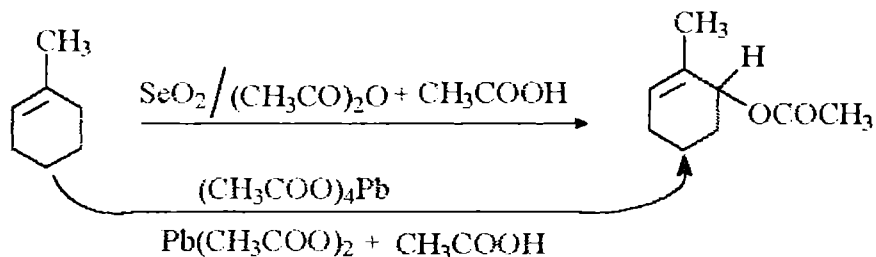


1.3.1.2.3. Oxidarea alchenelor în poziția alilică

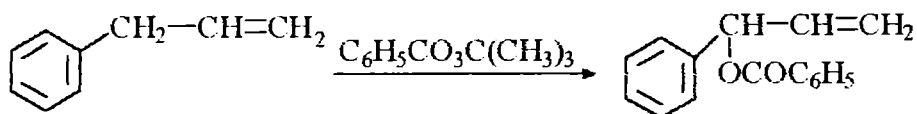
O legătură etilenică favorizează oxidarea atomilor de carbon saturați aflați de o parte și de alta a sa deci în poziția alilică. Unii oxidanți nu atacă legătura etilenică ci oxidează atomii de carbon din poziția α (oxidarea alilică). De exemplu, ciclohexena oxidată cu anhidridă cromică sau dioxid de seleniu formează ciclohexen-3-onă cu randament de maximum 50%.



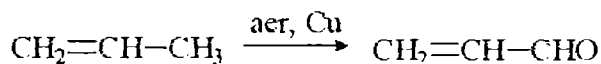
Agenții oxidanți cei mai utilizați pentru oxidarea alilică sunt: CrO_3 , H_2CrO_4 , SeO_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$. La oxidarea 1-metilciclohexenei cu dioxid de seleniu se formează 2-metil-2-ciclohexenonă. Oxidarea se poate opri la stadiul de alcool, fie prin tratarea 1-metilciclohexenei cu acetat de plumb, fie cu dioxid de seleniu în mediu de anhidridă acetică și acid acetic.



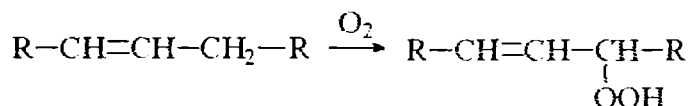
Un rezultat similar se poate obține utilizând drept agent oxidant perbenzoatul de terț-butil în prezența unor cantități mici de săruri de cupru sau cobalt.



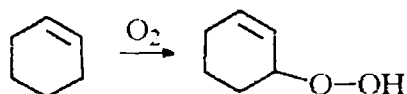
Industrial se utilizează oxidarea alilică la obținerea acroleinei din propilenă. Acroleina se oxidează la aer în prezență de cupru drept catalizator.



În general alchenele reacționează cu oxigen molecular la temperaturi obișnuite în poziția alilică mult mai ușor decât alcanii, formând hidroperoxizi (reacția de autoxidare).



Ciclohexena la autoxidare formează hidroperoxid de ciclohexenă.



Hidroperoxizii sunt suficienți de stabili pentru a putea fi izolați în stare pură.

Cercetările cinetice au arătat că cele mai multe autoxidări sunt reacții înlănțuite autocatalizate (accelerate prin propriul lor produs de reacție). Multe reacții de autoxidare sunt accelerate de lumina vizibilă sau ultravioletă. În o serie de reacții de autoxidare, alchena în contact cu oxigenul reacționează numai după un anumit interval de timp, numit perioadă de inducție. Această perioadă poate fi suprimată și reacțiile de autoxidare pot fi mult accelerate prin adăugarea unui peroxid (promotor ca de exemplu, peroxidul de benzoil).

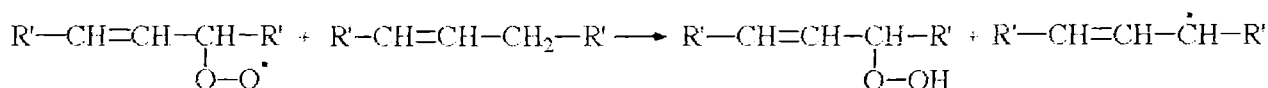
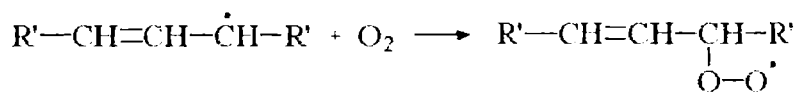
Autoxidarea alchenelor în poziția alilică are loc printr-un mecanism homolitic înlănțuit.

Etaple autoxidării în prezența unui promotor sunt următoarele:

Inițiere

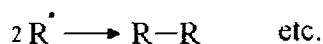


Propagare



Intrerupere

Reacții de dimerizare: (R^\cdot ; radical alil sau hidroperoxid)

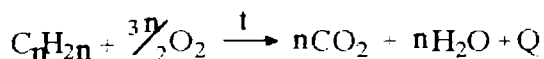


Reacțiile de propagare pot fi întrerupte și de inhibitori (hidrochinonă sau alchilfenoli).

La autoxidarea alchenelor însuși hidroperoxidul format poate avea rolul atribuit promotorului (peroxidului de benzoil) ceea ce explică natura autocatalitică a reacției.

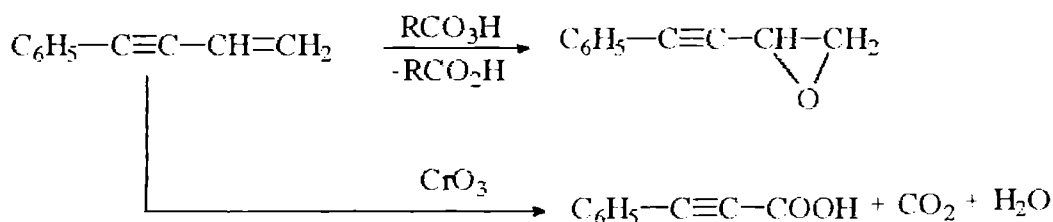
Descompunerea termică a unei mici cantități de hidropoxid format în reacția de autoxidare dă naștere la radicali liberi necesari inițierii de lanțuri de reacție.

În fază gazoasă, în prezență de oxigen are loc arderea alchenelor, asemănătoare cu a alcanilor, cu formare de dioxid de carbon, apă. Reacția are loc cu degajare de căldură.

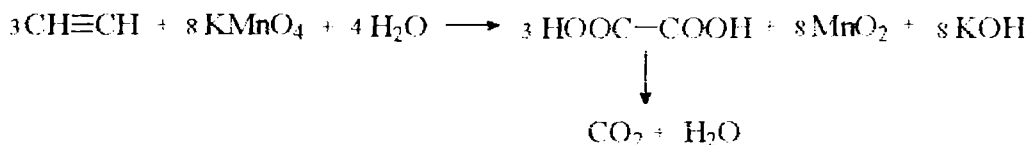


1.3.1.3. Alchine

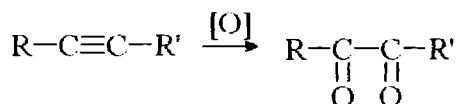
Tripla legătură se oxidează foarte greu comparativ cu dubla legătură. De exemplu, la tratarea unui compus ce conține în structura sa atât o dublă cât și o triplă legătură sub acțiunea unui oxidant se produc modificări numai la legătura dublă.



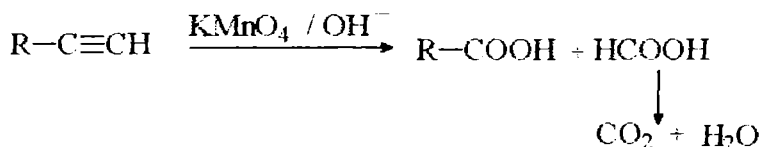
În prezență de permanganat de potasiu în mediu neutru, acetilena formează acid oxalic, dar în condiții prelungite de oxidare se obțin în final dioxid de carbon și apă.



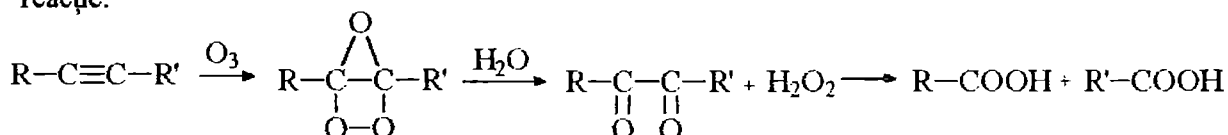
În aceleași condiții alchinele $R-C\equiv C-R'$ se transformă în α -dicetone.

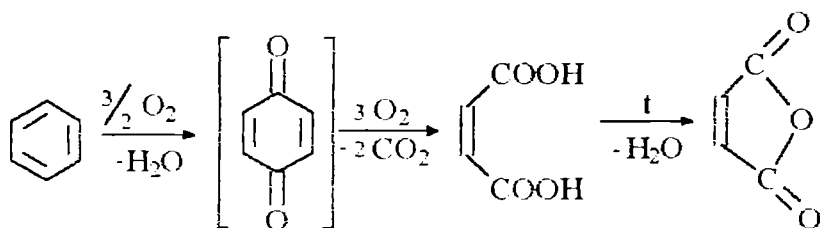


La oxidarea alchinelor cu permanganat de potasiu în mediu bazic are loc o oxidare distructivă.



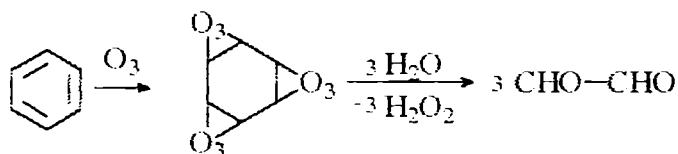
Acetilena și omologii săi la oxidarea cu ozon formează ozonide ce se descompun cu apă, obținându-se dicetone. Acestea sunt oxidate la acizi datorită apei oxigenate formate în reacție.





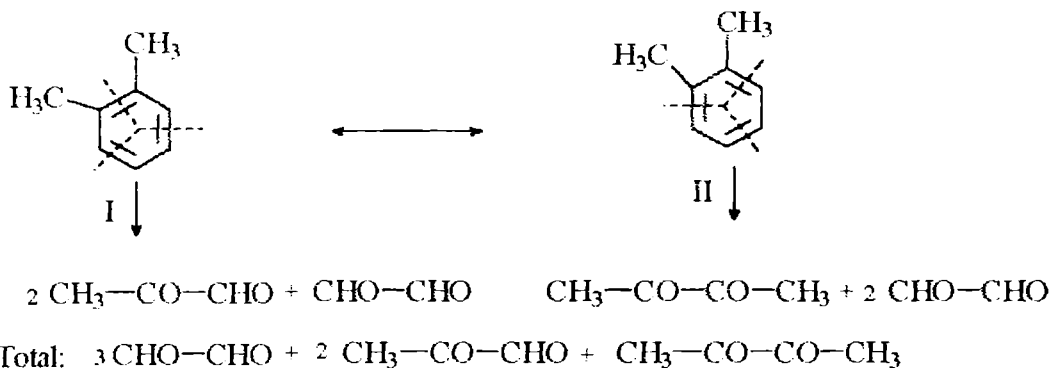
Intermediar se formează probabil chinona care în condițiile de reacție se oxidează mai departe. Reacția are loc după un mecanism radicalic complex. Această reacție pune în evidență stabilitatea ridicată a nucleului aromatic la oxidare.

La oxidarea cu ozon, benzenul formează o triozonidă care prin descompunere reductivă conduce la glioxal.



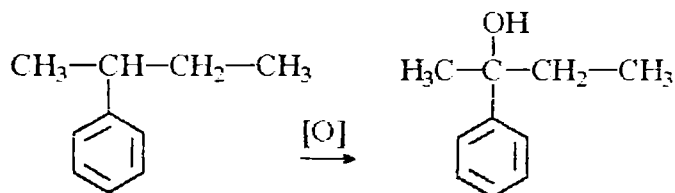
Adiția ozonului la nucleul benzenic s-a utilizat ca metodă pentru demonstrarea pe cale chimică a echivalenței legăturilor din ciclu.

Orto-xilenul la tratare cu ozon formează glioxal, metilglioxal și diacetil în raport molar de 3 : 2: 1 deci ca și cum ar fi un amestec în părți egale de molecule de arenă cu cele două structuri Kékulé I și II mai corect ca și cum cele șase legături C-C din nucleul benzenic ar reacționa la fel de ușor cu oxidantul (legăturile C-C din nucleul benzenic sunt echivalente).

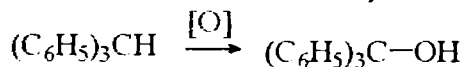


Reacții de oxidare și autoxidare se întâlnesc la alchilbenzeni. Omologii benzenului conduc prin oxidare la acidul benzoic, ceea ce demonstrează stabilitatea mai mare a nucleului aromatic comparativ cu catena laterală. Catena alchil grefată pe nucleul benzenic poate fi oxidată cu agenți oxidanți ionici sau cu oxigen molecular. Agentul oxidant atacă atomii de hidrogen din poziția benzilică. În cazul când, în această poziție nu există hidrogen, oxidarea nu are loc.

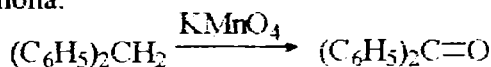
La oxidarea 2-fenilbutanului cu permanganat de potasiu la 60° este atacat numai hidrogenul din poziția benzoică obținându-se alcoolul corespunzător cu un randament de 80%.



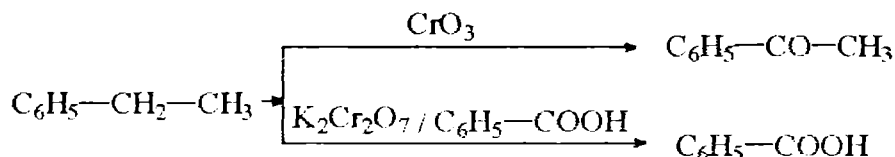
Trifenilmetanul se oxidează ușor la trifenilcarbinol.



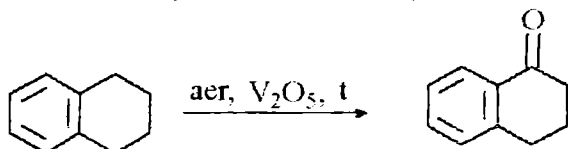
Difenilmetanul oxidat cu permanganat de potasiu sau alți oxidanți formează benzofenonă.



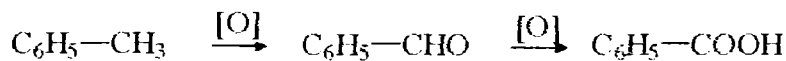
Etilbenzenul sub acțiunea anhidridei cromice se transformă în acetofenonă, dar în condiții mai energice cu permanganat de potasiu sau dicromat de potasiu și acid sulfuric, la cald, se oxidează la acid benzoic (prin degradarea catenei laterale).



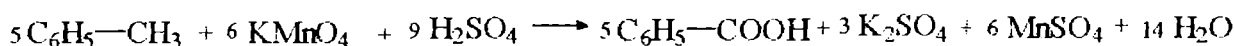
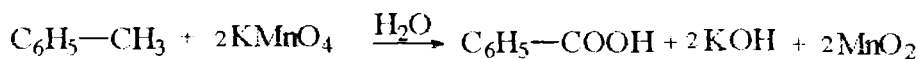
La oxidarea etilbenzenului cu aer la 100° în prezență de săruri de cobalt sau mangan se obține acetofenona (metoda industrială). În mod similar se oxidează tetralina la α -tetralonă.



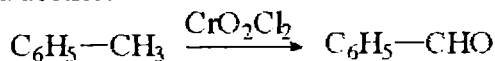
Metoda oxidării catalitice cu aer (catalizator V_2O_5) dă rezultate mai puțin bune în cazul metilbenzenilor. În acest caz se formează aldehide, dar care se oxidează ușor la acizii corespunzători. De exemplu, toluenul se oxidează la acidul benzoic.



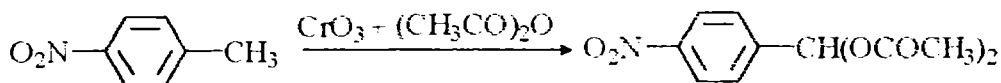
În prezență de permanganat de potasiu în mediu apos sau acid, toluenul se oxidează la acidul benzoic.



În cazul metilbenzenilor, oxidarea se poate opri la etapa de aldehydă dacă se utilizează drept agent oxidant clorura de cromil (reacția Étard) sau un amestec de anhidridă cromică și anhidridă acetică.

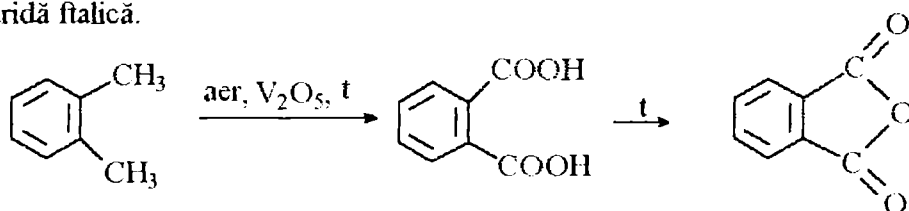


În cazul utilizării amestecului de acid cromic în mediu de anhidridă cromică, grupa aldehydică formată este blocată sub formă de diacetat ca de exemplu în cazul oxidării p-nitrotoluenului.

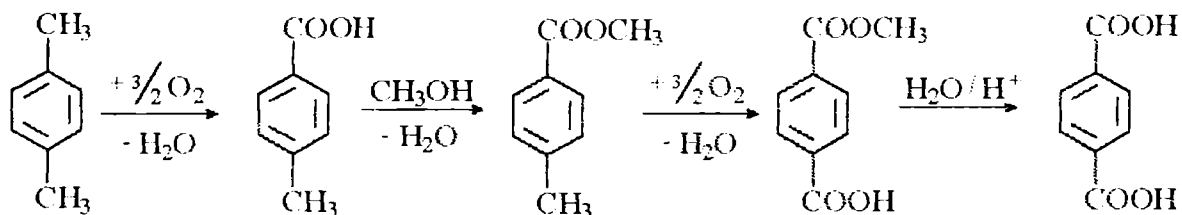


Grupa aldehydică rezultată este mai susceptibilă la oxidare decât metilul. Din această cauză aldehidele rezultate prin oxidare sunt îndepărtate continuu din amestec prin transformarea lor în condițiile de reacție în diacetatul corespunzător.

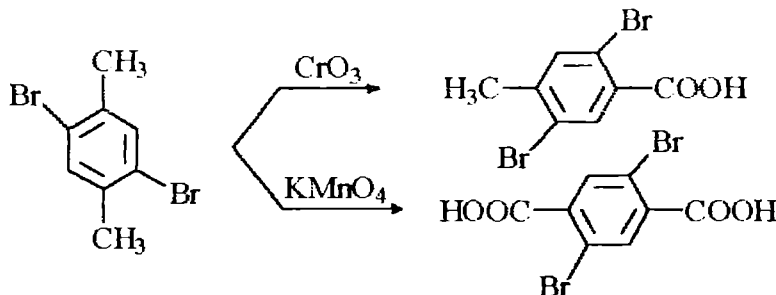
Metoda oxidării catalitice cu aer se utilizează industrial pentru sinteza acizilor ftalici din xilenii corespunzători. De exemplu, orto-xilenul oxidat cu aer în prezență de catalizator - V_2O_5 - la $400-480^\circ$ formează acidul ftalic ce în condițiile de reacție se transformă în anhidridă ftalică.



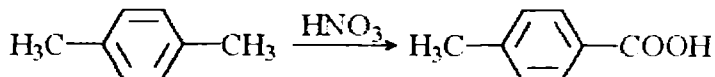
p-Xilenul se oxidează cu aer la acidul tereftalic.



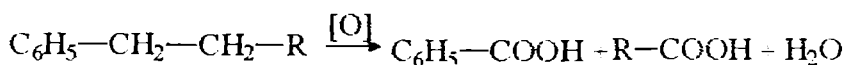
Inițial se obține acidul p-toluic, care se esterifică pentru a ușura oxidarea în a doua etapă. În funcție de oxidant se poate realiza o oxidare parțială. De exemplu, 1,4-dimetil-2,5-dibrombenzenul tratat cu anhidridă cromică sau permanganat de potasiu determină oxidarea unei singure grupe metil respectiv a ambelor la acizii corespunzători.



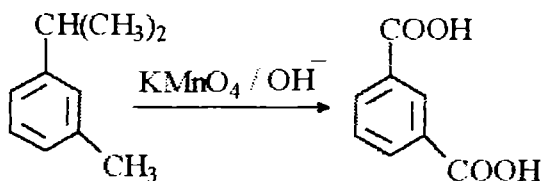
În cazul compușilor polimetilați se reușește oxidarea unei singure grupe metil cu acidul azotic diluat.



Catenele saturate ramificate, neramificate sau nesaturate ale hidrocarburilor aromatice în urma oxidării cu acid cronic, dicromat de potasiu și acid sulfuric, permanganat de potasiu în soluție alcalină, se scindează formând grupa carboxil legată direct de nucleul aromatic.

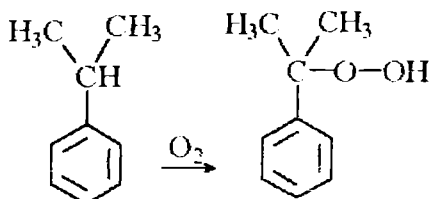


De exemplu, meta-izopropilmetilbenzenul oxidat cu permanganat de potasiu în mediu alcalin se transformă în acid izoftalic.



Catenele laterale care conțin atomi de carbon terțiari sunt mai ușor scindate decât lanțurile neramificate.

Alchilbenzenii se autooxidează cu aer la hidroperoxizi. Izopropilbenzenul (cumen) prin oxidare cu oxigen la 100° sau cu aer în prezență de promotori (promotorul poate fi chiar hidroperoxidul de cumen) se transformă în hidroperoxid de cumen.

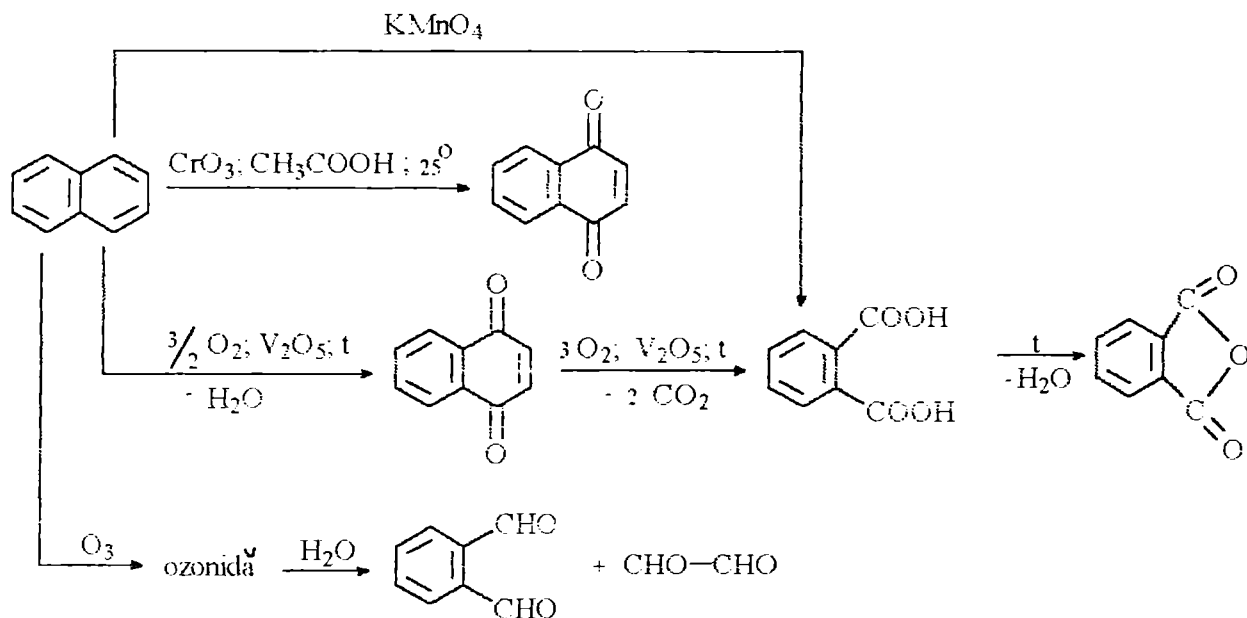


Acest hidroperoxid se descompune prin încălzire cu acid sulfuric diluat în fenol și acetonă. Această transformare a izopropilbenzenului constituie o metodă industrială importantă pentru obținerea fenolului.

Hidroperoxizii s-au obținut și prin autoxidarea p.-xilenului, etilbenzenului, difenilmetanului și a diversilor triarilmetani. Formarea ușoară a hidroperoxizilor din hidrocarburile aromatice cu catenă laterală se explică prin stabilitatea relativ mare a radicalilor benzilici ce apar ca intermediari.

1.3.1.5.2. Hidrocarburile aromatice policiclice

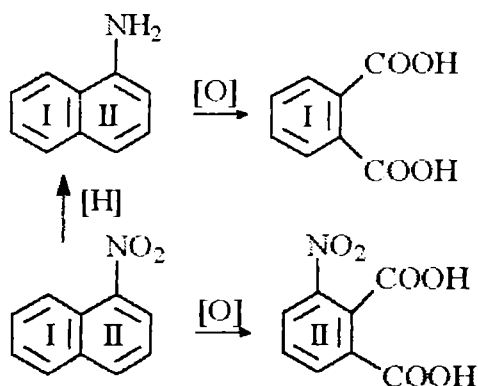
Naftalina (naftalen) este în general mai reactivă comparativ cu benzenul și se oxidează cu acid cromic la naftochinonă sau cu oxigen molecular în prezență de pentoxid de vanadiu, la 350-400°, la anhidridă ftalică (schema nr.1.3.1.5.2.)



Schema nr. 1.3.1.5.2.

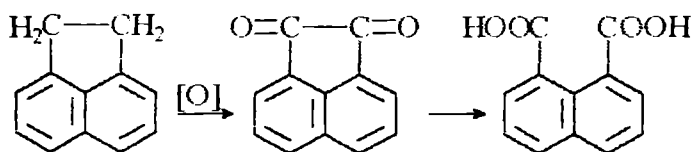
La utilizarea dicromatului sau permanganatului de potasiu se obține acidul ftalic. La tratarea cu ozon a naftalinei are loc formarea ozonidei numai la legăturile duble a unuia dintre inele. Prin descompunerea reductivă se obține aldehydă ftalică și glioxal (schema nr.1.3.1.5.2).

În cazul derivaților naftalinei, se oxidează mai ușor acel nucleu pe care se află un substituent de ordinul I. De exemplu, α -naftilamina (grupa NH_2 – substituent de ordinul I) prin oxidare se transformă în acidul ftalic, în timp ce α -nitronaftalina (grupa NO_2 – substituent de ordinul II) trece în acidul 3-nitroftalic.

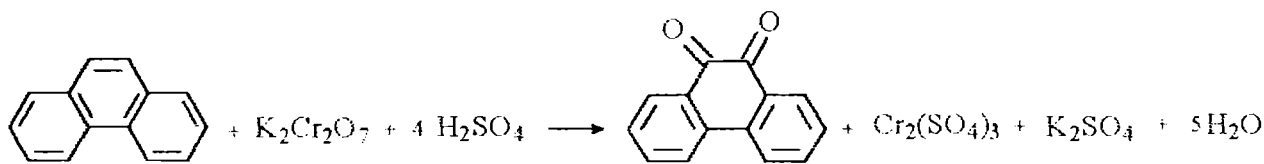
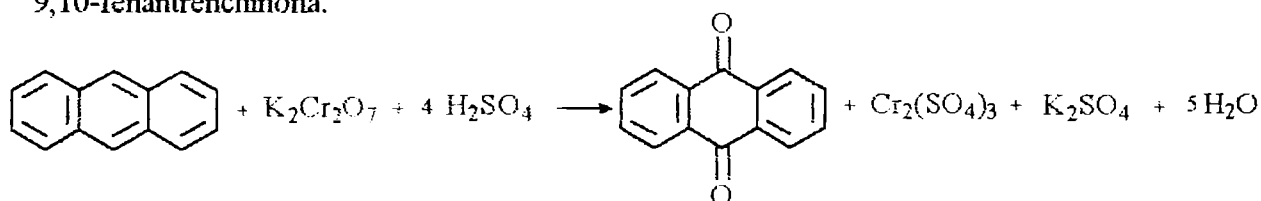


Aceste reacții de oxidare demonstrează existența celor două inele benzenice condensate din structura naftalinei.

La omologii naftalinei ca și în cazul benzenului, agenții oxidanți atacă catena laterală lăsând nucleul nemodificat. De exemplu, acenaftenul sub acțiunea oxidantului formează o dicetonă (acenaften-chinonă) care prin continuarea oxidării trece în acidul naftalic (acidul peri-naftalin-dicarboxilic).



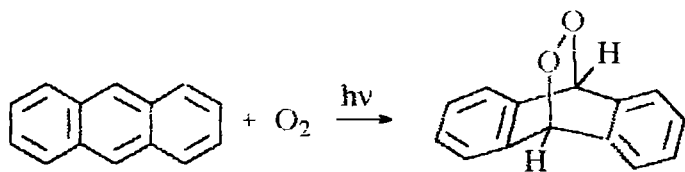
Caracterul mai nesaturat al antracenuului și fenantrenului se manifestă printr-o tendință de oxidare mai ușoară în pozițiile 9 și 10 ale moleculelor respective. Prin oxidare cu acid cronic, antracenuul și fenantrenul se transformă în 9,10-antrachinonă, respectiv 9,10-fenantrenchinonă.



Formarea chinonelor are loc mai ușor în cazul în care legăturile duble α și β față de grupa carbonil sunt stabilizate prin resturi de alchil sau aril. Aceasta se confirmă prin faptul că benzenul formează chinonă în condiții speciale de oxidare cu peroxid de argint, în timp ce antracenuul se oxidează ușor la 9,10-antrachinonă cu acid cronic, apă oxigenată sau aer în prezența pentoxidului de vanadiu.

Antrachinona se obține industrial prin oxidarea antracenuului cu NaClO_3 sau aer în prezență de V_2O_5 la temperaturi ridicate.

Pozițiile 9,10 (mezo) mai reactive din molecula antracenuului se pun în evidență și prin ușurința de a adăuga oxigenul la lumină cu formarea unui fotoxid cu proprietăți de peroxid.



Formarea de fotoxizi este mai accentuată la omologii antracenuului (de exemplu 9,10-difenilantracenu).

Fotoxizii se obțin ușor și în cazul hidrocarburilor polinucleare condensate liniar (acene). Reacția decurge cu atât mai ușor cu cât hidrocarbura conține în molecula sa mai multe inele.

1.3.2 Reacții de oxidare ale compușilor cu funcțiuni organice

1.3.2.1. Alcoolii

Alcoolii reprezintă ca grad de oxidare o stare intermediară între hidrocarburi și compuși carbonilici. Alcoolii sunt sensibili la acțiunea agenților oxidanți. Natura produșilor de oxidare depinde de structura alcoolilor și de condițiile de reacție.

1.3.2.1.1. Alcoolii primari

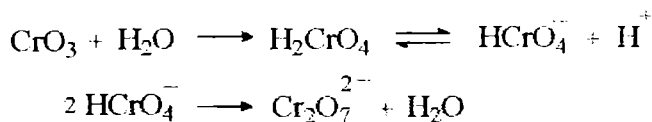
Alcoolii primari se oxidează ușor la aldehide. Acestea sunt sensibile la oxidare și sunt transformate în acizi dacă nu sunt separate din mediul de reacție.



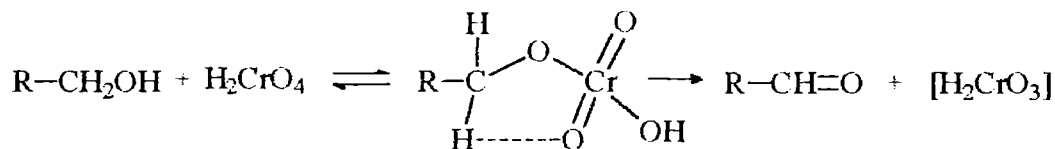
Oxidarea poate fi oprită la stadiul de aldehydă dacă sunt volatile și pe măsură ce se formează pot fi distilate (aldehide inferioare C₂-C₄) sau dacă se limitează formarea acidului controlând condițiile de oxidare.

Agentele oxidanți utilizați pentru transformarea alcoolilor în aldehide sunt permanganatul de potasiu în mediu bazic sau neutru, derivații cromului (VI) și tetraacetatul de plumb. Mecanismele acestor oxidări sunt destul de controversate.

Agentele oxidanți derivați ai cromului sunt dicromatul de potasiu în mediu acid (reactivul Jones) sau trioxidul de crom în acid acetic, uneori în soluție de piridină sau în clorură de metilen (reactiv Sarret). În reacțiile de oxidare cu CrO₃ sau K₂Cr₂O₇, oxidantul propriu-zis este acidul cromic H₂CrO₄ sau ionul de dicromat.



În prima etapă a oxidării se formează un ester al acidului cromic. Are loc ruperea legăturii C-H și eliminarea cromului sub formă de Cr(IV) instabil.

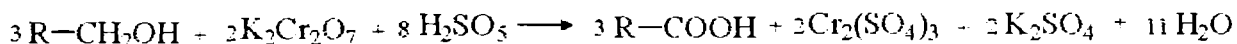


Atomul de crom tetravalent cu o nouă moleculă de alcool se reduce la forma Cr(III), și rezultă următoarea reacție globală.

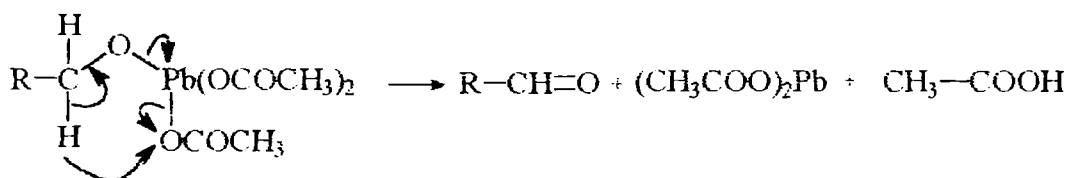
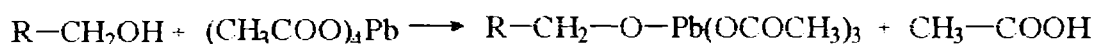


La oxidarea etanolului cu soluție acidă de dicromat de potasiu în prezență de acid sulfuric se obține acetaldehidă, iar culoarea portocalie a soluției inițiale ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) se schimbă în albastru-verzui (Cr^{3+}). Schimbarea culorii poate constitui un test pentru urmărirea oxidării.

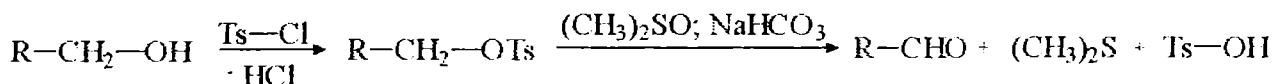
La o încălzire mai energetică a alcoolilor, oxidarea merge până la etapa de acid.



În cazul utilizării ca agent oxidant a tetraacetatului de plumb, reacția implică următoarele etape:

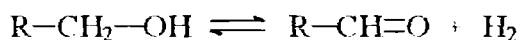


Un procedeu convenabil de oxidare a alcoolilor primari la aldehyde implică conversia acestora în esteri sulfonici. Sulfonații tratați cu dimetilsulfoxid în mediu bazic, la cald, se transformă în aldehyde corespunzătoare.



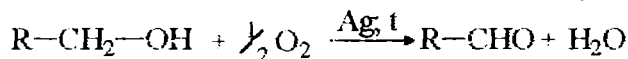
unde: Ts = p. $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$

Oxidarea alcoolilor în fază de vapori la 200-300°, în cataliză heterogenă folosind cupru metalic sau oxid de cupru, oxid mixt de cupru și crom, oxid de zinc drept catalizator, are loc cu formare de aldehyde (reacția de dehidrogenare catalitică).



Această reacție de dehidrogenare este reversibilă și pentru deplasarea echilibrului spre dreapta este necesară prezența unui acceptor pentru hidrogen. În industrie se realizează deplasarea echilibrului cu cantități controlate de aer. Rolul oxigenului din aer este acela de acceptor pentru hidrogenul eliminat.

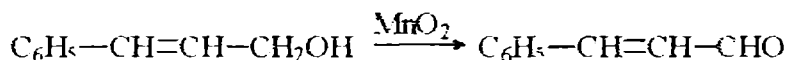
În industrie, oxidarea catalitică poate avea loc și cu argint la temperatura de 600°.



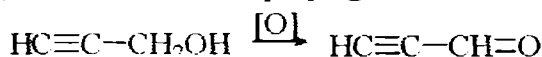
Procesul se desfășoară după un mecanism radicalic unde apar ca intermediari radicali peroxidici.

Alcoolii primari α -etilenici sau α -acetilenici se pot oxida la aldehyde prin tratare cu dioxid de mangan în hidrocarburi sau cu complexul CrO_3 / piridină în clorură de metilen. De

exemplu, alcoolul cinamic se transformă prin oxidare cu dioxid de mangan în aldehydă cinamică cu randament de 76%.

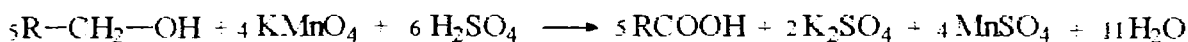


Acești agenți de oxidare mai blânzi se folosesc și la oxidarea alcoolilor acetilenici. De exemplu, oxidarea alcoolului propargilic la aldehydă propargilică.



Alcoolii primari saturați nu se pot oxida prin acest procedeu.

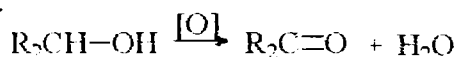
În prezență de permanganat de potasiu în mediu acid, oxidant energetic, alcoolii primari sunt transformați în acizi.



Procesul de oxidare decurge cu modificarea culorii violete a soluției datorată ionului MnO_4^- , la incolor (ionul Mn^{2+}).

1.3.2.1.2. Alcoolii secundari

Alcoolii secundari se oxidează la cetone. Reacția are loc cu randamente bune atât datorită reactivității alcoolilor secundari cât și a stabilității mai mari a cetonelor față de oxidanți.

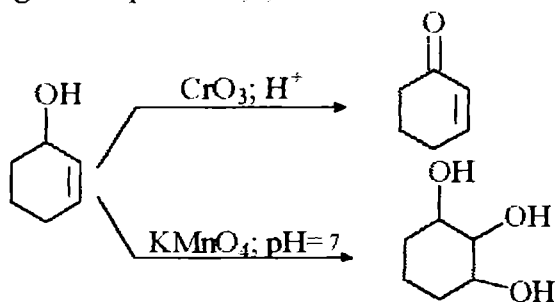


Agenții oxidanți cei mai utilizați sunt dicromatul de potasiu sau sodiu și acidul sulfuric în mediu de acid acetic sau anhidridă cromică în același mediu. În acest ultim caz, acidul acetic poate fi avantajos înlocuit de acetonă ce protejează cetona formată de o eventuală oxidare.

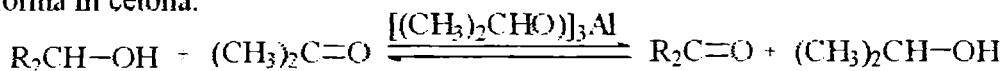
Permanganatul de potasiu, mai energetic, ce oxidează alcoolii primari până la acizi, poate scinda catena cetonelor rezultate din alcoolii secundari.

În cazul alcoolilor secundari nesaturați, acidul cromic oxidează selectiv numai grupa hidroxil în timp ce permanganatul de potasiu în mediu neutru atacă dubla legătură. De exemplu,

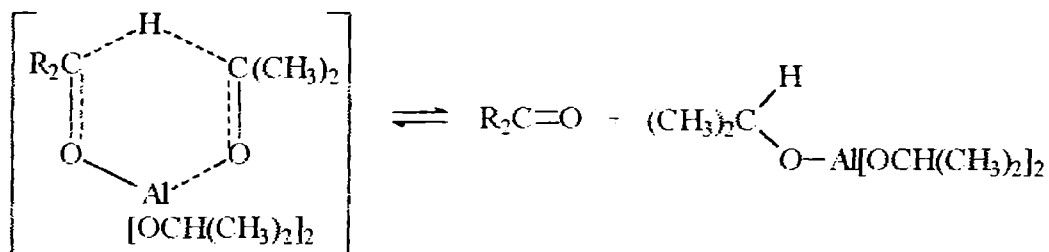
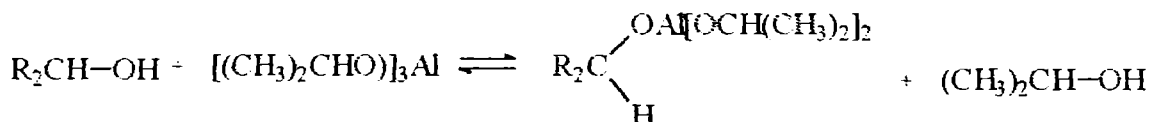
2-ciclohexenolul cu trioxid de crom în mediu acid formează 2-ciclohexenonă, iar cu permanganat de potasiu 1,2,3-trihidroxiciclohexan.



În cazul unor alcooli sau cetone obținute, foarte sensibile la oxidanți, se poate folosi metoda Oppenauer. Alcoolul secundar în prezență de alcoxid de aluminiu (terț-butoxidul sau izopropoxidul de aluminiu) și exces de acetone sau ciclohexanonă, ca acceptori de hidrogen, se transformă în cetonă.

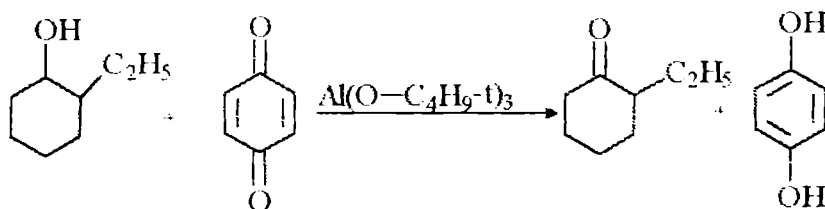


Reacția este reversibilă și are loc prin stări de tranziție ciclice.



Utilizarea ciclohexanonei și chiar a p-benzochinonei ca acceptori de hidrogen permite efectuarea reacției Oppenauer și la temperaturi mai ridicate (comparativ cu temperatura de fierbere a acetonei).

Utilizarea benzochinonei la oxidarea 2-etil-ciclohexanolului în prezență de terț-butoxid de aluminiu permite obținerea a 2-etilciclohexanonei cu randament de 76%.

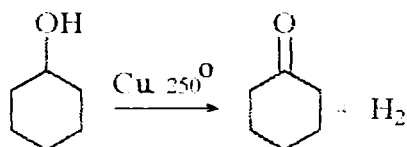


Metoda Oppenauer este indicată de exemplu pentru oxidarea alcoolilor nesaturați.

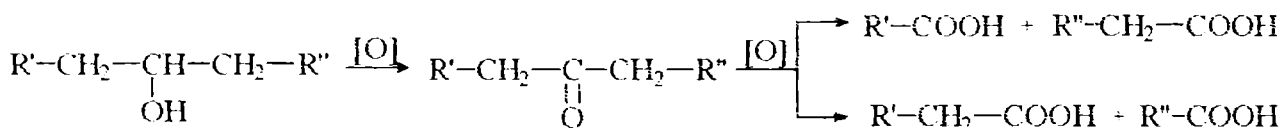
Această reacție este folosită și la compușii polifuncționali conținând grupe sensibile care pot fi distruse în condițiile de reacție ale multor altor oxidări.

Un procedeu convenabil de oxidare a alcoolilor secundari la cetone implică conversia alcoolilor la esteri sulfonici. Reacția este similară cu cea a alcoolilor primari la aldehide.

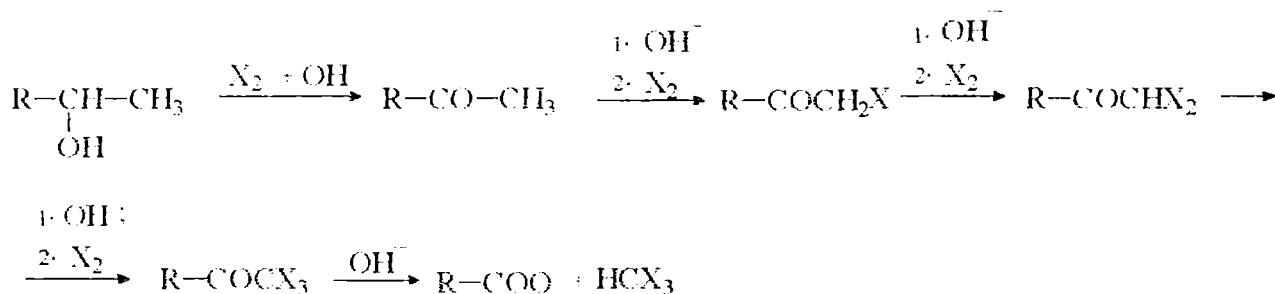
Transformarea alcoolilor secundari în cetone se poate efectua ca și la alcoolii primari prin dehidrogenare catalitică. De exemplu, izopropanolul se dehidrogenează la acetone în prezență de oxid de zinc, iar ciclohexanolul se transformă în ciclohexanonă utilizând catalizatori de zinc și fier la 400° sau cupru la 250°.



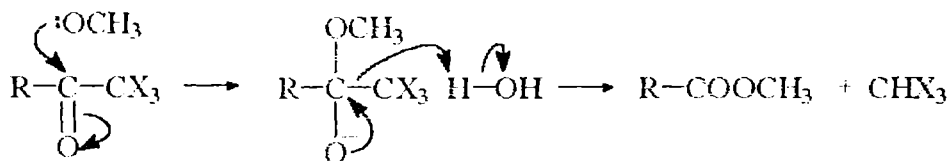
Alcoolii secundari prin oxidare puternică cu acid azotic concentrat și dicromat de potasiu și acid sulfuric formează un amestec de acizi în urma scindării moleculei (oxidare degradativă).



Alcoolii secundari $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-R}$ ce conțin grupe metil în vecinătate, se oxidează cu acizii hipohalogenoși sau cu halogenii în soluție alcalină la acizi carboxilici prin eliminarea unui atom de carbon. În prima etapă, alcoolul se oxidează la compusul carbonilic corespunzător după care grupa metil activată se perhalogenează. Produsul obținut în mediul alcalin hidrolizează transformându-se într-un acid carboxilic. Scindarea compusului carbonilic trihalogenat sub acțiunea bazelor poartă numele de reacție haloformă.



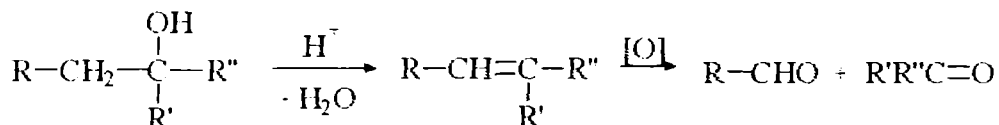
Dacă reacția are loc în mediu de metanol - apă se formează esterul metilic al acidului corespunzător.



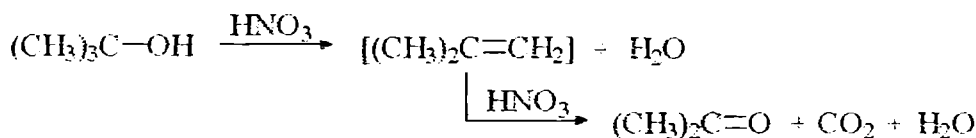
Reacția iodoformului (Lieben) se folosește la punerea în evidență a alcoolilor ce conțin în vecinătatea hidroxilului o grupă metil. În acest caz se lucrează cu iod în mediu alcalin, iar iodoformul rezultat poate fi recunoscut după culoarea și mirosul său caracteristic. Reacția este dată și de etanol.

1.3.2.1.3. Alcooli terțiari

Alcooli terțiari sunt rezistenți la oxidare în mediu neutru sau bazic. În condiții energice de oxidare se rup legăturile C-C. În mediu acid, oxidarea are loc uneori prin intermediul compușilor etilenici rezultați la deshidratarea alcoolului.

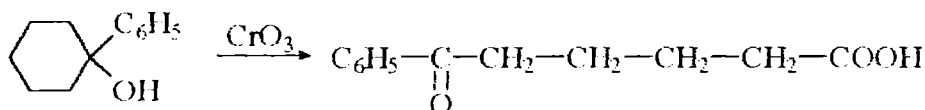


La oxidarea alcoolului terț-butilic cu acid azotic se obține acetonă și dioxid de carbon.



În aceste oxidări degradative sunt folosite frecvent soluții fierbinți de trioxid de crom.

1-Fenilciclohexanolul oxidat cu trioxid de crom în mediu de acid acetic se transformă în acidul δ-benzoilvalerianic cu randament de 81%.



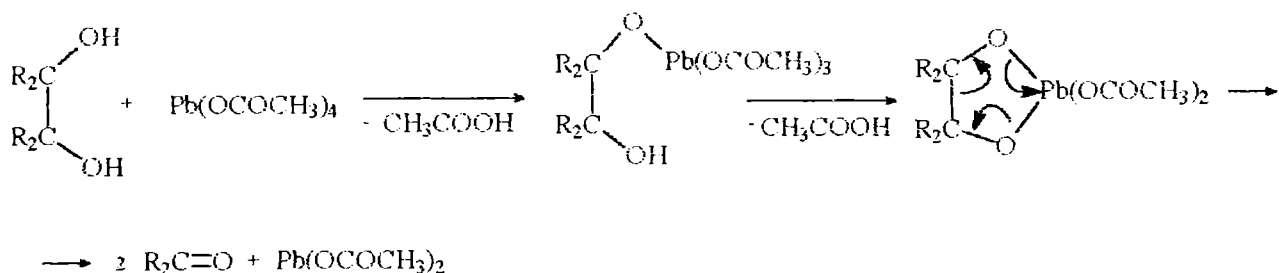
Sunt puține aplicații în sinteză.

1.3.2.1.4. Alcooli dihidroxilici (Glicoli)

La oxidarea glicolilor se obține un amestec de produși în funcție de natura diolilor și de agenții de oxidare. La oxidarea 1,2-diolilor, legătura C-C între atomii de carbon purtători de grupe hidroxil se scindează cu formare de aldehide sau cetone.

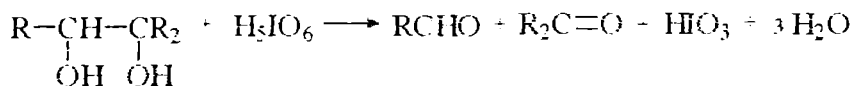
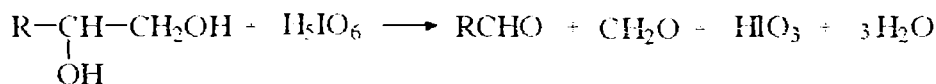
Asemenea scindări oxidative se realizează în condiții deosebit de blânde cu tetraacetat de plumb sau acid periodic. Funcțiunile alcool primar conduc la formare de formaldehidă, iar cele secundare și terțiare la aldehide respectiv cetone.

La oxidarea cu tetraacetat de plumb se formează, probabil ca intermediar, un glicolat de plumb care se descompune intramolecular.

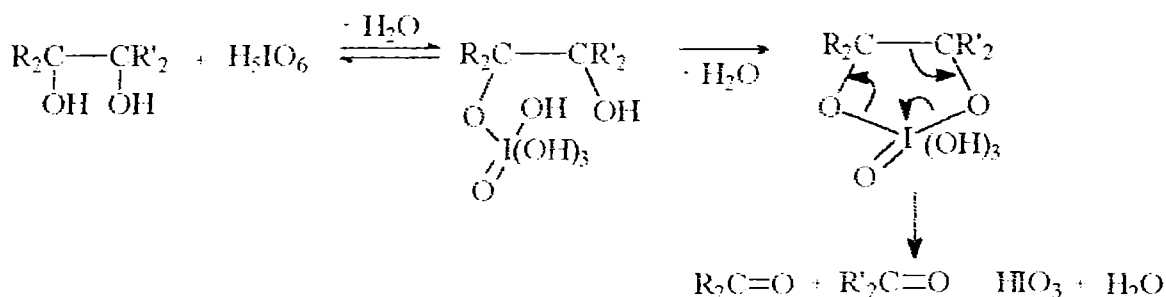


În general, *cis*-1,2-glicolii se scindează cu mult mai repede decât izomerii *trans*.

Scindarea legăturii C-C se realizează și cu acidul periodic sau cu periodatul de sodiu în prezență de acid sulfuric. În soluție apoasă, acidul periodic HIO_4 este prezent ca H_5IO_6 și este un oxidant tipic pentru *cis*-1,2-glicoli.

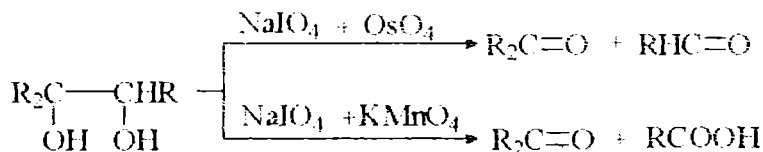


Reacția are loc prin intermediul unui ester periodic ciclic.



Diolii discundari dau aldehide, cei ditertiari dau cetone.

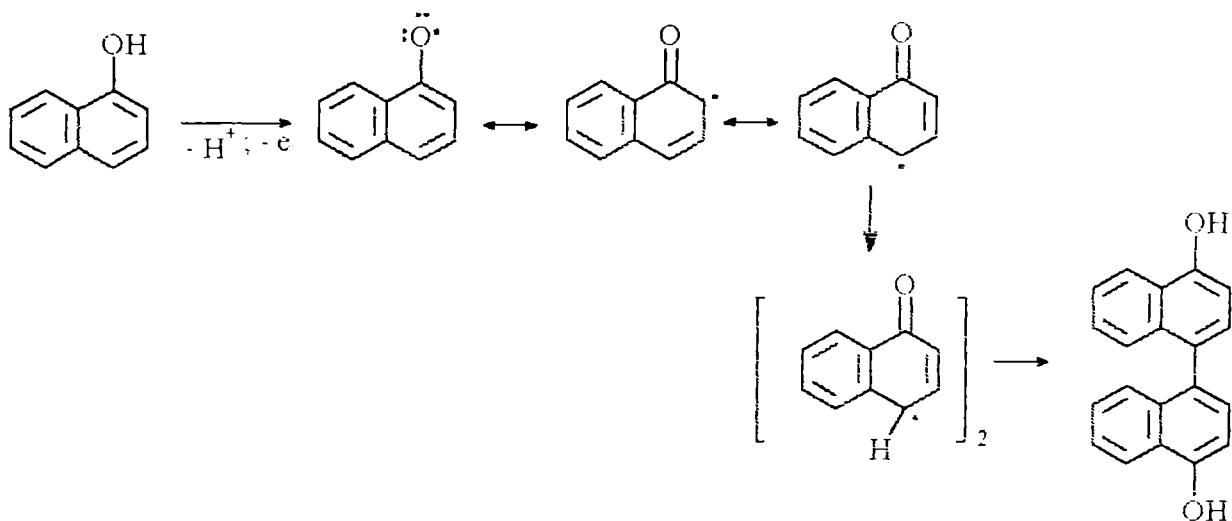
O scindare oxidativă a legăturii C(OH)-C(OH) se realizează cu periodatul de sodiu și tetraoxidul de osmiu în soluție apoasă la temperatura camerei.



Dacă diolul care conține grupe $>\text{CH}(\text{OH})$ este tratat cu periodat de sodiu și permanganat de potasiu acesta se transformă în acidul carboxilic corespunzător.

1.3.2.2. Fenoli

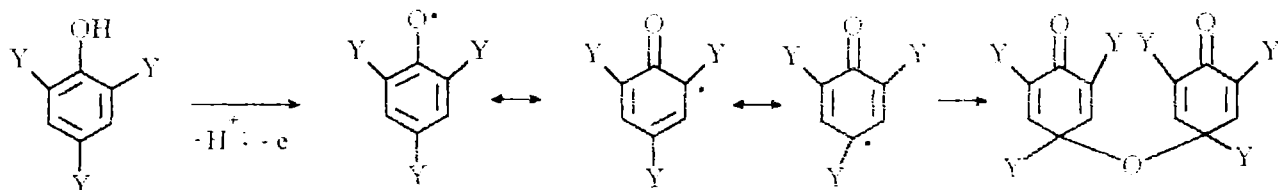
Fenolii sunt sensibili față de agenții oxidanți. Aceștia sunt transformați, de obicei, într-un amestec complex din care cu greu se pot izola produși definiți. De exemplu, prin acțiunea clorurii ferice sau dioxidului de plumb asupra α -naftolului se obține 4,4'-dihidroxi-1,1'-binaftilul.



Prin eliminarea unui proton de la grupa hidroxil și cedarea unui electron către oxidant se formează radicali liberi (naftoxi) ce se stabilizează prin conjugare cu electronii nucleului aromatic. Radicalii liberi se dimerizează sau reacționează cu oxigenul formând peroxizi.

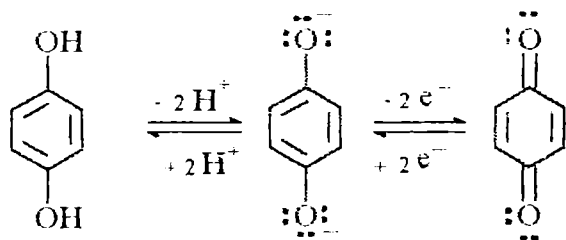
În cazul α -naftolului se formează dihidroxi-binaftilul corespunzător.

Tri-terț-butilfenolul oxidat cu dioxid de plumb sau fericianură de potasiu formează radicalul liber stabil tri-terț-butilfenoxil (albastru) care nu are tendință de a se dimeriza, dar reacționează ușor cu oxigenul formând un peroxid (galben) cu structură chinonică



unde $Y = -C(CH_3)_3$

Fenolii dihidroxilici, (hidrochinona, pirocatehina) la tratare cu oxid de argint în eter etilic, clorură ferică, dioxid de mangan sau cu dicromat de potasiu și acid sulfuric în soluție apoasă formează p.-benzochinonă respectiv o.-benzochinonă.



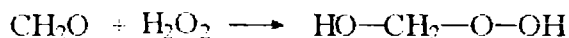
La oxidare, hidrochinona pierde doi electroni și doi protoni. Intermediarul reacției este dianionul hidrochinonei. Reducerea p.-benzochinonei la hidrochinonă constă în acceptarea a

doi electroni și a doi protoni. Sistemele în care pot avea loc reversibil reacții de oxidare și de reducere se numesc sisteme redox.

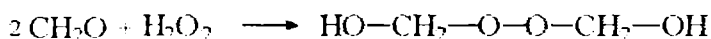
Reacțiile de oxido-reducere au un rol important în procesele biochimice din organismele vii.

1.3.2.3. Compuși carbonilici

Aldehidele și cetonile în prezență de apă oxigenată formează hidroperoxizi și peroxizi. De exemplu, aldehida formică cu un mol de apă oxigenată formează hidroperoxidul respectiv.



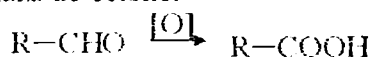
În prezență de exces de aldehydă se obține peroxidul corespunzător.



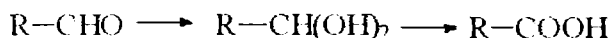
În cazul cetonelor se constată că hidroperoxizii inițial formați nu sunt izolabili și se transformă în peroxizi cu structuri mai complicate.

1.3.2.3.1. Aldehide

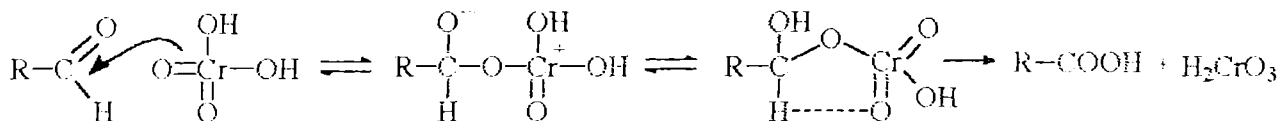
Aldehidele sunt ușor oxidabile la acizii carboxilici corespunzători, proprietate ce le diferențiază de cetonile.



Reacția de oxidare se poate realiza fie cu agenți oxidanți, fie cu oxigen molecular (autoxidare). Agenții oxidanți utilizați sunt: acid cronic, permanganat de potasiu, acid azotic, ioni de argint în mediu bazic, săruri ale unor metale grele. În prezența agenților oxidanți se produce o dehidrogenare a hidratului aldehydei. Oxidantul este un acceptor al hidrogenului eliminat.

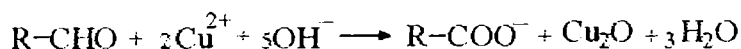


În reacția de oxidare a aldehydelor cu acid cronic are loc, probabil, formarea ca intermediar a esterului cronic din forma hidratată a aldehydei.

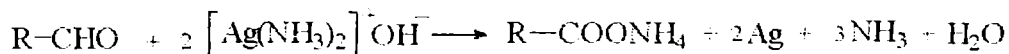


Aldehidele fiind ușor oxidabile prezintă proprietăți reducătoare.

Reactivul Fehling conține sulfatul de cupru, hidroxidul de sodiu și tartratul dublu de sodiu și potasiu. Ionul de cupru (II) formează un complex solubil cu tartratul respectiv și este redus de aldehyde la cupru (I) sub forma unui precipitat roșu-cărămiziu (Cu_2O). Aldehidele se oxidează la acizii carboxilici corespunzători.

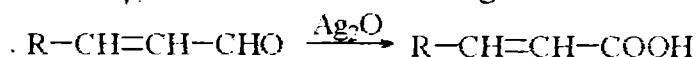


Reactivul Tollens este o soluție amoniacală de argint. Oxidantul este argintul (I) care este redus la argint metallic (oglinzla de argint).



Metoda servește la fabricarea oglinzilor. Soluția Fehling și soluția amoniacală de azotat de argint sunt folosite pentru identificarea alchidelor deoarece cetonele nu reacționează.

Oxidul de argint este un oxidant specific care permite oxidarea alchidelor nesaturate la acizii nesaturați, deci nu afectează dubla legătură

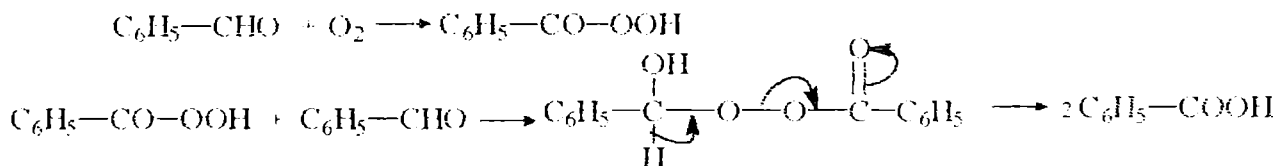


Acidul perbenzoic, performic transformă de asemenea, alchidele în acizii carboxilici corespunzători.

Alchidele reacționează cu oxigenul molecular din aer, la lumină sau în prezență de săruri ale metalelor grele ca: Co, Cu, Mn, Fe (promotori) în mediu anhidru formând peracizi. În mediu apos se obțin acizii carboxilici.

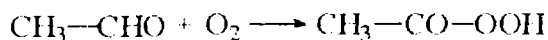
Unele substanțe ca sulfati, amino-, și hidroxiderivați aromatici (de exemplu, hidrochinonă), chiar în concentrație de numai 0,01% inhibă reacția de autoxidare.

Benzaldehida expusă la aer se transformă după câteva ore în acid benzoic. La autoxidarea benzaldehidei, produsul primar este acidul perbenzoic. Acesta oxidează benzaldehida la acidul benzoic. Autoxidarea are loc în două etape:



Intermediarul este produsul de adiție al peracidului la grupa carbonil.

Acetaldehida anhidră în prezență de aer sau oxigen se transformă în acid peracetic.



Acidul peracetic poate fi izolat deoarece nu oxidează alchidele alifatice în absența apei sau a unor săruri metalice cu acțiune catalitică.

Acetaldehida oxidată cu aer sau oxigen la 60°, în prezența acetatului de mangan (ce accelerează reacția și totodată favorizează descompunerea acidului peracetic format) se transformă în acid acetic.

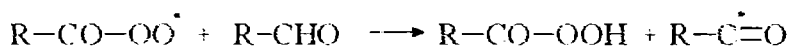
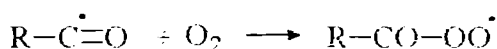


Această reacție este folosită în industrie la obținerea acidului acetic din acetaldehidă.

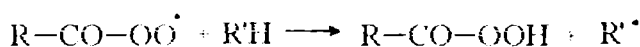
Autoxidarea alchidelor este o reacție homolitică cu mecanism înălțuit. O reacție fotochimică sau de extragere de hidrogen alchidic de către un promotor constituie inițierea procesului de autoxidare.



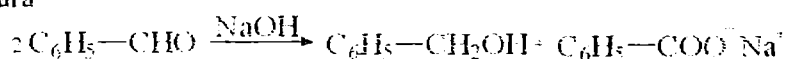
În reacția de propagare, radicalul acil reacționează cu oxigenul formând un radical al peracidului ce extrage un hidrogen dintr-o nouă moleculă de alchidă. Se formează o moleculă de peracid și un nou radical acil care continuă reacția.



Radicalul peracid poate reacționa cu un inhibitor R'H ce poate ceda un atom de hidrogen conducând la un radical inactiv R'• (nu poate să extragă hidrogen din alchidă).



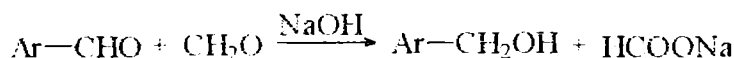
Alchidele fără atom de hidrogen în poziția α dau în prezența soluțiilor concentrate de hidroxizi alcalini o reacție de oxido-reducere cunoscută sub numele de reacția Cannizzaro. De exemplu, benzalchidă se transformă în alcool benzilic și benzoat de sodiu în proporție moleculară



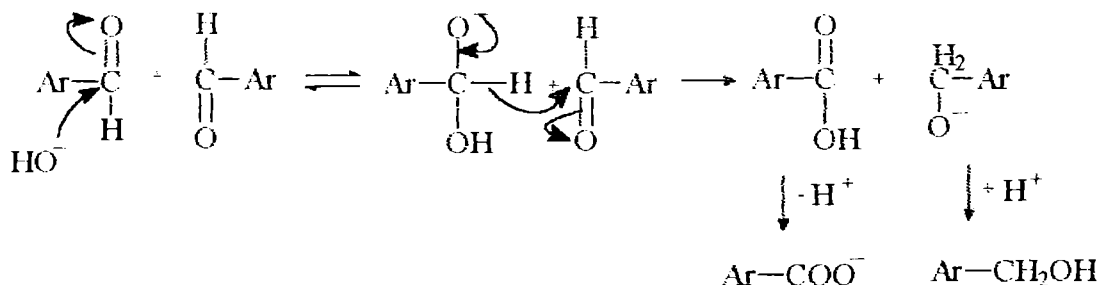
Formalchidă se transformă în metanol și formiat de sodiu.



La tratarea unui amestec de alchidă aromatică și formalchidă cu soluție concentrată de hidroxid alcalin, se formează exclusiv formiatul alcalin (formalchidă se oxidează) și alcoolii corespunzători celorlalte alchide (reacția Cannizzaro mixtă).



Mecanismul reacției implică o adiție nucleofilă a ionului hidroxil la grupa carbonil formând un anion instabil care cedează un ion de hidură unei alte molecule de alchidă.

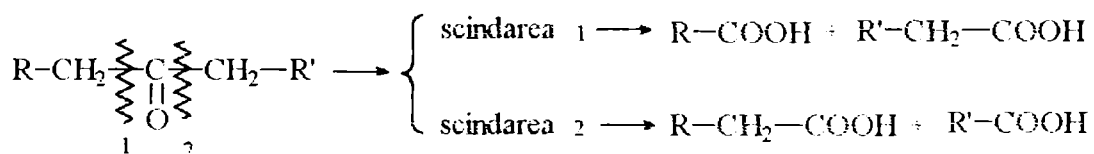


Ionul alcoxid instabil în soluție apoasă trece în alcool, iar acidul carboxilic în mediul alcalin formează sarea corespunzătoare.

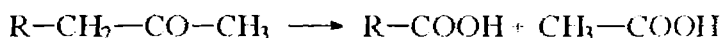
1.3.2.3.2. Cetone

Agentii slabi de oxidare (de exemplu, oxigen molecular, oxid de argint) nu reacționează cu cetonele. Oxidarea cetonelelor are loc în condiții energice și în general nu se obține un singur produs de reacție.

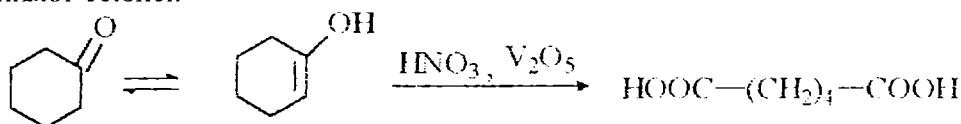
În prezență de oxidanți energici (de exemplu, permanganatul de potasiu la cald și în mediu acid, anhidridă cromică, acid azotic concentrat) molecula cetonei se scindează în imediată vecinătate a grupei carbonil obținându-se două molecule de acid. În cazul unei cetone asimetrice (la scindarea catenei între grupa carbonil și cei doi atomi de carbon din poziția α) se formează un amestec de patru acizi.



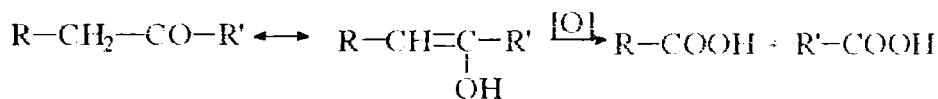
În cazul metilcetonelor, grupa $\text{CH}_3\text{-CO-}$ se elimină sub formă de acid acetic.



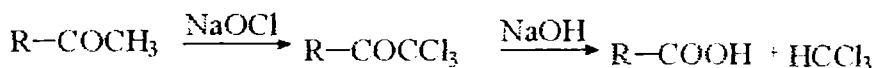
În cazul cetonelelor ciclice, prin oxidare se formează un diacid. La oxidarea ciclohexanonei cu acid azotic concentrat se obține acidul adipic cu randament de 60% (metodă industrială). În această reacție oxidantul atacă de fapt dubla legătură din enolul corespunzător cetonei.



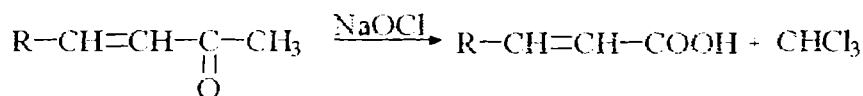
Formarea acizilor în urma oxidării cetonelelor se explică prin faptul că acestea reacționează sub formă enolică și deci se produce, în condițiile de reacție, ruperea legăturii etilenice.



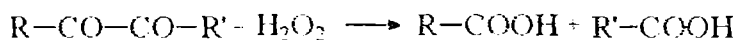
Metilcetonele prin oxidare cu hipoclorit, hipobromit în mediu bazic se transformă prin intermediul unei cetone trihalogenate în sarea unui acid carboxilic și cloroform, respectiv bromoform (vezi alcooli secundari – reacție haloformă).



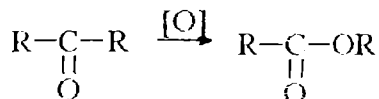
Reacția se folosește în sinteză pentru prepararea acizilor carboxilici din metilcetone. Hipocloritul se folosește și la oxidarea cetonelor nesaturate deoarece acest reactiv spre deosebire de alți oxidanți nu atacă dubla legătură.



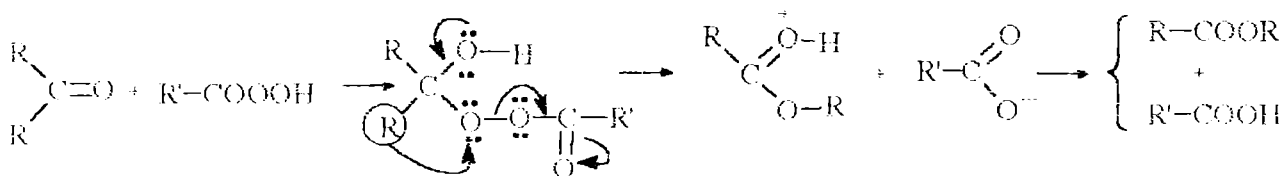
1,2-Dicetonele se oxidează ușor (de exemplu cu apă oxigenată) producându-se ruperea legăturilor dintre cele două grupe carbonil cu formare de acizi.



La oxidarea cetonelor cu acidul monopersulfuric, acidul peracetic, perbenzoic sau chiar cu apă oxigenată se formează esteri (reacția Baeyer-Villiger).

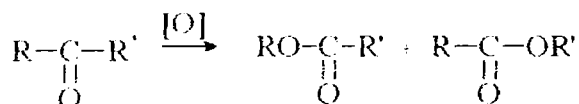


Mecanismul reacției implică o adădire a peroxiacidului la grupa carbonil urmată de o descompunere hidrolitică și de o transpoziție intramoleculară.



Aptitudinea de migrare a radicalului R scade în ordinea H fenil alchil.

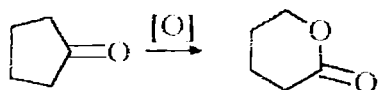
În cazul cetonelor nesimetrice sub acțiunea peracizilor se obțin doi esteri.



Ușurința de separare a radicalului de grupa carbonil scade în ordinea:

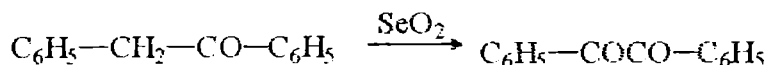


Cetonele ciclice la oxidarea cu peracizi formează lactone (esteri intramoleculari). De exemplu, ciclopentanona se transformă în lactona corespunzătoare.

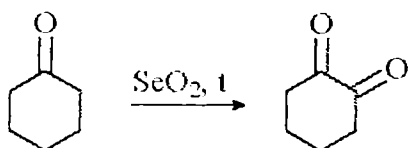


1.3.2.3.3. Oxidarea compușilor carbonilici în poziția α

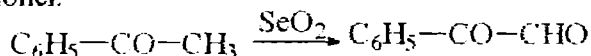
La oxidare, grupa carbonil activează atomii de carbon sp^3 situați în poziția α . Astfel grupele metil și metilen din poziția α se pot oxida selectiv cu dioxid de seleniu. Produsii de reacție sunt α -cetoaldehidele, respectiv α -dicetonele. Deoxibenzoîna prin încălzire cu dioxid de seleniu formează benzilul cu randament de 90%.



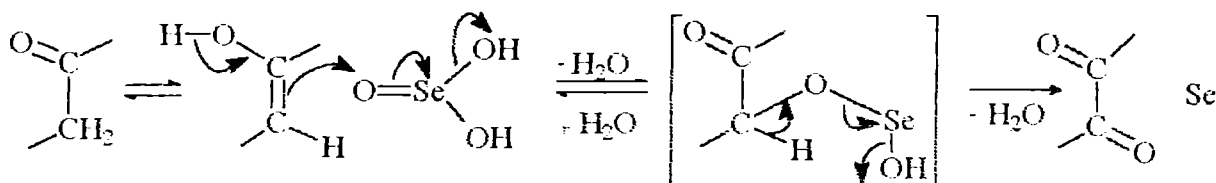
Ciclohexanona oxidată cu dioxid de seleniu în dioxan și la cald formează 1,2-ciclohexandionă cu un randament de 60%.



Fenilgloxalul se obține cu un randament de 70% prin oxidarea cu dioxid de seleniu a acetofenonei.



În reacție are loc probabil oxidarea enolului de către acidul selenios punând în libertate seleniul.

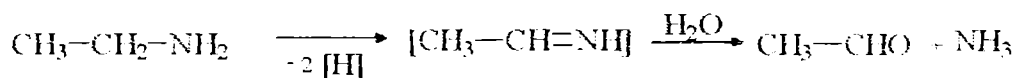


Oxidarea are loc mai repede la cetonile ce se enolizează mai ușor.

1.3.2.4. Reacții de oxidare ale compuşilor cu azot

1.3.2.4.1. Amine

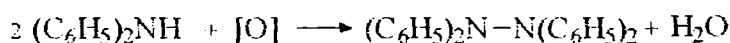
Oxidarea directă a aminelor cu majoritatea agenților oxidanți duce la amestecuri complexe. Față de agenții oxidanți puternici ca de exemplu, permanganatul de potasiu, aminele primare trec în aldimine care hidrolizează rapid (apa se utilizează ca dizolvant) și formează aldehide.



În reacție se mai formează alături de aldehide și mulți alți compuși.

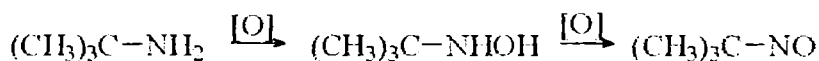
Aminele primare aromatice sunt foarte sensibile la oxidare. De exemplu, anilina la oxidare cu permanganat de potasiu formează chinonă și coloranți chinonici.

Aminele secundare (alifatică și aromatice) la oxidare cu permanganat de potasiu formează hidrazine tetrasubstituite. Difenilamina se transformă în tetrafenilhidrazină.



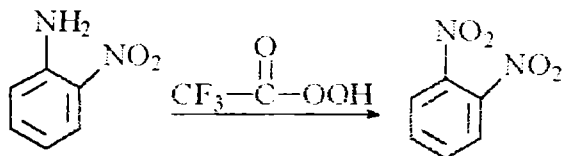
Spre deosebire de modul de reacție al permanganatului de potasiu și al acidului cromic, acidul persulfuric și peroxiacizii (acidul perbenzoic și peracetic) oxidează aminele primare din seria alifatică care conțin grupa amino legată de un atom de carbon terțiar la nitrozoderivați.

Din terț-butilamină se obține nitrozoderivat prin intermediul terț-butilhidroxilaminei.

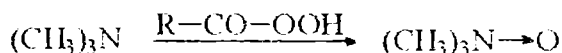


În cazul utilizării unui exces de oxidant, nitrozoderivatul poate trece în nitroderivat.

Aminele primare aromatice oxidate cu acidul peroxitrifluoracetic formează compuși nitro. De exemplu, *o*-nitroanilina se oxidează la *o*-dinitrobenzen.

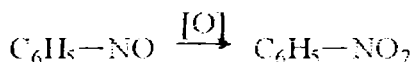


Aminele terțiare alifaticе și aromatice tratate cu acid peracetic, perbenzoic sau apă oxigenată se transformă în aminoxizi. Trimetilamina se oxidează la trimetilaminoxid.



1.3.2.4.2. Nitrozoderivați

Nitrozoderivații pot fi oxidați ușor cu dicromat de potasiu în mediu acid sau chiar cu apă oxigenată, la nitroderivați.



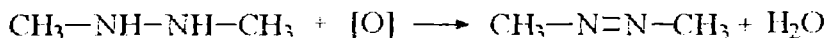
1.3.2.4.3. Derivați organici ai hidroxilaminei

Hidroxilaminele organice sunt substanțe reactive, se autooxidează trecând sub influența aerului în nitrozoderivați. Fenilhidroxilamina se oxidează la nitrozobenzen.

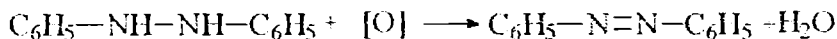


1.3.2.4.4. Azoderivați și hidrazoderivați

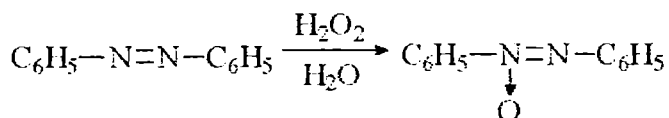
Dialchilhidrazinele se oxidează cu dicromat de potasiu la azoderivați. Dimetilhidrazina simetrică se oxidează la azometan.



Hidrazoderivații aromatici, de exemplu, hidrazobenzenul se dehidrogenează ușor prin simplul contact cu aerul transformându-se cantitativ în azobenzen.



Azoderivații prin oxidare cu apă oxigenată în mediu de acid acetic formează azoxiderivați.



Grupele funcționale nebazice cu azot (amide, nitrili, grupe nitro și sărurile cuaternare) nu se oxidează.

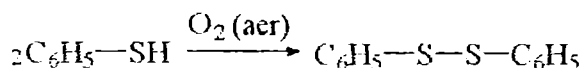
1.3.2.5. Oxidarea compușilor organici cu sulf

În general, grupele cu sulf ce conțin o pereche de electroni neparticipanți se oxidează ușor (perechea de electroni atacă cu ușurință agenții electrofilii oxidanți).

Grupa sulfonil (-SO₂-) neavând o pereche de electroni la sulf nu este sensibilă la oxidare.

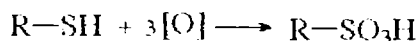
Tioalcooli (mercaptanii) se autooxidează sau se oxidează foarte rapid, în condiții blânde (oxigen, săruri ferice, iod) la disulfuri.

Tiofenolul cu oxigenul din aer se transformă în difenildisulfură.

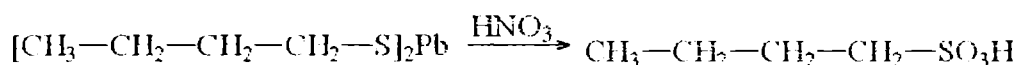


Legătura S-H din tioli se rupe homolitic formând radicali liberi R-S[•] care se dimerizează.

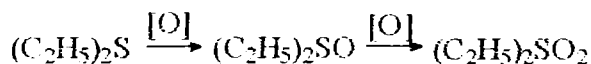
Agenții oxidanți energici ca de exemplu, permanganatul de potasiu, hipocloritul de sodiu, transformă mercaptanii și disulfurile în acizi sulfonici.



Acizii sulfonici se obțin și prin oxidarea mercaptidelor cu acid azotic concentrat. Dibutilmercaptida de plumb oxidată cu acid azotic formează cu randament ridicat acidul butansulfonic.

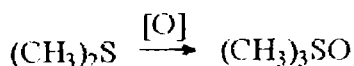


Tioeterii pot fi oxidați în trepte la sulfoxizi și sulfone cu o serie de agenți oxidanți energici. Dietilsulfura prin oxidare se transformă în dietilsulfoxid și apoi în dietilsulfonă.



Sulfoxizii se obțin prin oxidare cu apă oxigenată în mediu de acetonă, periodat de sodiu la rece sau cu acid azotic.

Dimetilsulfoxidul se obține industrial prin oxidarea dimetiltioeterului cu aer în prezență de oxizi de azot.



Sulfonele se formează prin oxidare cu permanganat de potasiu, acid cromic, hipocloriți, acid azotic fumans sau apă oxigenată în soluție de acid acetic.

1.4. Reacții chimice cu formare de compuși ionici

1.4.1. Legături chimice în compușii organici

Teoria electronică a valenței (Kossel, Lewis) are la bază concepția că în transformările chimice ale elementelor sunt implicați electronii din stratul exterior, numiți electroni de valență. Atomii, în cursul reacțiilor tind să-și modifice învelișul electronic în așa fel încât să dobândească configurația electronică stabilă a gazului inert cel mai apropiat și anume, dubletul pentru hidrogen și octetul pentru celelalte elemente. Atingerea configurației electronice stabile de gaz inert se poate realiza în două moduri:

Transferul de electroni reprezintă o primă cale și el constă în cedarea de electroni de către un atom, care devine astfel ion pozitiv și acceptarea de electroni de către alt atom, care devine astfel ion negativ; în acest mod ambii ioni dobândesc configurația electronică a gazului inert cel mai apropiat. Ionii având sarcini electrice diferite sunt atrași între ei prin forțe electrostatice: ia naștere astfel o electrovalență numită și *legătură ionică*.

Punerea în comun a câte unui electron de la fiecare atom cu formarea unei legături de doi electroni, constituie a doua cale de realizare a configurației electronice de gaz inert pentru fiecare din cei doi atomi participanți și poartă numele de *covalență* sau *legătură covalentă*.

Conform teoriei cuantice, formarea unei legături covalente între doi atomi se realizează prin întrepătrunderea orbitalilor atomici monoelectronici cu formarea unui orbital molecular alcătuit dintr-un dublet electronic care asigură configurația de gaz inert (dublet sau octet) pentru fiecare dintre atomii participanți la legătură. Legătura covalentă formată din doi electroni este o legătură în adevăratul sens al cuvântului care ține strâns uniți atomii între ei. Legăturile chimice din compușii organici sunt în majoritatea cazurilor legături covalente. În funcție de natura atomilor între care se stabilește, legătura covalentă poate fi omogenă (atomi identici) sau eterogenă (atomi diferiți).

Orbitalii monoelectronici implicați în formarea unei legături covalente, apar la unele elemente în starea fundamentală, la altele în starea hibridizată a structurii lor electronice.

Hidrogenul și halogenii au orbitali monoelectronici în starea fundamentală și fiind monocovalenți formează doar legături simple (legături σ , un singur dublet electronic).

Oxigenul și sulful posedă orbitali monoelectronici în starea fundamentală cu care pot forma legături simple (legături σ), dar pot participa și cu orbitali hibridi de tip sp^3 sau sp^2 generând legături covalente realizate din două dublete electronice (unul σ și altul π) – legături covalente duble.

Azotul poate forma legături covalente simple, duble sau triple atât în starea fundamentală cât și în stările de hibridizare sp^3 , sp^2 sau sp .

Carbonul participă la formarea de covalențe doar în starea hibridizată a structurii sale electronice, realizând legături covalente prin unul, două sau trei dublete electronice puse în comun, corespunzătoare stărilor de hibridizare sp^3 , sp^2 sau sp .

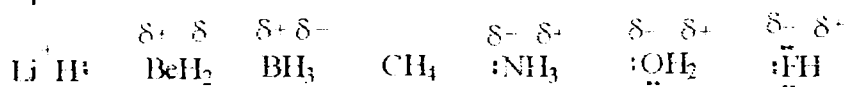
Legăturile covalente fiind legături localizate sunt caracterizate prin orientarea lor în spațiu (unghiul de valență), prin lungimea lor și prin energia de legătură.

Carbonul și hidrogenul au tendință accentuată de a forma covalențe și tendință redusă de a ceda sau accepta electroni pentru a trece în ioni monoatomici. Această tendință a carbonului și hidrogenului de a forma covalențe se datorează pe de o parte electroneutralității acestor atomi și pe de altă parte razelor lor atomice mici care permit o apropiere optimă a celor doi atomi, unul față de celălalt pentru a realiza punerea în comun a electronilor.

Atomul de hidrogen poate forma doi ioni: protonul H^+ (pierderea electronului necesită un consum mare de energie și de aceea nu apare niciodată liber în cursul reacțiilor chimice) și ionul de hidrură H^{--} (ca urmare a acceptării a încă unui electron), ion care se întâlnește în hidrurile ionice ca de exemplu LiH, NaH.

Atomul de carbon are o tendință extrem de redusă de a forma ioni: un ion C^{4+} nu există, iar ionul C^{4-} cu înveliș de neon, există doar în două combinații CBe_2 și C_3Al_4 .

Legătura C-H este o legătură nepolară, foarte stabilă, ca urmare a electronegativităților foarte reduse, practic nule atât a atomului de carbon cât și a atomului de hidrogen; moleculele formate din legături C-H sunt neutre. Compușii carbonului cu hidrogenul (hidrocarburile) se deosebesc de compușii hidrogenului cu celelalte elemente (hidrurile) din perioada a doua a sistemului periodic:



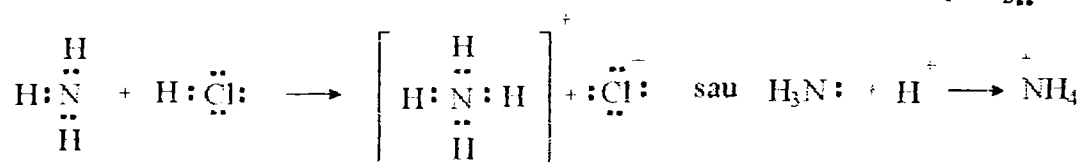
În hidrurile din stânga metanului (hidrura carbonului) atomul de hidrogen are polaritate negativă; hidrura de litiu este ionică, hidrurile de beriliu și bor au legături puternic polare.

Legătura covalentă dintre hidrogen și un alt element mai electronegativ decât el (halogen, oxigen, azot) este o legătură covalentă polară; electronii legăturii sunt mai puternic atrași de atomul cu electronegativitate mai mare, atomul de hidrogen are polaritate pozitivă, fapt care conduce la posibilitatea scindării legăturii cu cedare de proton (aparitia caracterului acid).

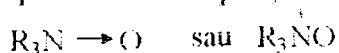
Legătura covalentă dintre carbon și un alt element mai electronegativ decât el, este o legătură covalentă polară în care atomii implicați capătă sarcini electrice parțiale (notate δ^+ și δ^-): în moleculă apare o polarizare care determină apariția unui moment de dipol caracteristic moleculei în ansamblu.

Legătura coordinativă este un tip special de legătură covalentă în care dubletul de electroni al legăturii provine de la un singur atom (donor) care-l pune în comun cu o specie chimică deficitară în electroni (acceptor).

Prin electroni neparticipanți se înțeleg perechile de electroni ce se găsesc la unii atomi ai moleculei și care nu sunt implicați în legături covalente, ca de exemplu: :NH_3 , $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ etc.



Legătura coordinativă nu se deosebește fizic de alte covalențe; în ionul amoniu, toate legăturile N-H sunt echivalente deși cea de a patra covalență s-a format prin donarea perechii de electroni neparticipanți ai azotului către protonul deficitar în electroni - acceptorul. Legătura coordinativă (numită și covalență-coordinativă) din moleculele organice are un caracter dipolar și se notează fie cu sarcini întregi fie printr-o săgeată al cărei vârf este îndreptat spre atomul acceptor;



N - oxidul aminei

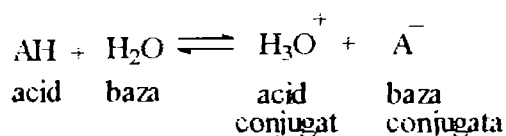
Legături coordinative se întâlnesc atât în compușii anorganici cât și în compușii organici.

1.4.2. Acizi și baze în chimia organică

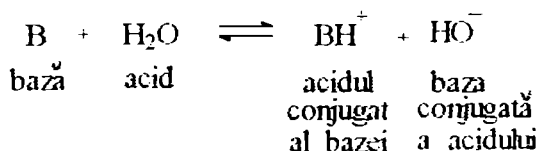
Noțiunile de acid și bază specifice compușilor anorganici au aceeași semnificație și pentru compușii organici, pentru care apar însă și aspecte noi, caracteristice.

În teoria protolitică (Brønsted-Lowry) *acizii* se definesc ca substanțe (molecule sau ioni) care au proprietatea de a ceda protoni, iar *bazele* ca substanțe care au proprietatea de a accepta protoni.

În soluțiile apoase ale acizilor Brønsted protonul apare sub forma combinației sale cu apa, ionul de hidroniu, H_3O^+ . Acest ion ia naștere printr-o reacție de transfer de proton de la acid (donor de protoni) către molecula apei care joacă rolul unei baze (acceptor de protoni); în reacția inversă, ionul hidroniu (acid) cedează protonul anionului acidului (baza). Reacția de protoliză a unui acid este dată de ecuația:



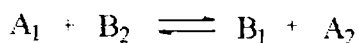
Bazele suferă în soluție apoasă, de asemenea, o reacție de protoliză:



Un acid și o bază care se formează una din cealaltă prin donarea sau acceptarea unui proton se numesc perechi de acid-bază conjugată : acidului AH îi corespunde

baza conjugată A^- . Deoarece protonul ca atare nu poate exista nici în soluție apoasă, nici în alt dizolvant, un acid cedează protoni numai în prezența unei baze care să-l fixeze.


Generalizând, un proces protolitic poate fi reprezentat prin echilibrul acid-bază, prin ecuația:



unde: acidului A_1 îi corespunde baza conjugată B_1 , iar bazei B_2 îi corespunde acidul conjugat A_2 .

Atât acizii cât și bazele se caracterizează prin tăria lor care este evaluată prin intermediul constantelor de aciditate K_a , respectiv de bazicitate K_b . Tăria unui acid, respectiv a unei baze, este apreciată cel mai clar prin exponentul de aciditate $\text{p}K_a$, respectiv de bazicitate $\text{p}K_b$. Valoarea acestor exponenți este reprezentată de logaritmul cu semn schimbat al constantei de aciditate sau de bazicitate : $\text{p}K_a = -\log K_a$, $\text{p}K_b = -\log K_b$.

Un acid este cu atât mai tare cu cât valoarea K_a este mai mare și cu cât valoarea $\text{p}K_a$ este mai mică.

K_a :	10^{-10}	10^{-5}	10^{-1}	10^2
$\text{p}K_a$:	10	5	1	2
				
creșterea acidității				

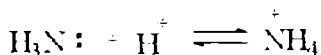
Cu cât acidul este mai tare, baza sa conjugată este mai slabă și invers, cu cât acidul este mai slab, baza sa conjugată este mai tare.

Deoarece fiecare bază își are acidul său conjugat, este mai simplu de a compara toți acizii și toate bazele cu o singură scală și anume valoarea $\text{p}K_a$ a acidului conjugat al fiecărei perechi conjugate pentru care: $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$

De reținut, atunci când folosim valorile pK_a , că ele reprezintă puteri ale lui zece ale constantelor de aciditate și că o diferență de o unitate de pK_a între doi acizi înseamnă că unul dintre ei este de zece ori mai tare ca celălalt.

Teoria electronică a acizilor și bazelor (Lewis) are drept scop încadrarea în noțiunea de acid, respectiv de bază, a compușilor pentru care nu este caracteristic schimbul de protoni; conform acestei teorii, acizii sunt substanțe capabile de a accepta electroni, iar bazele sunt substanțe capabile de a pune la dispoziție electroni.

Toate bazele Brönsted sunt în același timp și baze Lewis, datorită faptului că un proton nu poate fi acceptat (și legat coordinativ) decât de o moleculă care, la unul din atomii săi, dispune de dublet de electroni neparticipanți, ceea ce este caracteristic și bazelor de tip Lewis:



În cazul acizilor, cele două teorii nu concordă, acizii de tip Brönsted necorespunzând definiției electronice; acizii de tip Lewis sunt considerate moleculele având deficit de electroni (ex. SO_3 , AlCl_3 , BF_3 etc) sau chiar ioni pozitivi (ex. H^+ etc).

Noțiunea de aciditate în cazul compușilor organici, în concordanță cu definiția lui Brönsted este mult mai nuanțată în comparație cu acizii anorganici.

Astfel, în cazul compușilor organici, în funcție de valoarea exponentului de aciditate, pK_a , se disting: acizi tipici, pseudoacizi, acizi foarte slabi și subacizi.

Acizii tipici au valori pK_a până la 8; ei pot ioniza în soluții apoase, au acțiune asupra indicatorilor, pot fi neutralizați sau esterificați în condiții obișnuite. Exemple de acizi tipici: acid formic $pK_a = 3,77$, acid acetic = 4,74, acid benzoic = 4,20, acid fluoracetic = 2,59 etc.

Pseudoacizii sunt compuși organici în care ionizarea are loc la nivelul legăturii C-H lăbilizată de substituenți cu efecte puternic atrăgătoare de electroni (NO_2 , CO, COOR etc), anionul format (baza conjugată) prezintă structuri mezomere care-l stabilizează. Pseudoacizii se pot neutraliza cu baze formând săruri, dar reacțiile au loc cu viteze mici în comparație cu acizii obișnuți. Exemple de pseudoacizi: nitroderivați alifatici primari sau secundari, aldehide alifatiche, β -cetoesteri etc. Pseudoacizii se caracterizează prin valori ale pK_a cuprinse între 8-10.

Acizii foarte slabi sunt substanțele organice care pot forma săruri cu bazele, dar nu impresionează indicatorii; valorile pK_a sunt cuprinse între 8-12. Compuși din această clasă își datorează aciditatea existenței unei conjugări care stabilizează anionul (baza conjugată). Exemple de acizi foarte slabi: fenolul cu $pK_a = 9,98$, alcoolul trifluoretic cu $pK_a = 11,42$ etc.

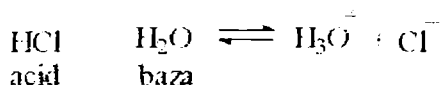
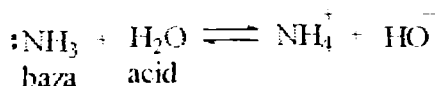
Subacizii sunt substanțe organice ale căror valori pK_a sunt cuprinse între 12-40; subacizii se caracterizează prin lipsa ionizării în medii apoase dar au capacitatea de a forma

cu unele metale, derivați care au comportare de baze tari. În această clasă se încadrează: alcoolii (ex.: alcoolul metilic $pK_a = 16$, alcoolul etilic $pK_a = 18$), cetonele (ex.: acetona $pK_a = 20$) și unele hidrocarburi (ex.: acetilena $pK_a = 25$, toluenul $pK_a = 35$, benzenul $pK_a = 37$, metanul $pK_a = 40$).

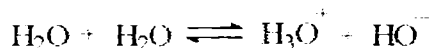
Caracterul bazic al substanțelor organice este determinat de prezența azotului aminic (în stare de hibridizare sp^3) și de disponibilitatea perechii sale de electroni neparticipanți de a accepta un proton. Tăria bazelor organice se situează în limitele de valori pK_a ale acizilor conjugați corespunzători și sunt cuprinse între 10 -12.

În cazul compușilor organici în care sunt posibile interacții electronice intramoleculare în care este implicat atomul de azot, caracterul bazic al acestora este diminuat apreciabil, fiind dependent de particularitățile structurale ale moleculei respective: prezența azotului și lipsa bazicității se întâlnește în cazul amidelor, nitrililor, nitroderivaților, oximelor, azidelor, etc.

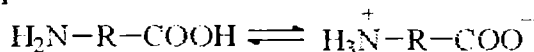
Caracter acido-bazic se întâlnește la unii compuși chimici și el constă în capacitatea aceluși compus de a se comporta ca acid în prezența bazelor și ca bază în prezența acizilor; asemenea compuși au caracter amfoter. Cel mai simplu caz este cel al moleculei de apă care poate juca rol fie de acid fie de bază în diferite reacții, ca de exemplu:



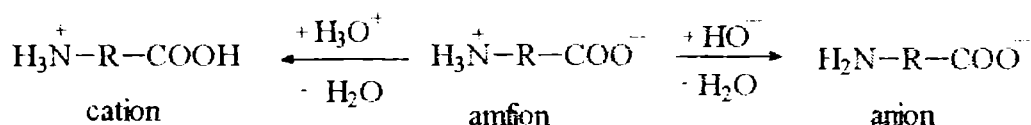
Autoionizarea apei poate fi descrisă tot ca un process acido-bazic: o moleculă de apă donează un proton (acid) altei molecule de apă care-l acceptă (baza):



Se cunosc compuși organici în molecula cărora există atât grupe acide cât și grupe bazice și care există în mod normal ca o sare internă sau amfion (ion dipolar Zwitterion), ca de exemplu aminoacizii:



Aminoacizii se comportă ca acizi (grupa $^+\text{NH}_3$ cedează un proton) în mediu bazic și ca baze (grupa $-\text{COO}^-$ acceptă un proton) în mediu acid, au deci caracter amfoter:



1.4.3. Obținerea compușilor ionici

Sărurile anorganice sunt în general compuși ionici și se obțin, în principal, prin reacția dintre un acid (sau un compus cu caracter acid) și o bază (sau un compus cu caracter bazic), reacție cunoscută sub numele de reacție de neutralizare.

Compușii organici ionici cu caracter de săruri sunt formați din două fragmente cu caracter ionic de semn contrar, în același mod ca și sărurile anorganice de tipul Na^+Cl^- ; ei se obțin de asemeni prin reacția dintre un acid (sau compus cu caracter acid) și o bază (sau compus cu caracter bazic).

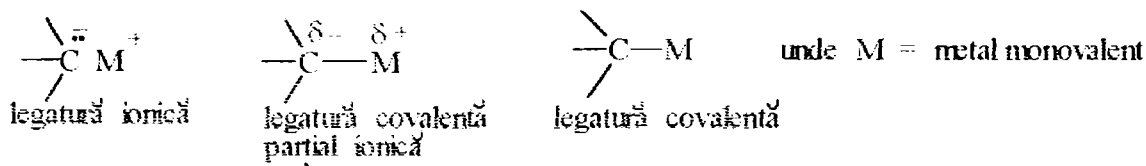
Compușii ionici anorganici sau organici sunt săruri tipice care se caracterizează prin următoarele proprietăți:

- sunt substanțe solide microcristaline,
- se topesc la temperaturi înalte,
- sunt solubili în apă datorită legăturilor de hidrogen și interacțiilor de dipol puternice care stabilizează ionii în soluție,
- au solubilitate redusă în solvenți organici polari,
- sunt insolubili în solvenți organici nepolari, cu excepția sărurilor cuaternare de amoniu cu radicali voluminoși pentru că aceștia oferă solventului o suprafață întinsă hidrocarbonată,
- soluțiile apoase conduc curentul electric,
- reacționează cantitativ și cu viteză mare.

Compușii ionici organici, stabili și cei mai des întâlniți, sunt compușii ce conțin:

- anionii carboxilat, cu sarcina electrică la oxigen
- cationii de amoniu, cu sarcina electrică la azot.

Se cunosc însă și alți compuși organici ionici, în care sarcina electrică se găsește la carbon, cei mai importanți fiind compușii care conțin un metal legat direct de carbon. Legătura carbon-metal poate fi ionică sau covalentă, deși în cei mai mulți compuși această legătură are un caracter intermediar:



Caracterul ionic sau covalent al legăturii carbon-metal este determinat de o serie de factori, dintre care importanță mare prezintă: electronegativitatea metalului, raza ionică a

metalului, stabilitatea carbanionului (determinată de efecte de hibridizare sau conjugare) și natura dizolvantului.

Legătura carbon-metal are un caracter ionic cu atât mai pronunțat cu cât metalul este mai electropozitiv și are o tendință mai mare de a forma ioni pozitivi stabili, cu configurație de gaz inert. Compușii organo-metalici cu caracterul ionic cel mai pronunțat vor fi cei ai elementelor din grupele I și II ale sistemului periodic, iar în fiecare grupă caracterul ionic va crește cu numărul atomic:



Atomii elementelor din subgrupa a II-a (Zn, Hg) și din grupa a IV-a (Ge, Sn, Pb) formează de regulă, compuși organo-metalici care prezintă caracteristicile unor legături covalente.

Compușii organici ai litiului, magneziului și aluminiului, prezintă un caracter intermediar între compușii organo-metalici cu caracter ionic și cei cu caracter covalent.

În tabelul nr. 1.4.1. sunt indicate cele mai importante proprietăți ale compușilor organo-metalici care permit aprecierea tipului de legătură carbon-metal pe care-l conțin.

Tabelul nr.1.4.1. Proprietăți specifice compușilor organo-metalici

Proprietatea	Compuși organo-metalici	
	Legătură ionică	Legătură covalentă
Stare de agregare:	solidă, pulberi	solidă sau lichidă
Fuzibilitate:	se descompun fără a se topi	ușor fuzibile
Solubilitate:	- solubili în eteri - insolubili în alcani (cu toți ceilalți solvenți reacționează)	- insolubili în apă - solubili în solvenți organici: hidrocarburi, derivați halogenați, eteri, sulfură de carbon
Conductibilitate în soluție:	conduc curentul electric	nu conduc curentul electric
Moment de dipol:	mare	mic
Activitate optică: RR'R''CM	nu prezintă	prezintă
Reactivitate chimică:	reactivi	puțin reactivi

Concluzia cercetărilor efectuate în clasa compușilor organo-metalici referitoare la natura legăturii carbon-metal, arată că nu există legătură carbon-metal exclusiv ionică sau exclusiv covalentă, caracterul acestei legături variind între cele două tipuri extreme de legături.

1.4.4. Tipuri de compuși organici ionici

Compușii organici ionici sunt formați din două fragmente cu caracter ionic de semn contrar, între care se stabilesc interacții electrostatice. Unul sau ambele fragmente ionice pot fi poliatomice în care atomii se leagă prin legături covalente: proprietățile fizice și chimice ale compușilor organici ionici sunt determinate însă de legătura ionică și nu de legăturile covalente.

Compușii organici ionici sunt destul de numeroși, astfel încât tratarea lor se va face pe criteriul atomului care poartă sarcina electrică, în:

- compuși cu sarcina la oxigen
- compuși cu sarcina la azot
- compuși cu sarcina la carbon

1.4.4.1. Compuși organici ionici cu sarcina la oxigen

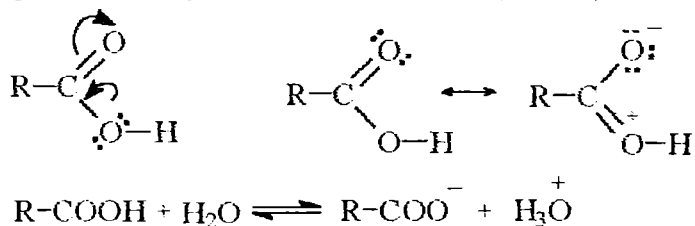
Compuși organici cu caracter acid, datorat prezenței grupei hidroxil în moleculă, sunt:

- acizii carboxilici $R-COOH$
- acizii sulfonici $R-SO_3H$
- fenolii $Ar-OH$
- alcoolii $R-OH$
- nitroderivații $R-CH_2-N \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \rightleftharpoons R-CH=N \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow O \end{matrix}$
- enolii $R-CH=C \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow OH \end{matrix} \rightleftharpoons R-CH_2-C \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow O \end{matrix}$

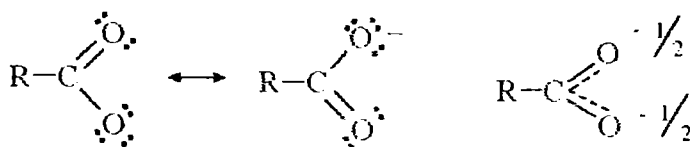
Caracterul acid al acestor compuși este determinat de particularitățile structurale ale moleculei, în strânsă legătură cu efectele electronice intramoleculare posibile.

Sărurile acizilor carboxilici

Cedarea protonului din grupa $-COOH$ caracteristică acizilor organici, se datorează electronegativității mari a oxigenului din grupa OH legată de un atom de carbon carbonilic, fapt care permite o conjugare internă $p-\pi$ în grupa funcțională carboxil:

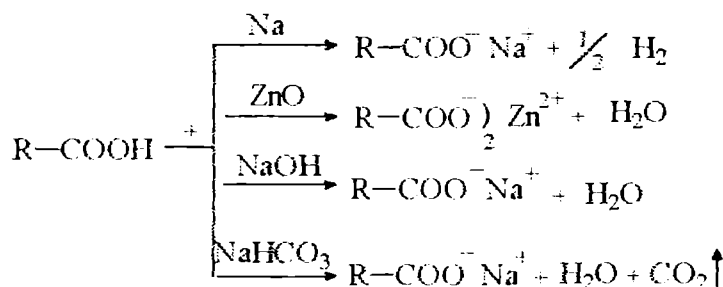


Ionul carboxilat format este stabilizat prin conjugare:



Dacă radicalul este atrăgător de electroni, conjugarea este avantajată, anionul se stabilizează și aciditatea se mărește; dacă radicalul este respingător de electroni, conjugarea se diminuează, anionul este destabilizat și aciditatea se micșorează. Aciditatea este deci rezultatul interacției dintre radical și grupa funcțională carboxil.

Practic, aciditatea unui acid organic se evidențiază ca și în cazul unui acid mineral, cu ajutorul următorilor reactivi: metale active, oxizi bazici, baze:



Acizii organici inferiori lichizi reacționează cu metalele active (Na, K) și cu oxizii bazici; toți acizii organici „se dizolvă” în hidroxizi, carbonați sau bicarbonați alcalini cu formare de săruri solubile, total ionizate în soluție apoasă. Prin acidulare cu acizii minerali (HCl, H₂SO₄), sărurile acizilor carboxilici regenerează acizii carboxilici corespunzători.

Prin comparație cu acizii minerali, acizii carboxilici sunt acizi slabi, dar se cunosc și acizi mai slabi decât aceștia: de exemplu, acidul carbonic, acidul cianhidric și acidul fenic (fenolul) care sunt eliberați din sărurile lor de către acizii organici.

Sărurile de amoniu obținute prin tratarea acidului carboxilic cu amoniac sau amine, sunt compuși ionici, care în funcție de bazicitatea aminei disociază reversibil ca și sărurile de amoniu anorganice.

Sărurile cu metalele alcalino-pământoase sunt greu solubile în apă și precipită; sărurile cu unele metale tranzitionale, ca de exemplu Hg, Cu, nu sunt substanțe ionice și sunt insolubile în apă.

Acizii dicarboxilici formează două tipuri de săruri: o sare acidă (HOOC-R-COO⁻ M⁺) obținută prin neutralizarea unei singure grupe carboxil și o sare neutră obținută prin neutralizarea ambelor grupe carboxil.

Sărurile de sodiu ale acizilor grași având catene C₁₂-C₁₈, cunoscute sub numele de *săpunuri*, prezintă asemănări dar și deosebiri cu sărurile de sodiu ale acizilor inferiori.

Prezintă asemănări doar în soluții diluate, când există sub formă de ioni individuali RCOO^- și Na^+ , hidratați cu molecule de apă.

Se deosebesc în soluții concentrate, când anionii RCOO^- se găsesc sub formă de asociații numite miceli (vezi vol. I.p.275).

Sărurile acizilor sulfonici

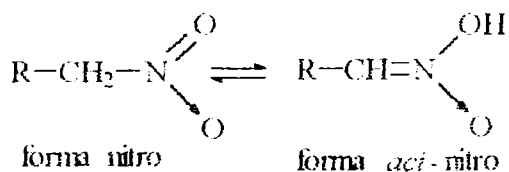
Acizii sulfonici, acizii alchil aril-sulfonici și sulfatii acizi de alchil au caracter acid puternic (asemănător acizilor minerali), ei se transformă ușor și rapid în sărurile de sodiu corespunzătoare, de forma: $\text{R-SO}_3\text{Na}^+$, $\text{R-OSO}_3\text{Na}^+$, $\text{R-Ar-SO}_3\text{Na}^+$

Acești compuși ionici prezintă multe asemănări cu săpunurile, atât ca structură chimică cât și ca proprietăți de spălare; ei se numesc detergenți anionici (când conțin o catenă alchilică de 12-18 atomi de carbon sau o catenă mixtă aril-alchilică cu 8-12 atomi de carbon).

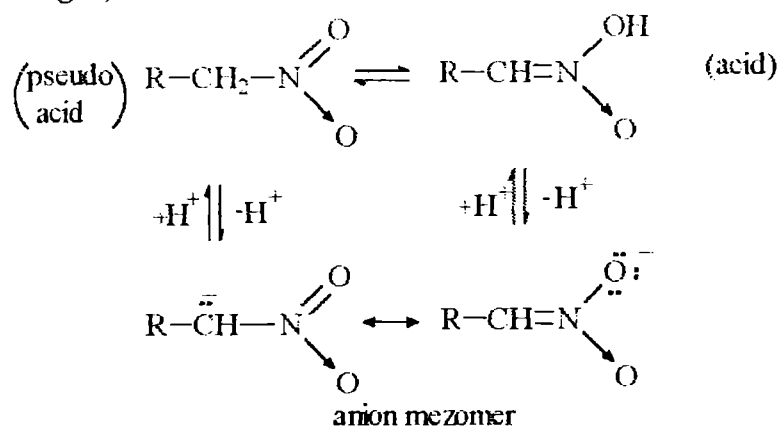
Deosebirea principală dintre săpunuri și detergenți constă în aceea că săpunurile sunt biodegradabile (fapt ce se explică prin existența catenelor lineare cu număr par de atomi de carbon), în timp ce detergenții nu sunt biodegradabili (fapt datorat catenelor ramificate și cu număr impar de atomi de carbon, pe care le conțin)

Săruri ale *aci*-nitro-derivaților

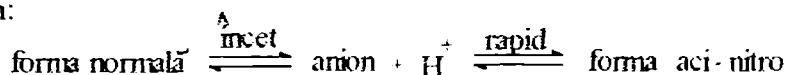
Nitro-derivații primari și secundari pot exista în două forme tautomere izolabile: forma nitro (normală) și forma *aci*-nitro (acid nitronic). La echilibru, forma *aci*-nitro se găsește într-o proporție foarte mică, nedecelabilă prin metode obișnuite:



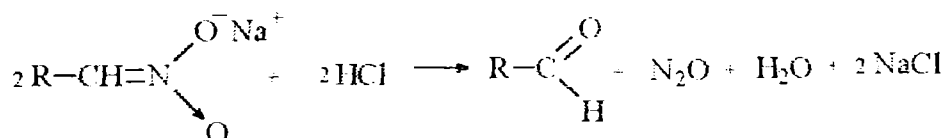
Nitro-derivații primari și secundari sunt acizi slabi ($\text{pK}_a = 8-10$) și sunt denumiți *pseudoacizi*. Caracterul acid al acestor compuși se datorează efectului inductiv $-\text{I}_s$ puternic atrăgător al grupei NO_2 care labilizează legătura C-H din poziția α fapt ce duce la posibilitatea desprinderii hidrogenului ca proton: carbanionul format este stabilizat prin conjugare cu anionul (la oxigen) formei *aci*-nitro:



Echilibrul între cele două forme tautomere se stabilește prin intermediul anionului mezomer comun:



aci-Nitro-derivații sunt acizi „adevărați”, relativ tari: ei se dizolvă rapid într-o soluție de hidroxid de sodiu cât și într-o soluție de carbonat de sodiu degajând bioxid de carbon; cu o soluție de clorură ferică dau o colorație roșie puternică, asemănătoare cu cea produsă de fenoli și enoli și care servește la identificarea lor. *aci*-Nitro-derivații nu sunt stabili, dar existența lor în soluție a fost dovedită experimental prin determinarea variației conductibilității electrice; în unele cazuri, ca de exemplu, cel al fenil-nitro-metanului, a fost izolată forma aci-nitro, solidă, care în timp s-a transformat în forma nitro, lichidă. Sărurile *aci*-nitro-derivaților se pot izola în stare solidă, sunt stabile, ușor solubile în apă, complet dissociate. Prin acidularea soluțiilor apoase ale sărurilor *aci*-nitro-derivaților cu un acid mineral, nu se regenerează nitro-derivatul de la care s-a pornit (așa cum ar fi de așteptat) ci se obține un compus carbonilic:

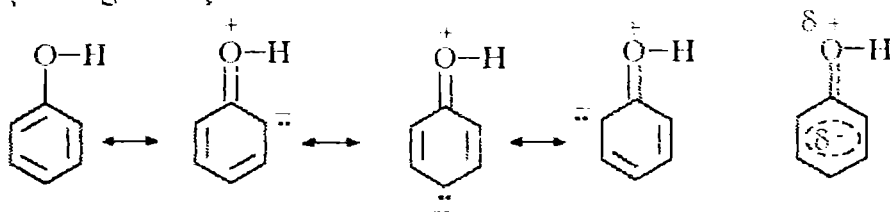


Forma nitro (normală) se dizolvă lent în hidroxid de sodiu, nu se dizolvă în soluția de carbonat de sodiu, nu dă colorație roșie cu soluția de clorură ferică. Viteza mică a reacției de neutralizare a nitro-derivaților primari și secundari este considerată ca un argument pentru desprinderea protonului de la un atom de carbon (pseudo-acid), desprindere mult mai dificilă decât în cazul în care hidrogenul este legat la un atom de oxigen (acid tipic).

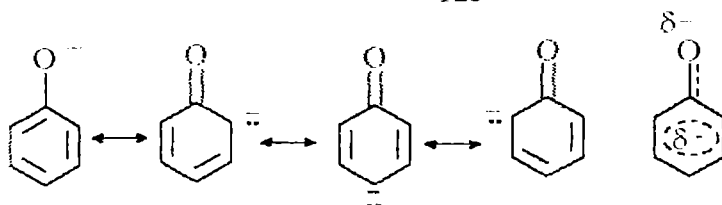
Nitro-derivații terțiari (și cei aromatici) nu prezintă tautomerie $\text{nitro} \rightleftharpoons \text{aci-nitro}$ neavând un atom de hidrogen în poziția α ; nu se dizolvă în hidroxizi alcalini și astfel se pot deosebi ușor de nitro-derivații primari și secundari.

Fenoxizi sau fenolați

Caracterul acid, al fenolilor se datorează interacțiilor electronice între electronii neparticipanți ai oxigenului și electronii π ai nucleului aromatic:



În urma conjugării $p-\pi$, atomul de oxigen se pozitivează și permite desprinderea hidrogenului ca proton; în ionul fenoxid conjugarea $p-\pi$ este mai puternică decât în fenol:



În reacția fenolului cu apa se stabilește următorul echilibru:

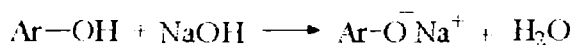


Acest echilibru este deplasat spre dreapta, atât ca urmare a deficitului de electroni al oxigenului din molecula fenolului cât și a stabilizării mai mari, prin conjugare, a ionului fenoxid comparativ cu fenolul.

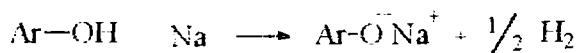
Fenolii sunt încadrați în clasa acizilor foarte slabi, caracterizându-se prin valori pK_a cuprinse între 8-10.

Aciditatea fenolilor substituiți depinde atât de natura și numărul substituenților, cât și de poziția ocupată în nucleul aromatic. Efectele electronice specifice fiecărui substituent vor influența aciditatea grupei fenolice astfel: cei atrăgători de electroni o vor mări, cei respingători de electroni o vor micșora. Dacă substituenții se vor afla în pozițiile *orto* sau *para*, ei vor putea influența aciditatea grupei —OH prin efect electromer; în poziția *meta* substituenții vor influența aciditatea grupei —OH doar prin efectul lor inductiv, deci mai slab. Cel mai spectaculos efect de mărire a acidității fenolului îl are grupa nitro când se află plasată în pozițiile *orto* sau *para*: astfel, 2,4,6-trinitrofenolul numit și acid picric are $\text{pK}_a = 0,25$, fiind mai tare decât acizii monocarboxilici tipici ($\text{pK}_a = 4-5$) și mult mai tare decât fenolul nesubstituit ($\text{pK}_a = 10$).

Datorită caracterului lor acid, fenolii formează săruri, numite *fenoxizi* sau *fenolați*, prin reacțiile lor cu hidroxizii alcalini sau cu carbonații alcalini:



Fenolii lichizi reacționează și cu metalele alcaline cu obținere de fenolați:

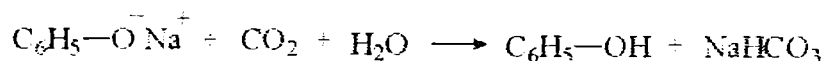


Spre deosebire de acizii carboxilici, fenolii nu reacționează, (nu se dizolvă) cu bicarbonatul de sodiu datorită acidității lor mai mici decât a acizilor carboxilici.

Această comportare diferită permite diferențierea (separarea) unui acid de un fenol. Excepție fac fenolii substituiți cu grupe atrăgătoare de electroni în poziția *orto* și *para*, cum sunt nitrofenolii și halogenofenolii.

Fenoxizii metalelor alcaline sunt parțial hidrolizați în soluții apoase; din acest motiv soluțiile fenoxizilor prezintă reacție bazică. Prin evaporarea acestor soluții, se obțin fenoxizii în stare solidă.

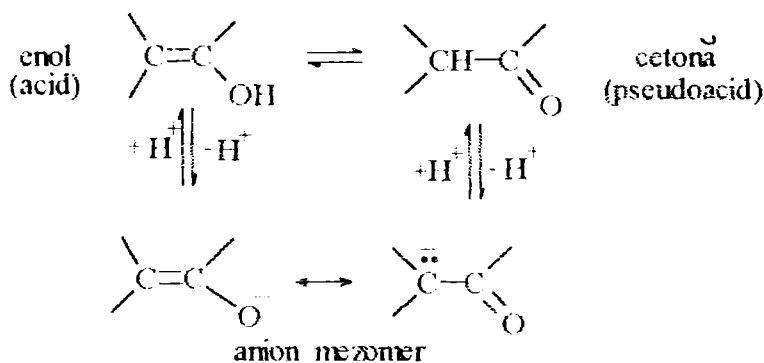
Prin acidulare, fenoxizii pun în libertate fenolii corespunzători; pentru acidulare se pot folosi acizii minerali, acizii carboxilici dar și acidul carbonic care este un acid mai tare decât fenolul:



Dintre sărurile fenolilor, importanță deosebită prezintă sărurile obținute prin reacția fenolilor cu clorura ferică, de forma: $\text{Ar—O}^-\text{Fe}^+\text{Cl}_2$, caracterizate printr-o culoare specifică fiecărui fenol. Această reacție de culoare a fenolilor este mult utilizată în analiza calitativă a compușilor organici.

Enolați

Enolii sunt compuși hidroxilici care conțin grupa hidroxil, legată direct de un atom de carbon implicat într-o legătură dublă: >C=C(OH)< . Enolii nu sunt stabili, ei trec rapid în formele tautomere carbonilice cu care se află în echilibru:

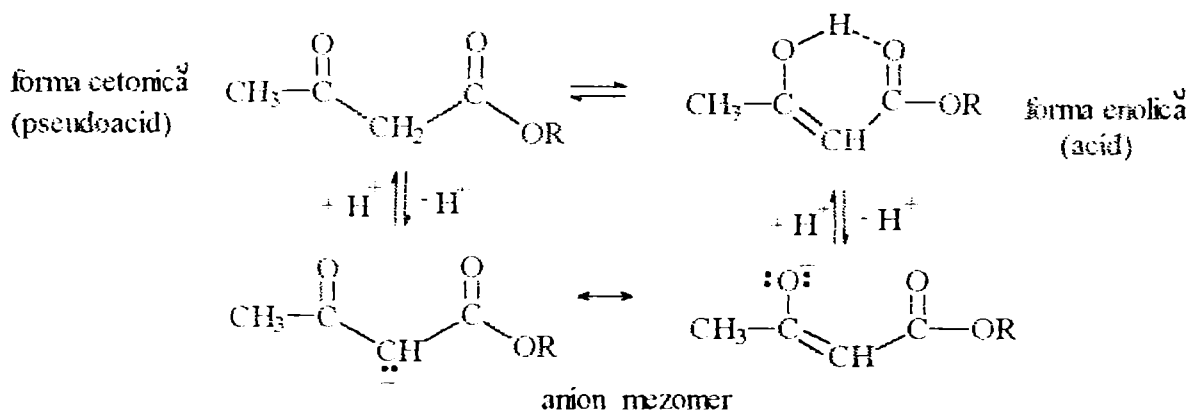


Echilibrul ceto-enolic este deplasat în favoarea formei tautomere care are cea mai mare stabilitate termodinamică.

În cazurile simple, ca de exemplu alcool vinilic și acetaldehidă, echilibrul tautomer este complet deplasat în favoarea acetaldehidei, mult mai stabilă termodinamic ca alcoolul vinilic. În cazul enolilor care conțin la atomul de carbon sp^2 , grupe atrăgătoare de electroni, cum ar fi: >C=O , —COOR , —NO_2 , stabilitatea enolilor crește și ei pot fi puși în evidență sau chiar izolați.

Esterul acetil-acetic, termenul reprezentativ al β -ceto-esterilor prezintă două forme tautomere în echilibru: forma cetonică (~ 93%) și forma enolică (~ 7%).

Cele două forme tautomere au fost izolate în stare pură la temperaturi coborâte și caracterizate prin metode chimice și fizice:

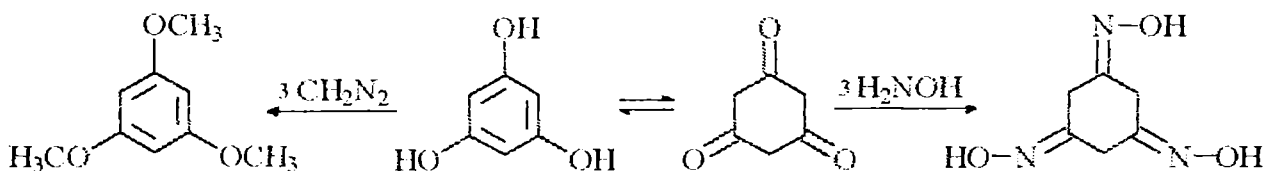


Forma cetonică ionizează mai încet decât forma enolică în care hidrogenul enolic are caracter de acid tipic; forma cetonică însă este termodinamic mai stabilă decât forma enolică.

Caracterul acid ($\text{pK}_a \approx 11$) al esterului acetilacetic se evidențiază prin dizolvarea în hidroxizi alcalini, carbonat de sodiu sau etoxid de sodiu în alcool, când se obține combinația sodată corespunzătoare; prin acidularea compusului sodat se regenerează esterul acetilacetic. Enolii, întocmai ca și fenolii, reacționează cu clorura ferică și generează o colorație specifică (roșie), fapt explicat prin existența aceleiași particularități structurale: $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{OH}$ în ambele combinații. Comportare asemănătoare esterului acetilacetic prezintă toți β -cetoesterii și β -cetonele care conțin cel puțin un hidrogen activ, enolizabil, în poziția α .

Esterii β -cetonici și β -dicetonele formează combinații ionice cu metalele alcaline, în timp ce cu metalele bi- și trivalente (Cu, Ni, Al) formează combinații covalente.

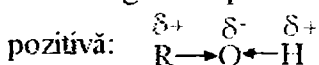
Fenolii pot fi considerați enoli stabili (datorită conjugării), forma tautomeră cetonică fiind instabilă. În cazul fenolilor polihidroxilici, forma tautomeră cetonică devine mai stabilă și ea poate fi pusă în evidență cu ajutorul reacțiilor specifice:



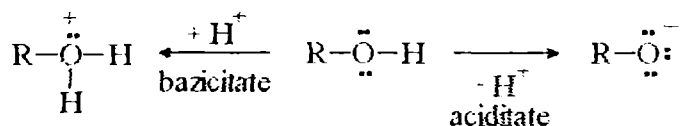
Deplasarea echilibrului tautomer înspre una sau cealaltă formă tautomeră se realizează la cererea reactantului specific fiecărei forme.

Alcoxizi sau alcoolați

Legătura $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{OH}$ din alcooli este o legatură polară; oxigenul fiind puternic electronegativ capătă o polaritate negativă, iar carbonul și hidrogenul vor avea o polaritate



Alcoolii, ca și apa, au atât caracter acid cât și caracter bazic, slab:



Caracterul bazic al alcoolilor duce la formarea unei legături covalent-coordinative cu un proton, etapă esențială în reacțiile alcoolilor în cataliză acidă; caracterul acid al alcoolilor duce la formarea de săruri, numite *alcoolați* sau *alcoxizi*, prin reacția cu metalele alcaline (Na, K, Li), reacție însoțită de degajare de hidrogen.



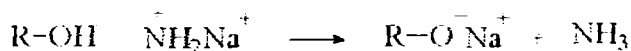
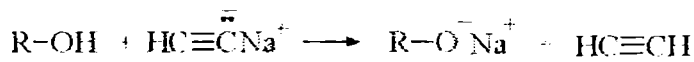
Alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa (alcoolii reacționează cu metalele alcaline mai puțin violent decât apa); se caracterizează prin valori pK_a cuprinse între 16-19 și sunt încadrați în clasa *subacizilor*.

Alcoxizii se pot obține din alcoolii și pe calea altor reacții:

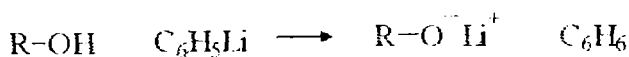
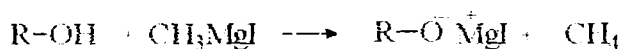
- cu hidruri alcaline:



- cu acetiluri sau amiduri alcaline:



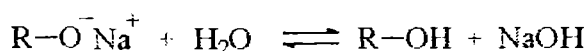
- cu compuși organo-magnezieni sau organo-litici:



Reacția unui alcool cu iodura de metil-magneziu stă la baza dozării „hidrogenului activ” din alcoolii (metoda Zerevitinov) prin măsurarea volumului de metan degajat. Metoda Zerevitinov se folosește în general pentru determinarea cantitativă a hidrogenului slab acid („activ”) din fenoli, amine, apă etc.

Alcoxizii puri se prezintă sub formă de pulberi albe higroscopice și se pot obține prin evaporarea excesului de alcool dintr-o soluție de sodiu și alcool.

Alcoolații metalelor alcaline sunt substanțe ionice ce conțin ionul alcoxid $\text{R}-\text{O}^-$ (analog ionul hidroxil HO^-) alături de cationi metalici. Alcoxizii sunt sensibili față de apă: cu apa se stabilește un echilibru ionic, care în exces de apă este deplasat total spre dreapta, regenerând alcoolul:

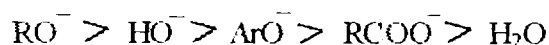


Din acest motiv alcooxizii se prepară utilizând alcooli anhidrii.

Hidroliza alcoolaților dovedește faptul ca ionul alcoxid $R-O^-$ este mai bazic decât ionul hidroxil HO^- , pe care-l poate deplasa din apă: bazicitatea mare a ionilor alcoxid este dovedită de capacitatea lor de a extrage protonul din legături C-H activate, acidifiante.

Alcooxizii sunt baze tari și nucleofili tari, fapt care explică utilizarea lor atât în calitate de reactanți cât și în calitate de catalizatori.

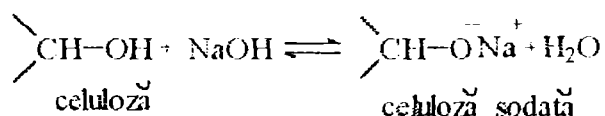
Nucleofilitatea (afinitatea față de carbocation) scade paralel cu scăderea bazicității (afinitatea față de proton) în seria:



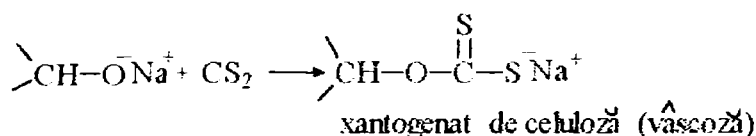
Bazicitatea și nucleofilitatea mai mică a ionului fenoxid ArO^- față de ionul alcoxid RO^- se explică printr-un efect de conjugare (în cazul fenoxidului sarcina negativă nu este localizată la oxigen ca în alcoxid, ci este disipată în nucleu).

În cazul alcoolilor polihidroxicici (poliolilor), caracterul acid se accentuează comparativ cu alcoolii monohidroxicici (ca urmare a însumării caracterului slab acid al fiecărei grupe hidroxil) fapt care se constată experimental prin capacitatea poliolilor de a reacționa cu hidroxizii alcalini, reacție pe care nu o prezintă alcoolii monohidroxicici. Poliolii lichizi, ca de exemplu glicerina, reacționează și cu metalele alcaline. Alcoolații obținuți prin reacția poliolilor cu hidroxizii alcalini, sunt substanțe ionice, solubile în apă.

Celuloza poate fi considerată un polioliol, iar reacția acesteia cu hidroxidul de sodiu prezintă o deosebită importanță practică. Prin tratarea celulozei cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu se obține o combinație sodată numită „alcali-celuloză” sau celuloză sodată:



Reacția este o neutralizare, iar „alcali-celuloza” are caracterul unui alcoxid (macromolecular), fapt dovedit prin reacțiile pe care le suferă, întocmai ca și alcooxizii proveniți din alcoolii monohidroxicici, ca de exemplu, reacția cu sulfura de carbon:



Cecetările au arătat că din cele trei grupe hidroxil dintr-un rest de glucoză din celuloză, doar una singură se transformă în alcoxid, prin reacția cu hidroxidul de sodiu.

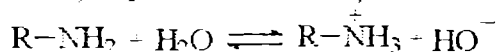
Alcoolii polihidroxilici cât și cei monohidroxilici formează alcoolați și cu alte metale (Cu, Ca, Pb, Al) dar în acești compuși legătura oxigen-metal este covalentă și nu ionică.

1.4.4.2. Compuși organici ionici cu sarcina la azot

Sărurile aminelor

Aminele, întocmai ca și amoniacul, prezintă caracter bazic datorită perechii de electroni neparticipanți ai azotului care poate fixa protonul cedat de un acid.

În soluție apoasă are loc reacția de echilibru hidrolitic:



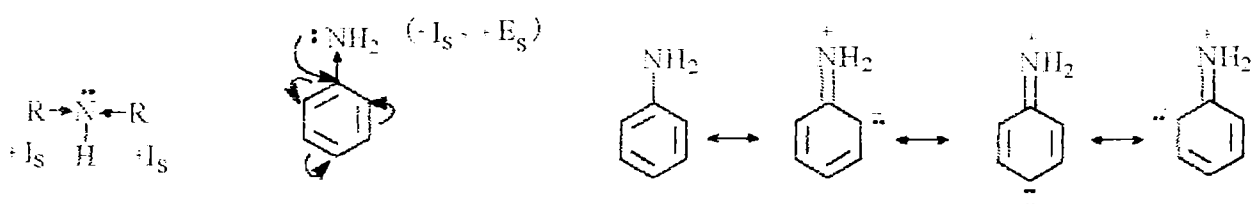
Bazicitatea aminelor variază în funcție de numărul și natura radicalilor de la atomul de azot, bazicitatea descrescând în ordinea:



Aminele alifatiche au constante de bazicitate K_b , de ordinul $10^{-3} - 10^{-5}$ adică pK_b are valori cuprinse între 3-5. Acizii conjugați ai aminelor alifatiche, ioni de alchilamoniu, sunt acizi slabi ($pK_a = 9-11$), dar mai tari decât alcoolii ($pK_a = 16-19$) sau apa ($pK_a = 14$).

Aminele alifatiche sunt mai bazice decât aminele aromatice datorită efectului $+I_s$ al radicalilor alchil care determină creșterea densității electronice la atomul de azot; la aminele aromatice datorită

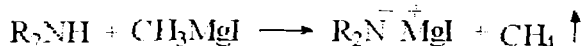
conjugării între electronii p neparticipanți ai azotului și electronii π ai nucleului aromatic, densitatea electronică la nivelul atomului de azot scade, scăzând și capacitatea de fixare a protonului.



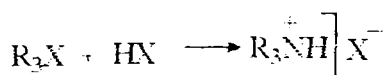
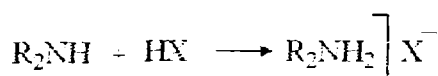
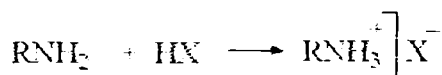
Bazicitatea aminelor aromatice este influențată de natura substituenților atât din nucleul benzenic cât și de la atomul de azot, fapt ce se explică prin efectele electronice specifice fiecărui substituent în parte: substituenții respingători de electroni măresc bazicitatea, iar substituenții atrăgători de electroni micșorează bazicitatea. Poziția substituenților în nucleul benzenic este de asemenea importantă: unul și același substituent determină o acțiune diferită asupra bazicității dacă se află în pozițiile *orto* sau *para* (prin efect E) sau *meta* (prin efect I).

Legătura N-H din amine ca și din amoniac este o legătură polară având polul negativ la azot și polul pozitiv la hidrogen, dar tendința de a ceda protonul și a forma ionul de

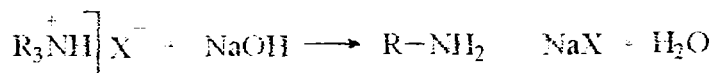
amidură este mică. Caracterul slab acid („activ”) al hidrogenului aminic este dovedit prin reacția Zerevitinov, întocmai ca la alcooli:



Aminele reacționează cu acizii minerali și formează sărurile de amoniu corespunzătoare; aceste săruri sunt substanțe solide, ușor solubile în apă, greu solubile în solvenți nepolari:



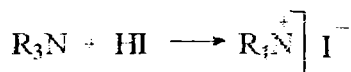
Din sărurile lor, aminele pot fi regenerate prin tratare cu hidroxizi alcalini:



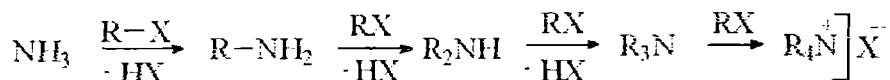
Transformarea aminelor în săruri de amoniu solubile se utilizează, atât pentru solubilizarea aminelor insolubile cât și pentru separarea lor din amestecuri cu alte substanțe neutre.

Hidroxizii aminelor $\left[RNH_3 \right] HO^{\ominus}$, întocmai ca și hidroxidul de amoniu $\left[NH_4 \right] HO^{\ominus}$ nu sunt stabili în stare pură la temperatură obișnuită, echilibrul deplasându-se spre stânga în cazul concentrării soluției.

Aminele terțiare reacționează cu derivații halogenați reactivi (RBr sau RI) cu formarea sărurilor cuaternare de amoniu:



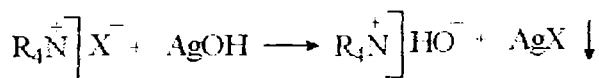
Sărurile cuaternare de amoniu se mai pot obține pornind fie de la amoniac, fie de la amine primare prin tratarea acestora cu derivat halogenat în exces, în prezență de hidroxid de sodiu:



Se obțin săruri de amoniu cuaternare atât de la aminele alifatiche cât și de la cele aromatice, excepție făcând cele cu o bazicitate foarte redusă (ex.: difenilamina, trifenilamina) sau cele împiedicate steric.

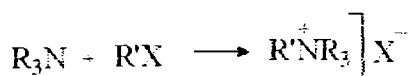
Sărurile cuaternare de amoniu pot conține radicali hidrocarbonați identici sau diferiți.

Sărurile cuaternare de amoniu reacționează cu oxid umed de argint (care reacționează ca AgOH) și se transformă în hidroxizii corespunzători:



Hidroxizii de tetralchilamoniu sunt baze puternice, complet dissociate în ioni, asemănătoare hidroxizilor metalelor alcaline. Bazele cuaternare de amoniu, spre deosebire de hidroxizii aminelor, pot fi obținute prin evaporarea soluțiilor lor apoase, la rece: se prezintă sub forma unor cristale incolore, higroscopice.

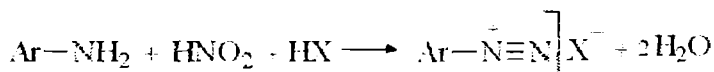
Detergenții cationici sunt compuși care conțin o catenă lungă având C₁₂-C₁₈ legată de o grupă cuaternară de amoniu; ei se obțin prin reacția dintre o amină terțiară și un derivat halogenat având o catenă hidrocarbonată normală alifatică:



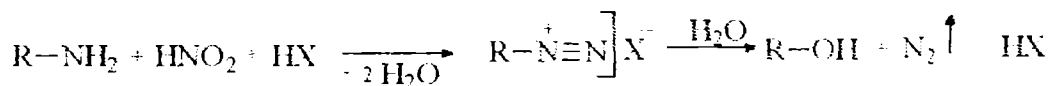
Detergenții cationici se mai numesc și săpunuri inverse și se folosesc ca dezinfectanți.

Săruri de diazoniu

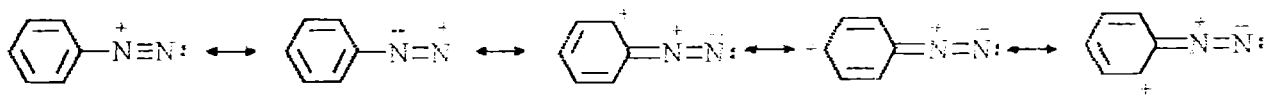
Aminele primare aromatice tratate cu acid azotos în prezență de acizi minerali se transformă în săruri de diazoniu (sau arendiazoniu), stabile la temperaturi cuprinse între 0-5°C.



Aminele primare alifactice reacționează cu acidul azotos în aceleași condiții ca și aminele primare aromatice, dar se transformă în alcooli: sarea de diazoniu formată intermediar este instabilă chiar la temperaturi de 0°C și se descompune ușor:



Stabilitatea mai mare a sărurilor de diazoniu aromatice, în comparație cu cele alifactice, se datorează conjugării grupei diazo cu electronii π ai nucleului aromatic:



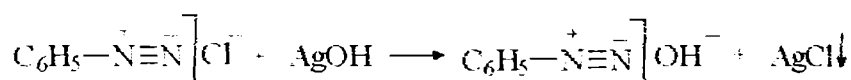
Transformarea aminelor primare aromatice în săruri de diazoniu are loc cu atât mai ușor cu cât acestea sunt mai bazice; aminele aromatice cu bazicitate redusă se diazotează mai greu, doar în prezență de acid sulfuric concentrat.

Sărurile de diazoniu solide sunt explozive, de aceea ele sunt dificil de folosit; în general ele nu se izolează din soluțiile apoase în care se obțin, ci se utilizează direct aceste soluții care nu prezintă nici un pericol.

Sărurile de arendiazoniu, prezintă o mare reactivitate, fapt care stă la baza utilizării lor ca intermediari valoroși în sinteza organică (coloranți azoici, fenoli, nitrili etc).

Sărurile de diazoniu sunt sărurile unor baze tari comparabile cu sărurile cuaternare de amoniu.

Baza corespunzătoare sării de diazoniu, hidroxidul de diazoniu, nu se poate obține în stare pură; ea se formează în soluție apoasă diluată. la tratarea clorurii de diazoniu cu oxid umed de argint:



Măsurându-se conductibilitatea electrică a acestei soluții s-a putut stabili că hidroxidul de diazoniu este o bază tare, complet ionizată.

Dacă se tratează sărurile de diazoniu cu un hidroxid alcalin, în exces, la rece, se formează sărurile de sodiu ale diazoacizilor (diazotați) cu structura : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{O}^-\text{Na}^+$

1.4.4.3. Compuși organici ionici cu sarcina la carbon

Prin ruperea legăturilor covalente din compuși organici pot fi generate specii chimice care au la unul din atomii de carbon orbitali neimplicați în legătura chimică.

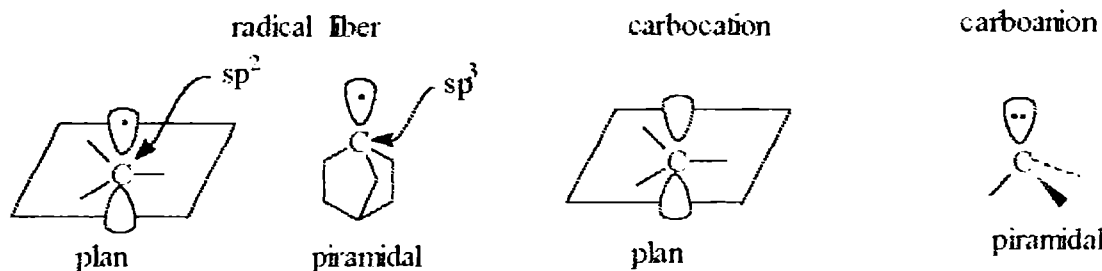
Aceste specii chimice pot fi: radicali liberi, R^\bullet , carbocationi R^+ și carbanioni R^- .

Radicalii liberi, carbocationii și carbanionii pot fi primari, secundari sau terțiari; stabilitatea lor este determinată de conținutul energetic care este strâns legat de structura lor. Radicalii liberi, carbocationii și carbanionii stabilizați prin conjugare au o viață mai lungă decât cei în care conjugarea nu este posibilă; aceștia din urmă, deși foarte reactivi, au fost totuși puși în evidență prin metode fizice, ca intermediari în reacțiile chimice.

Stabilitatea acestor intermediari descrește astfel:

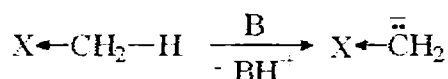
- radicali liberi: $^\bullet\text{C}_{\text{terț}} > ^\bullet\text{C}_{\text{sec}} > ^\bullet\text{C}_{\text{prim}} > ^\bullet\text{CH}_3$
- carbocationi: $^+\text{C}_{\text{terț}} > ^+\text{C}_{\text{sec}} > ^+\text{C}_{\text{prim}} > ^+\text{CH}_3$
- carbanioni: $^-\text{CH}_3 > ^-\text{C}_{\text{prim}} > ^-\text{C}_{\text{sec}} > ^-\text{C}_{\text{terț}}$

Geometria acestor intermediari poate fi plană (atomul de carbon păstrând caracteristicile hibridizării sp^2) sau tetraedrică – piramidală (atomul de carbon păstrând caracteristicile hibridizării sp^3):



Aciditatea hidrocarburilor. Este bine stabilită că tendința de a ceda un proton (aciditatea) unei baze depinde de electronegativitatea atomului de care este legat hidrogenul, aciditatea descrescând în ordinea: X-H > O-H > N-H > C-H.

Formarea carbanionilor prin ruperea unei legături C-H cu cedarea unui proton unei baze este facilitată (și stabilitatea lor este mărită), dacă există substituenți atrăgători de electroni legați de carbonul de la care este eliminat protonul:

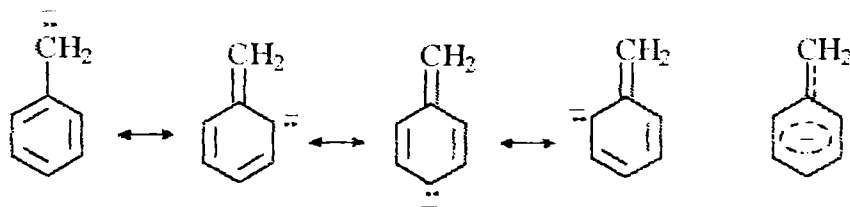


Din acest motiv, alcanii și cicloalcanii nu cedează protoni în condiții normale, neexistând baze suficient de puternice pentru a-i accepta.

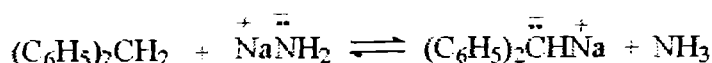
Carbanioni ai alcanilor simpli sunt conținuți în compuși organo-metalici, cum sunt compușii sodiului, magneziului, etc. Deși acești compuși reacționează în general, sub formă de carbanioni, ei nu pot fi considerați ca simple săruri R^-M^+ , deoarece în mulți dintre acești compuși, legătura dintre carbon și metal este parțial covalentă.

Hidrogenii benzilici din aril-alcani au, spre deosebire de hidrogenii din alcani și cicloalcani, un caracter slab acid. Ei pot fi cedați unei baze mai tari decât carbanionul benzilic care se formează prin cedarea acestor protoni.

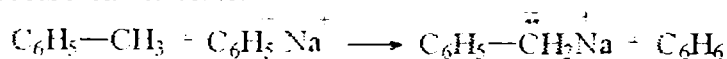
Aciditatea hidrogenilor benzilici se datorează stabilizării prin conjugare a carbanionului rezultat și crește cu mărirea numărului de cicluri benzenice legate de atomul de carbon benzilic. Difenilmetanul este mai acid decât toluenul, iar trifenilmetanul este cel mai tare acid din seria fenilmetanilor.



Fenilmetanii formează carbanioni doar în condiții foarte energice, utilizând baze puternice, cum este ionul de amidură, cu stabilirea unui echilibru:



Benzenul, acid mai slab decât toluenul, reacționează numai cu carbanionii alchil de tipul metil-litiu, butil-litiu, baze extrem de tari, fiind anionii unor acizi extrem de slabi cum sunt hidrocarburile saturate.



Hidrocarburile fiind acizi foarte slabi în comparație cu apa, anionii lor nu pot exista în prezența apei.

Aciditatea hidrocarburilor determinată indirect, în absența apei, se exprimă pe scara exponenților de aciditate pK_a . Metanului, cel mai slab acid îi corespunde baza cea mai tare: anionul metil. Acidul mai tare dislocuiește acidul mai slab din combinația sa sodată, iar anionul acidului mai slab extrage protonul acidului mai tare: aciditatea unor hidrocarburi și bazicitatea carbanionilor corespunzători este redată în tabelul nr. 1.4.2.

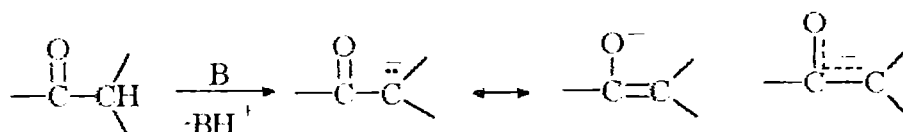
Tabelul nr. 1.4.2. Aciditatea unor hidrocarburi și bazicitatea carbanionilor respectivi

	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C_6H_6	CH_4	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
pK_a	25	31	33	35	36.5	37	40	~ 42
acid mai tare	→		aciditatea scade	→			acid mai slab	
	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}^-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}^-$	C_6H_5^-	CH_3^-	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^-$
bază mai slabă	→		bazicitatea crește	→			bază mai tare	

Mult mai ușor decât hidrocarburile saturate și aromatice, cedează protoni, formând carbanioni, unele hidrocarburi ce se află în anumite stări de hibridizare (acetilenele) sau de conjugare (ciclopentadiena, etc).

O influență stabilizatoare asupra carbanionilor, mai mare decât grupele fenil, o au grupele atrăgătoare de electroni, cum sunt CO din aldehide, cetone și esteri, grupele NO_2 din nitro-derivați, grupele CN din nitrili, grupa SO_2 etc.

Acțiunea acidifiantă a grupelor funcționale atrăgătoare de electroni asupra legăturii C-H vecine (α) se explică prin faptul că pe de o parte aceste grupe măresc polaritatea legăturii C-H prin efectul lor $-I_s$, iar pe de altă parte, asigură conjugarea cu perechea de electroni rămasă după plecarea protonului, stabilizând astfel carbanionul format:



În tabelul nr. 1.4.3. se găsesc indicate valorile pK_a pentru o serie de compuși având hidrogen activ, valori care permit o evaluare și o comparare a efectului atrăgător de electroni a unor grupe funcționale.

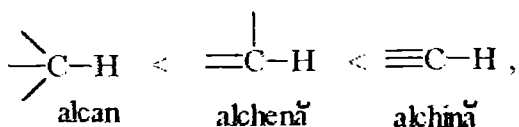
Tabelul nr. 1.4.3. Exponenți de aciditate ai unor acizi foarte slabi

Compusul	pK_a	Compusul	pK_a
$H_2C(NO_2)_2$	4	$H_2C(CN)_2$	11,2
$H_2C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix}$	5,8	$H_2C(COOR)_2$	13,5
HCR_2-NO_2	7,8	H_3C-CHO	17
$H_2C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$	8,5	$H_3C-CO-CH_3$	20
$H_2C(COCH_3)_2$	9	$H_3C-SO_2-CH_3$	23
$H_2C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix}$	9	$H_3C-COOC_2H_5$	24
H_3C-NO_2	10	$H_2C \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown CN \end{matrix}$	25
$H_2C \begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$	11	$H_3C-SO-CH_3$	33,5

Compuși metalici ai alchinelor (acetilenelor)

Legătura $\equiv C-H$ din alchine are un caracter mai acid decât legăturile simple $C-H$ din alchene sau alcani, fapt datorat hibridizării atomului de carbon triplu legat. Carbonul cu hibridizare sp din acetilenă conține o proporție mai mare de orbital s (1/2) decât când este hibridizat sp^2 , în alchene (1/3 orbital s) sau decât când este hibridizat sp^3 , în alcani (1/4 orbitali s); în consecință, în comparație cu alchenele și alcanii, atomul de carbon cu hibridizare sp reține mai puternic electronii legăturii $\equiv C-H$ și hidrogenul poate fi cedat mai ușor ca proton.

Dacă aciditatea hidrogenului în cele trei clase de hidrocarburi crește în ordinea:

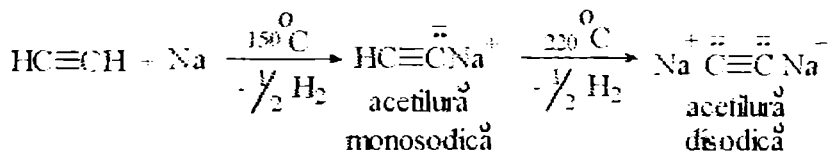


bazicitatea anionilor formați scade în ordinea: $\bar{\text{C}}\text{H}_3 > \text{H}_2\text{C}=\bar{\text{C}}\text{H} > \text{HC}\equiv\bar{\text{C}}$

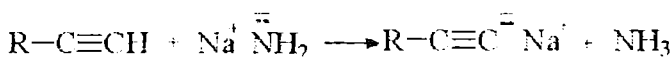
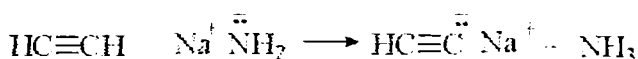
Acetilurile ionice se obțin în reacțiile acetilenei sau alchinelor marginale $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ cu metalele alcaline și alcalino-pământoase.

Acetilura de sodiu (sau de potasiu) se poate obține prin:

- trecerea acetilenei peste sodiu metalic la temperatură ridicată:

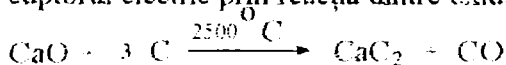


- tratarea acetilenei și acetilenelor marginale cu amidură de sodiu (potasiu) în amoniac lichid:

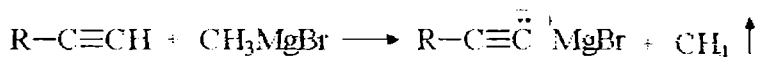
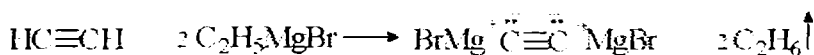


- tratarea acetilenei cu NaOH (KOH) solid în N-metil pirolidonă (în care acetilena este solubilă), în condiții anhidre.

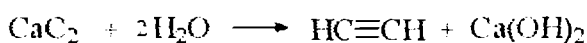
Carbura de calciu, carbidul, este o acetilură de calciu ce conține ionul $\bar{\text{C}}\equiv\bar{\text{C}}$; carbidul se obține în cuptorul electric prin reacția dintre oxidul de calciu și cărbune:



Compușii organomagnezieni ai acetilenelor se obțin prin reacția dintre acetilenă și un organomagnezian obișnuit (metil sau etil):



Acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt substanțe stabile la temperatură obișnuită, dar hidrolizează ușor în prezența apei cu formare de acetilenă:



Acetilurile de sodiu și compușii organo-magnezieni ai acetilenelor sunt compuși reactivi, utilizați în sinteza organică în reacții cu creștere de catenă (cu formare de noi legături C-C).

Acetilurile metalelor tranzitionale: acetilura de argint C_2Ag_2 , acetilura de cupru (I) C_2Cu_2 sunt substanțe cu legături predominant covalente între carbon și metal; acetilura de cupru I obținută din acetilenă și clorură diaminocuproasă este un precipitat roșu-violet, utilizată pentru recunoașterea acetilenei chiar în urme.

2. COMPUȘI ORGANICI MACROMOLECULARI NATURALI ȘI SINTETICI

Compușii macromoleculari sunt alcătuiți din molecule mari care au masa moleculară cuprinsă între câteva mii și câteva milioane.

Ei se pot clasifica după diferite criterii.

Tabelul nr.2.1. Clasificarea compușilor macromoleculari

Nr. crt.	Criteriul de clasificare	Tipul de compuși macromoleculari	Exemple de compuși macromoleculari
1	După proveniență	<u>Naturali</u>	Hidrocarburi: cauciuc, gutapereă Polizaharide: celuloză, amidon, glicogen, pectină Proteine: cazeină, gelatină, cheratină, acizi nucleici
		<u>Artificiali</u> obținuți prin modificarea polimerilor naturali	Nitritul de celuloză, acetatul de celuloză
		<u>Sintetici</u> obținuți prin: $\left\{ \begin{array}{l} \text{polimerizare} \\ \text{copolimerizare} \\ \text{policondensare} \end{array} \right.$	Polițtena, polistirenul Copolimerul butadien-stiren Bachelite, poliesteri, poliamide
2	După compoziția chimică	<u>Carbocatenari</u> -catenele sunt formate exclusiv din atomi de C și H	Polițtenă, polistiren, polizopren, policlorură de vinil
		<u>Heterocatenari</u> -catenele sunt formate și din alți atomi în afară de C și H: O, N, Si	Poliesteri, poliamide, poliuretani
3	După starea de agregare	<u>Lichizi</u> : - sticloși - înalt elastici - fluizi <u>Solizi</u>	

4.	După forma catenei principale	a) <u>Liniară</u> (filiformă) care poate fi: - <u>izotactică</u> , în care toți atomii de C au aceeași configurație (fig.2.1)	Polipropilena obținută prin polimerizarea stereospecifică în prezență de catalizatori Ziegler-Natta
		- <u>sindiotactică</u> , în care configurațiile de atomi de C asimetrici variază alternativ de-a lungul catenei (fig.2.1)	
		- <u>atactică</u> , în care configurațiile atomilor de C asimetrici variază la întâmplare de-a lungul catenei (fig.2.1)	Polipropilena obținută prin mecanism radicalic, policlorura de vinil, polibutadiena
4.		b) <u>ramificată</u> : -	
		c) <u>tridimensională</u>	
5.	După comportarea la încălzire	<u>Termoplastici</u> (se înmoaie la încălzire și își păstrează la răcire forma dată)	Polistiren, novolac
		<u>Termorigizi</u> sau <u>termoreactivi</u> (prin încălzire suferă reacții chimice, de aceea nu mai revin la răcire la proprietățile inițiale)	Rezoli și rezitoli
6.	După proprietățile tehnice	<u>Elastomeri</u> (la aplicarea unei tensiuni relativ mici se alungesc foarte mult)	Polibutadiena, poliizoprenul, polidiene
		<u>Plastomeri</u> (la aplicarea unei tensiuni se deformează și își păstrează deformarea după încetarea aplicării ei)	Polietena, policlorura de vinil

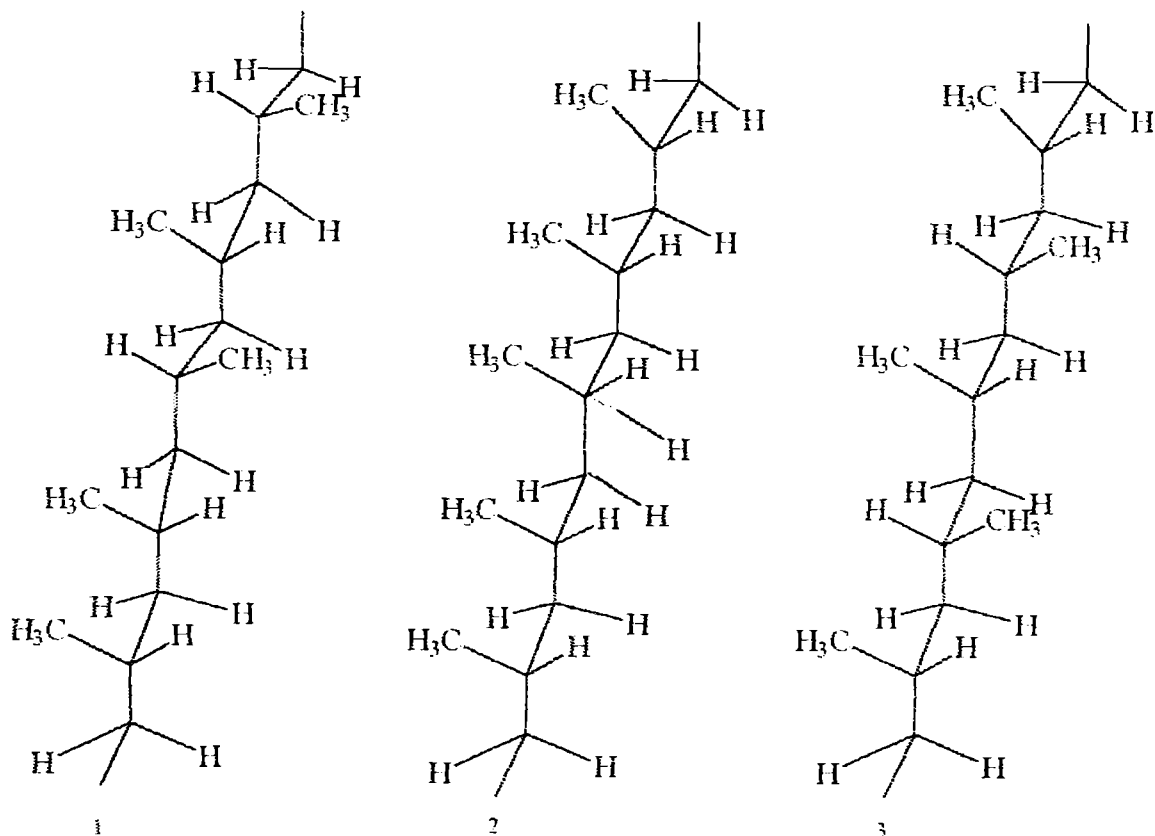


Fig.nr. 2.1. Configurațiile polipropenei
1- atactică; 2 – izotactică; 3 – sindiotactică

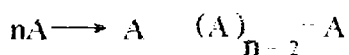
2.1. Compuși organici macromoleculari obținuți prin polymerizare

Reacția de polymerizare este o reacție de adăuție repetată.

Moleculele care se polymerizează se numesc monomeri.

În urma polymerizării rezultă polimeri de adăuție.

Termenul de polymerizare derivă din cuvintele grecești poli = mult și meros = parte.



n = gradul de polymerizare al monomerului A

După numărul de unități monomere, polimerii se clasifică în:

- polimeri inferiori cu $n = 2-10$, numiți și oligomeri (oligos = puțin) și
- polimeri superiori sau macromolecule cu $n > 10$.

Prođuși formați prin unirea unui număr mic de unități monomere sunt denumiți folosind prefixe din limba greacă:

- monomer A;
- dimer A-A;

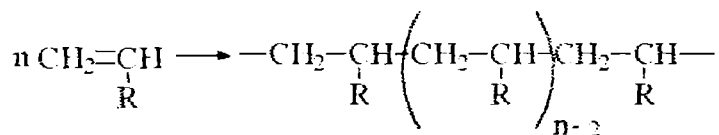
- trimer A-A-A;
- tetramer A-A-A-A etc.

2.1.1. Polimerizarea monomerilor vinilici

Alchenele se pot polimeriza relativ ușor în special, cele cu duble legături marginale:



În moleculele de polimer resturile de monomer vinilic sunt unite cap la coadă.



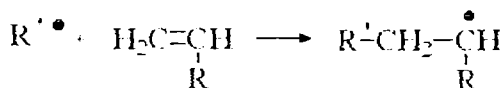
Polimerizarea se realizează printr-un mecanism înlănțuit care presupune parcurgerea a trei etape:

- etapa de inițiere;
- etapa de propagare și
- etapa de întrerupere a lanțului.

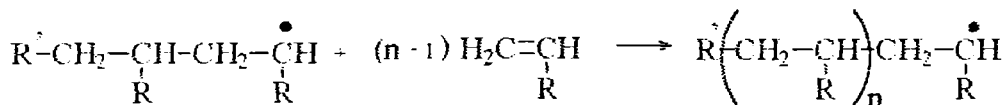
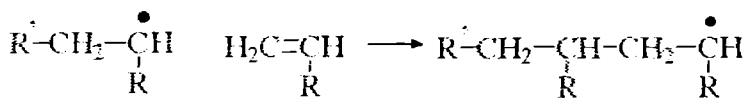
Mecanismul polimerizării poate fi radicalic sau ionic (anionic sau cationic).

2.1.1.1. Polimerizarea radicalică. Reacțiile care au loc în procesul polimerizării radicalice sunt următoarele:

a) reacții de inițiere.

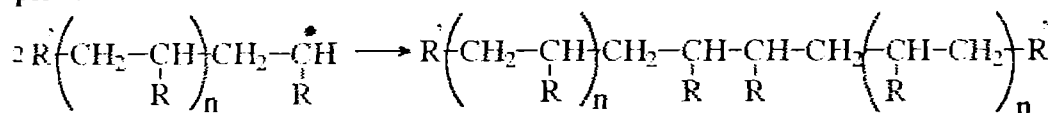


b) reacții de propagare de lanț,

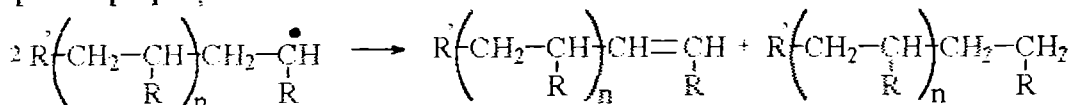


c) reacții de întrerupere,

- prin dimerizare:



- prin disproporționare:



Reacția de inițiere constă în generarea unui radical liber inițiator de lanț.

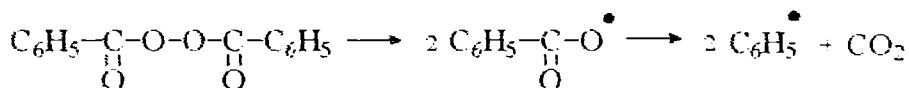
Polimerizarea poate fi inițiată de promotori sau de lumină (polimerizare fotochimică).

Cei mai folosiți inițiatori sunt substanțele care generează radicali liberi cu viteze controlabile.

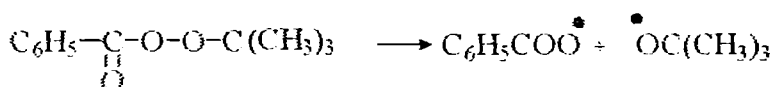
Există trei clase principale de inițiatori ce formează radicali liberi:

1. Compuși care suferă descompunere termică la temperaturi puțin mai mari decât temperatura camerei.

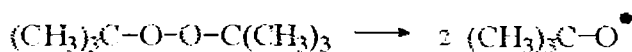
De exemplu, peroxizii și anumiți azoderivați:



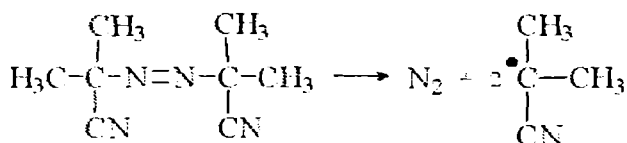
Peroxid de benzoil



Perbenzoat de tertbutil



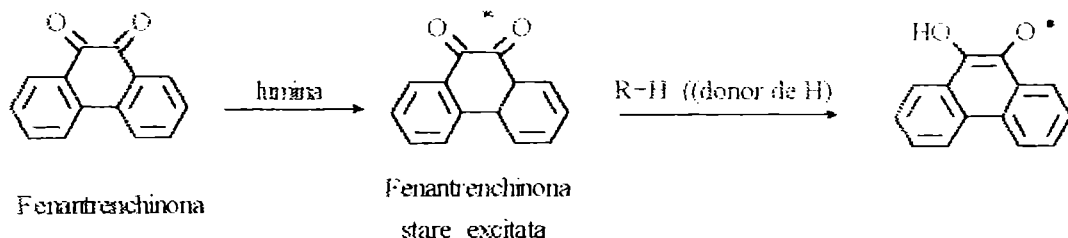
Peroxid de tertbutil



Azoizobutironitril

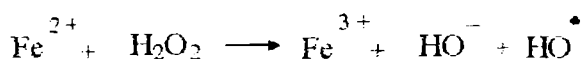
(porofor) AIBN

2. Fotosensibilizatori care prin absorbție de lumină se descompun sau reacționează cu alte molecule pentru a forma radicali liberi.



3. Sisteme redox în care o reacție de transfer de electroni generează radicali liberi.

De exemplu, sistemul Fenton format din apă oxigenată și sulfat ferros.

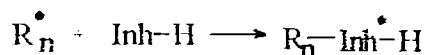
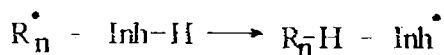


Reacțiile de propagare sunt reacții de adiție a radicalului generat în etapa de inițiere, la o altă moleculă de monomer. Prin această adiție se formează un radical mai mare care

continuă lanțul. Acești radicali sunt din ce în ce mai mari deoarece reacționează foarte repede cu moleculele de monomer și conduc la macroradicali.

Reacțiile de întrerupere au loc prin dimerizare, disproporționarea macroradicalilor sau prin intervenția inhibitorilor.

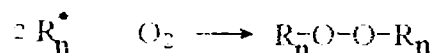
Inhibitorii sunt substanțe care chiar în cantitate mică întrerup reacția de polimerizare. Ei pot ceda un atom de hidrogen macroradicalilor sau se pot transforma în radicali liberi săraci în energie care nu pot iniția noi lanțuri de reacție.



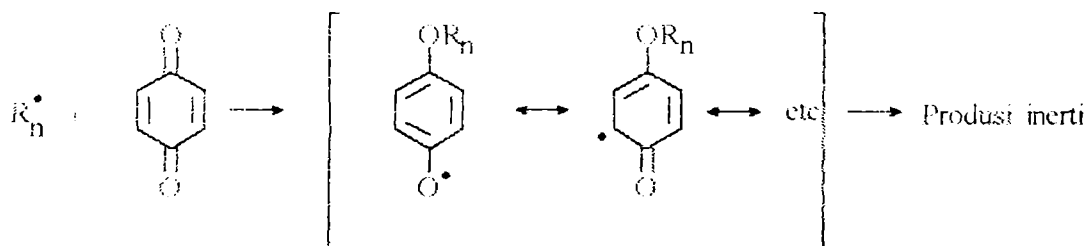
în care R_n este macroradicalul

Inhibitorii cei mai obișnuiți sunt oxigenul, iodul, chinonele, hidrocarburile aromatice policiclice, aminele aromatice.

Oxigenul întârzie sau inhibă reacțiile de polimerizare prin formarea de peroxizi cu macroradicalii.



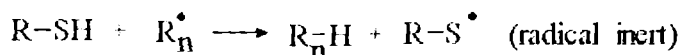
Benzochinona formează cu macroradicalii produși de reacție inerti.



Polimerizarea unui monomer care conține un inhibitor este caracterizată printr-o perioadă de inducție, timp în care polimerizarea nu are loc sau se produce cu viteză mică. După consumarea inhibitorului polimerizarea continuă normal.

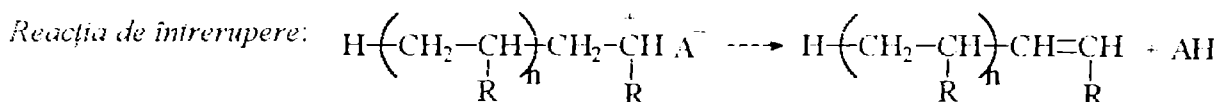
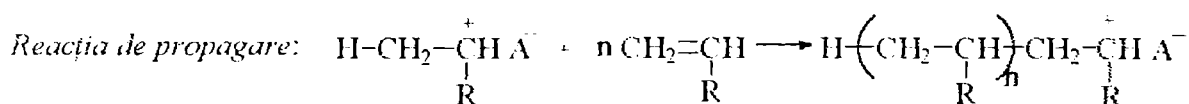
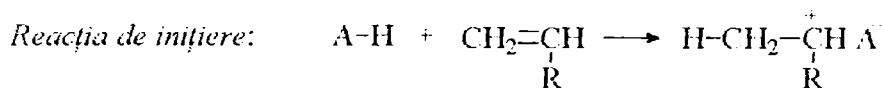
Inhibitorii se utilizează pentru conservarea monomerilor.

Substanțele care nu inhibă reacția dar captează radicalii polimerului și formează radicali inerti se numesc întârziatori, modificatori sau regulatori de polimerizare. Aceste substanțe fac parte din clasa mercaptanilor și modifică gradul de polimerizare.



Exemple de compuși organici care se pot polimeriza prin mecanism radicalic sunt date în tabelul nr.2.2.

Polimetacrilatul de metil (plexiglasul sau stiplaxul) se obține prin polimerizarea metacrilatului de metil prin următoarea succesiune de reacții:



În etapa de inițiere, protonii proveniți de la inițiator se adăunează la compusul vinilic și formează un carbocation.

În etapa de propagare, carbocationul format se adăunează la alte molecule de compus vinilic și generează un carbocation mai mare.

În etapa de întrerupere, carbocationii macromoleculari formați elimină un proton pe care-l acceptă anionul acidului.

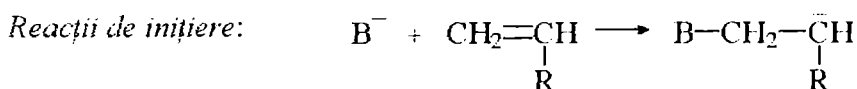
Tabelul nr. 2.3. Exemple de compuși organici care se pot polimeriza prin mecanism cationic

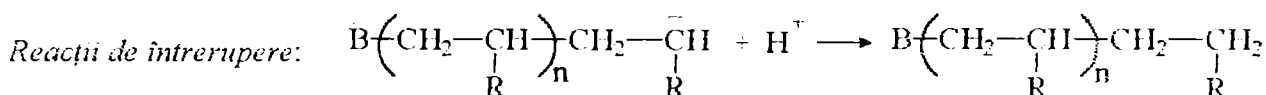
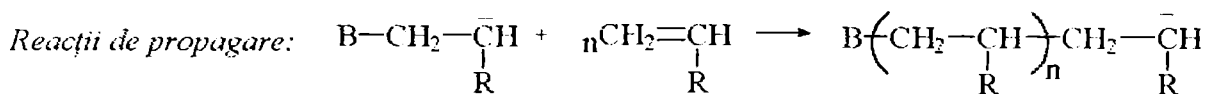
Nr.crt.	Monomer		Polimer	
	Formula	Denumire	Formula	Denumire
1.	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Izobutenă	$\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\right)_n$	Polizobutenă
2.	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Metilstiren	$\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\right)_n$	Polimetilstiren
3.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$	Eteri vinilici	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}\right)_n$	Polivinileteri

2.1.1.3. Polimerizarea anionică

Polimerizarea prin mecanism anionic poate fi inițiată prin baze: amidură de sodiu sau potasiu, butillitiu ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$), hidruri sau metale alcaline depuse pe grafit, Al_2O_3 , MgO .

Reacțiile care au loc în polimerizarea anionică sunt următoarele:





În etapa de inițiere baza se adăunează la monomer și formează un carbanion.

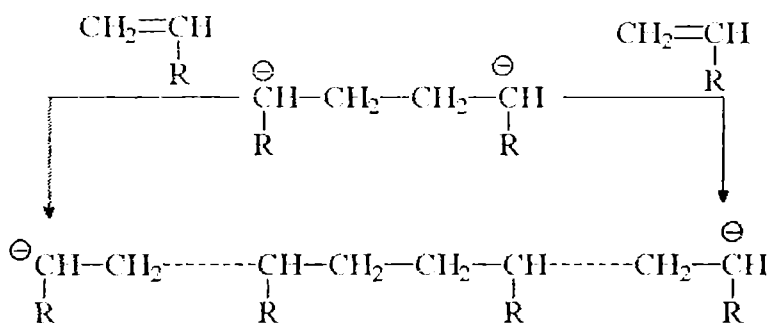
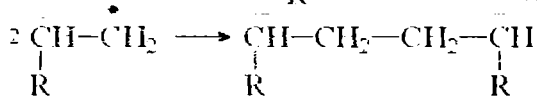
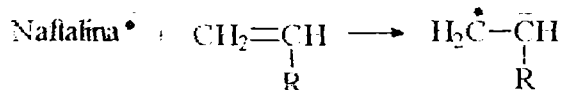
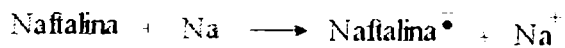
În etapa de propagare, carbanionul format se adăunează la alte molecule de monomer și generează un carboanion mai mare.

În etapa de întrerupere se captează un proton din mediul de reacție.

Se pot polimeriza prin mecanism anionic compuși vinilici cu grupe atrăgătoare de electroni.

De exemplu, acrilonitrilul, metacrilatul de metil se polimerizează anionic ușor, iar mai greu stirenul și izoprenul.

Polimerizarea dianionică poate fi inițiată și de anionul radical al naftalinei rezultat prin adăunarea sodiului la naftalină.



În prima etapă anionul radical al naftalinei cedează un electron monomerului și se formează un anion-radical al monomerului.

Prin dimerizarea acestui anion-radical se obține un dianion care se adăunează la două molecule de monomer și astfel se formează un macrodianion. Acesta nu dispare la consumarea monomerului; se consideră că este un polimer viu care crește din nou la adăunarea unui monomer.

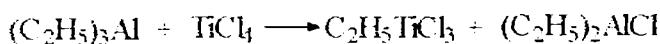
Prin polimerizarea dianionică se poate polimeriza stirenul.

2.1.1.4. Polimerizarea stereospecifică

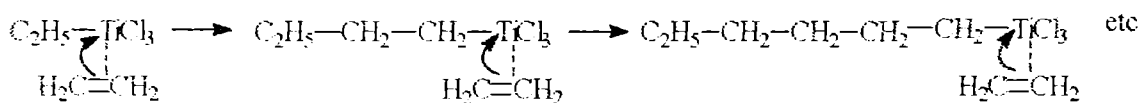
În scopul obținerii unor polimeri cu configurații cât mai regulate polimerizarea se poate realiza în prezența unor catalizatori stereospecifici de tip Ziegler-Natta.

Ei sunt amestecuri de compuși organo-metalici cu diferite halogenuri metalice, în care metalul poate fi redus.

Primul catalizator de acest tip a fost preparat de Ziegler din trietilaluminiu și tetraclorură de titan.



Mecanismul polimerizării constă în intercalarea moleculelor de monomer în legătura dintre metal și catena de polimer.



Se mai pot folosi drept catalizatori Ziegler-Natta și alți compuși organo-metalici: dietilzină, amilsodiu în prezență de tetraclorură de titan.

Prin acest procedeu se poate polimeriza etena la presiune normală cu formare de polimeri liniari (polimerizarea radicalică a etenei are loc la presiune mare și conduce la polietenă cu structură ramificată).

Prin polimerizarea stereospecifică a alchenelor monosubstituite se obțin polimeri cu grad mare de cristalinitate.

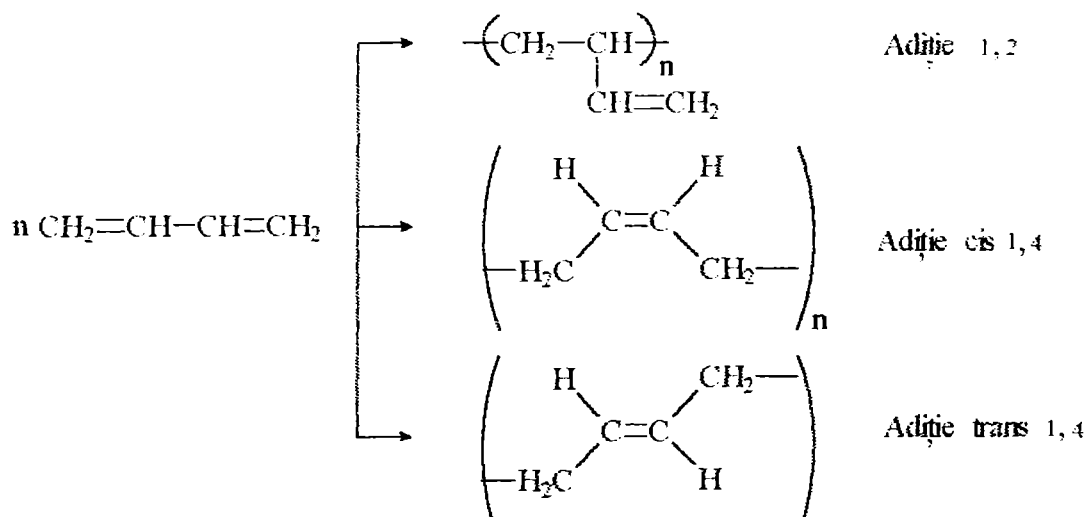
O importanță deosebită o prezintă polimerizarea stereospecifică a izoprenului care conduce la cis-1,4-polizopren (configurația cauciucului natural).

2.1.1. Polimerizarea compușilor dienici

Compușii dienici cu duble legături conjugate se pot polimeriza cu formarea de compuși macromoleculari cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural.

Polimerizarea poate avea loc prin poliadiție 1,2 sau 1,4.

Polimerizarea în pozițiile 1,4 poate conduce la cis- sau trans-polimeri.

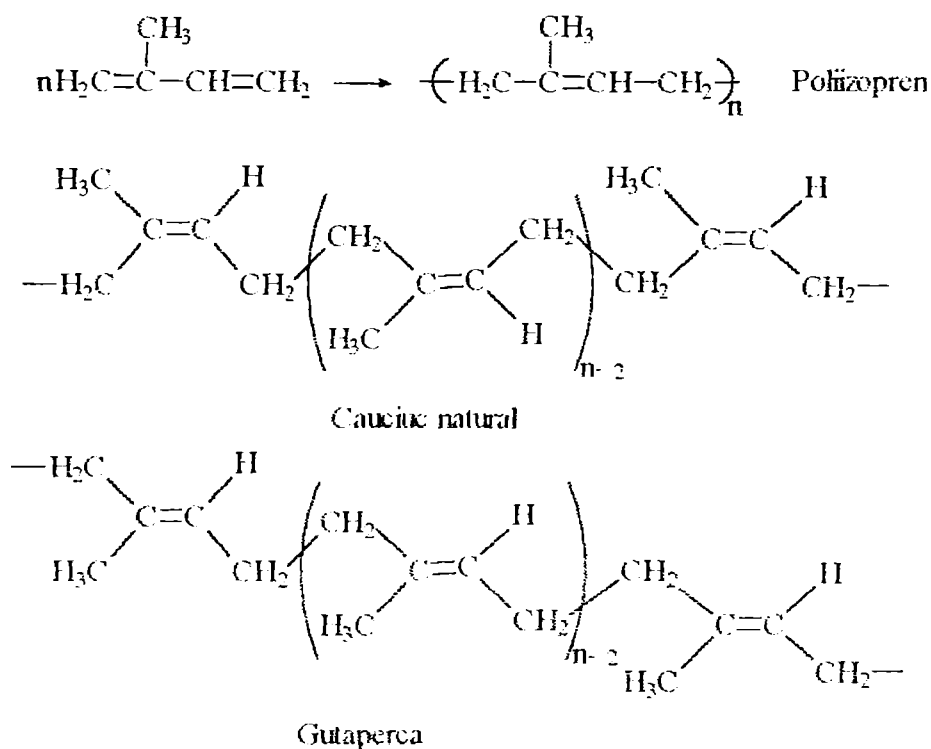


Polimerizarea monomerilor divinilici se realizează prin aceleași mecanisme ca și acelor vinilici însă polimerii care rezultă conțin câte o dublă legătură pentru fiecare unitate structurală.

Butadiena, izoprenul, 2-clorbutadiena (cloroprenul) se polimerizează cu formarea de polidieni cu o flexibilitate ridicată la temperatură normală. Din acest motiv aceste polidieni se folosesc ca elastomeri.

Izoprenul este monomerul cauciucului natural și al deiferitelor varietăți de cauciuc poliizoprenic.

Poliizoprenul se găsește în natură sub formă de polimeri stereoregulați: cauciuc natural (cis-1,4-poliizoprenul) și gutapercă (trans-1,4-poliizopren).

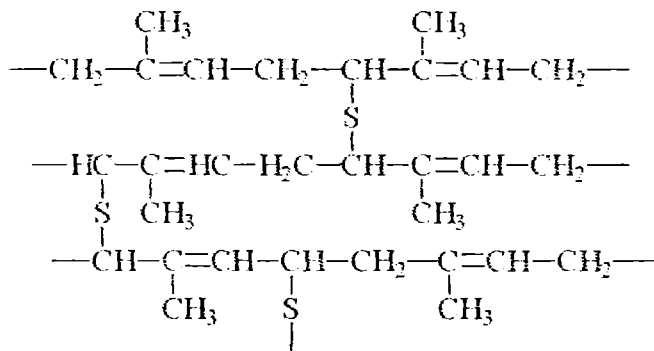


Cauciucul natural, latexul de cauciuc se găsește sub formă de soluție coloidală apoasă de cauciuc în unele plante ca: păpădia, splinula și arborele de cauciuc *Hevea brasiliensis*.

Cauciucul natural se obține prin coagularea latexului cu acid acetic sau acid formic (are o greutate moleculară de 60.000-350.000). Acest cauciuc natural nevulcanizat se numește crep. Cauciucul natural are proprietatea de a suferi alungiri mari la aplicarea unei forțe și de a reveni la forma inițială după îndepărtarea forței., nu are o rezistență mare la întindere și devine sfărâmițos la temperaturi joase, iar la temperaturi ridicate devine plastic.

Din cauza prezenței dublei legături în structura sa, cauciucul este sensibil la acțiunea oxigenului din aer; el prezintă fenomenul de îmbătrânire. Acest inconvenient este remediat

prin adăugarea de sulf la 130-140°C și alte adausuri când se realizează vulcanizarea cauciucului prin formarea unor punți de sulf.



Cauciucul vulcanizat își păstrează elasticitatea dar nu este plastic, nu se înmoaie la cald, nu este solubil, rezistă la rupere, se îmbibă puțin cu solvent.

Dacă se vulcanizează cauciucul cu cantități mari de sulf (25-40%) se obține ebonita, care este un produs dur care nu se poate alungi și are rezistență mecanică mare.

În timpul celui de al doilea război mondial datorită scăderii surselor de aprovizionare cu cauciuc natural s-au căutat înlocuitori ai acestuia.

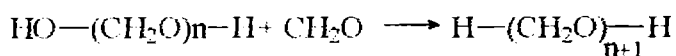
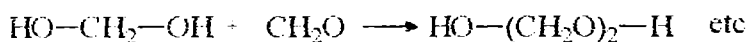
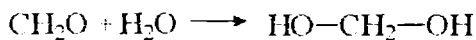
Primele cauciucuri sintetice erau inferioare cauciucurilor naturale;unii elastomeri sintetici utilizați în prezent sunt superiori cauciucului natural. În tabelul nr. 2.4 sunt prezentați polimeri și copolimeri utilizați drept cauciucuri sintetice.

2.1.3. Polimerizarea monomerilor nevinilici

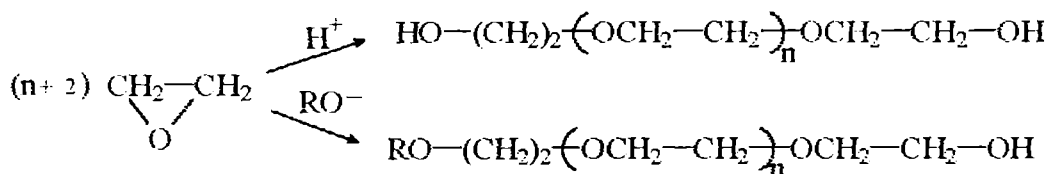
După natura monomerilor nevinilici reacțiile de poliadiție pot fi de homopolimerizare și de copolimerizare.

Reacțiile de homopolimerizare sunt inițiate de molecule cu grupe active ca R-OH, H₂O, HX.

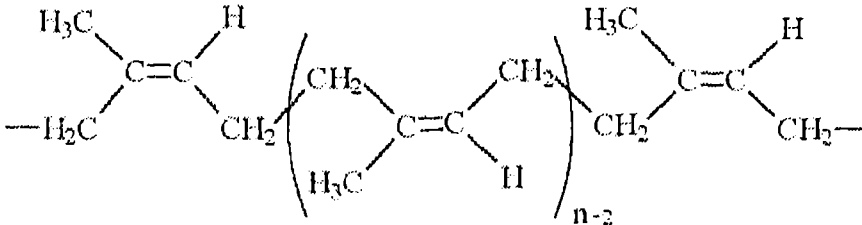


De exemplu, polimerizarea formaldehidei în prezență de urme de apă conduce la polioximetilenă.




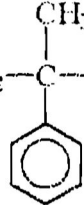


Asemănător se obțin polieteri prin polimerizarea eterilor ciclici. De exemplu, din etilenoxid se obține polietilenglicol.



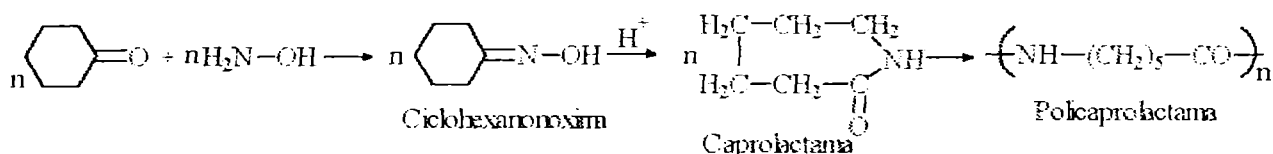
Tabelul nr. 2.4. Exemple de cauciucuri sintetice

Nr. crt.	Monomer	Catalizator	Polimer
1.	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Izopren} \end{array}$	Ziegler-Natta	 <p>Cis-1,4 - poliizopren</p>
2.	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Butadiena} \end{array}$	Butil litiu	$\left(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$ <p>Polibutadiena</p>
3.	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \\ \text{Cloropren} \end{array}$	Na	$\left(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}_2 \right)_n$ <p>Policlorbutadiena (Cauciuc Neopren sau Sovpren)</p>
4.	 <p>Ciclopentena</p>	WCl ₅	 <p>Policiclopentadiena (Cauciuc pentenamer)</p>

5	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}$ <p>Butadiena</p>  <p>Stiren</p>		$\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---}$  <p>Copolimer butadien - stiren (Cauciuc Buna S)</p>
6.	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ <p>Butadiena</p>  <p>α - Metilstiren</p>		$\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---}$  <p>Copolimer butadienă - α - metilstiren (Cauciuc Caron; Buna SS)</p>
7.	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ <p>Izobutena</p> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{---CH}=\text{CH}_2$ <p>Izopren</p>	AlCl_3 și H_2O	$\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}\text{---}$ <p>Copolimer izobutena - izopren (Cauciuc butil)</p>

Prin polymerizarea ϵ -caprolactamei se obține poli- ϵ -caprolactama, un compus utilizat ca fibre textile sub numele de relon (capron, perlon L, nailon 6).

Caprolactama se obține prin transpoziția Beckmann a ciclohexanonoximei.



2.1.4. Copolimerizarea

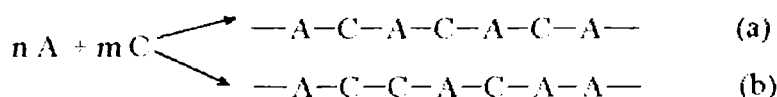
Polimerii se pot clasifica în: - homopolimeri și
- copolimeri

Homopolimerii sunt polimeri formați dintr-un singur fel de monomer și se obțin prin polymerizare.

Copolimerii sunt polimeri formați din cel puțin două feluri de monomeri și se obțin prin copolimerizare. Copolimerizarea reprezintă procesul care are loc când polymerizează un amestec de doi sau mai mulți monomeri diferiți.

Copolimerizarea a doi monomeri A și C poate să conducă la:

- copolimeri alternanți (a) și respectiv la
- copolimeri dezordonați (b)



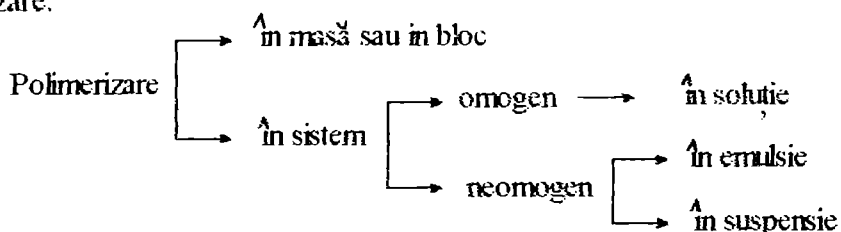
Copolimerii pot fi:

- vinilici și
- nevinilici

Copolimerii vinilici se obțin din monomeri vinilici (tabelul nr. 2.5 exemplele 1- 4), iar cei nevinilici se obțin din monomeri nevinilici (tabelul nr.2.5 exemplele 5,6). Alți copolimeri, cauciucuri sintetice sunt prezentați în tabelul nr. 2.4, exemplele 5-7.

2.1.5. Procedee tehnice de polymerizare

În scopul obținerii unor polimeri cu anumite calități s-au elaborat mai multe procedee de polymerizare.



Tabelul nr.2.5. Exemple de copolimeri

Nr. crt.	Comonomeri		Copolimeri
1.	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Stiren} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Divinilbenzen} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---H}_2\text{C---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Copolimer stiren - divinilbenzen} \end{array}$
2.	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Stiren} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{Anhidrida maleica} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH---CH}_2\text{---CH---CH})_n\text{---} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \text{Copolimer stiren - anhidrida maleica} \end{array}$
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{Butadiena} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \\ \text{Acrilonitril} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH})_n\text{---} \\ \\ \text{CN} \\ \text{Copolimer butadiena - acrilonitril} \end{array}$
4.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} \\ \text{Clorura de vinil} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3 \\ \text{Acetat de vinil} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH})_n\text{---} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{OCOCH}_3 \\ \text{Copolimer clorura de vinil - acetat de vinil} \end{array}$

Nr. crt	Comonomeri		Copolimeri
5	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ <p>Diizocianat</p>	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ <p>Diol</p>	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\right]_p$ <p>Poliuretan</p>
6.	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ <p>Diizocianat</p>	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\right]_p-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ <p>Derivati de uree</p>

Polimerizarea în masă sau în bloc. Reacția se realizează prin dizolvarea inițiatorului în monomer urmată de încălzire. Sistemul este omogen deci nu necesită agitare. Datorită creșterii vâscozității și a dificultăților de a controla temperatura se pot produce supraîncălziri care duc la explozii. Din acest motiv se lucrează cu cantități mici de monomer.

Prin acest procedeu se obțin blocuri de polimer care se prelucerează mecanic.

Procedeul este folosit pentru polimerizarea stirenului și metacrilatului de metil.

Polimerizarea în soluție. În acest procedeu monomerul se diluează cu un solvent pentru a micșora vâscozitatea și a omogeniza sistemul. Soluției i se adaugă un inițiator și un regulator de grad de polimerizare. Temperatura de lucru este limitată la temperatura de fierbere a solventului. Ca solvenți sunt folosiți în special: benzenul, toluenul, xilenul, cloroformul, tetraclorura de carbon, di- și tetraclorețanul. Dacă și polimerul este solubil în solvent atunci soluția de polimer poate fi folosită direct sub formă de lac. Dacă polimerul este insolubil în solvent el se îndepărtează la sfârșit prin centrifugare sau filtrare. Procedeul este scump și este folosit pentru obținerea de lacuri, de exemplu, poliacetatul de vinil.

Polimerizarea în emulsie. În acest procedeu monomerul este dispersat sub formă de picături în apa în care s-a adăugat un emulgator (oleat de potasiu, alchil-aryl-sulfonat de sodiu). Se utilizează inițiatori solubili în apă (H_2O_2 , persulfat de potasiu).

Polimerul se obține sub forma unei emulsii foarte stabile, numită latex.

Prin acest procedeu se realizează polimerizarea clorurii de vinil și copolimerizarea butadienei cu α -metilstiren.

Procedeul este cel mai frecvent utilizat deoarece în locul soluțiilor toxice sau inflamabile se utilizează apă.

Polimerizarea în suspensie. În acest procedeu monomerul este dispersat în apă fără adus de emulgator. Picăturile de monomer sunt mai mari de 1-5 mm; polimerizarea are loc în interiorul acestor picături numite „perle”.

Se folosesc stabilizatori de suspensii, gelatina sau alcoolii polivinilici, talc și stabilizatori solubili în monomer.

Procedeul se poate folosi la polimerizarea policlorurii de vinil.

2.2. Compuși organici macromoleculari obținuți prin policondensare

În general reacția de condensare poate decurge ca o reacție de substituție și se realizează prin eliminarea unor compuși secundari cu moleculă mică: apă, alcoolii inferiori, amoniac. Eliminarea se realizează între moleculele aceleiași specii sau a două specii diferite.

(Reacția de condensare poate decurge și ca o reacție de adiție, de exemplu, obținerea poliuretanelor).

Condensarea are ca rezultat formarea unor noi legături chimice:

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$$

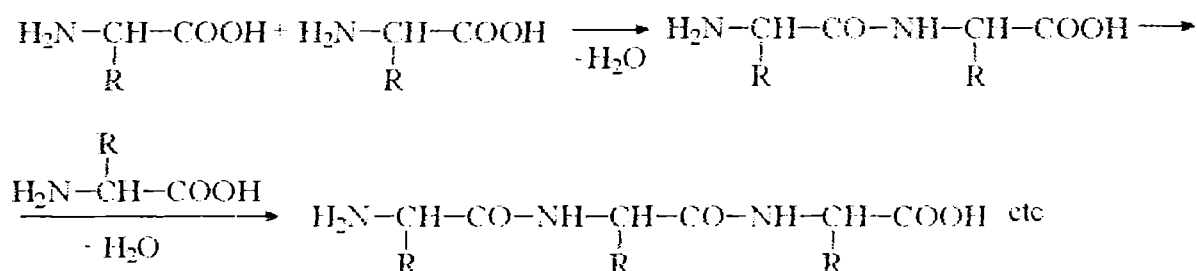
Catalizatorii folosiți în policondensare sunt: metale, oxizi de metale, săruri, acizi, baze.

Obținerea compușilor macromoleculari prin reacții de policondensare se realizează cu condiția ca speciile moleculare care intră în reacție să posede cel puțin două grupe active identice sau diferite, capabile să reacționeze ușor.

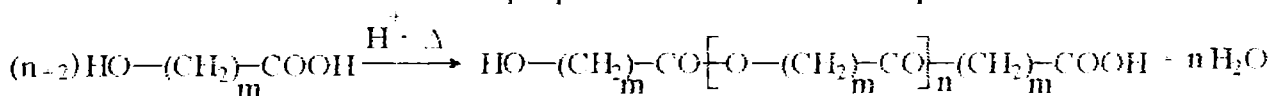
Dintre compușii organici care se pot policondensa mai frecvent întâlniți sunt: aminoacizii, monozaharidele, diaminele, acizi dicarboxilici, dioli, fenoli, aldehidele. Compușii care rezultă sunt respectiv: polipeptide, polizaharide, poliamide, poliesteri, bachelite.

2.2.1. Policondensarea între moleculele aceleiași specii

Policondensarea aminoacizilor, de exemplu, poate fi considerată o reacție de acilare repetată și conduce la polipeptide cu structură filiformă.

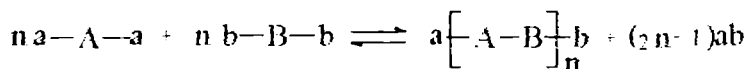


De asemenea hidroxiacizii se pot policondensa cu formare de poliesteri.

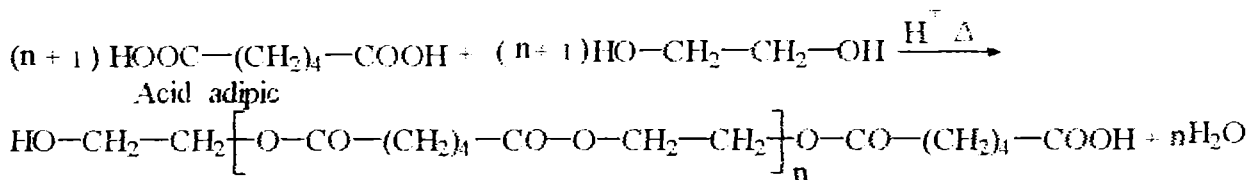


2.2.2. Policondensarea între specii moleculare diferite

Ecuția generală a policondensării între monomeri bifuncționali diferiți este:

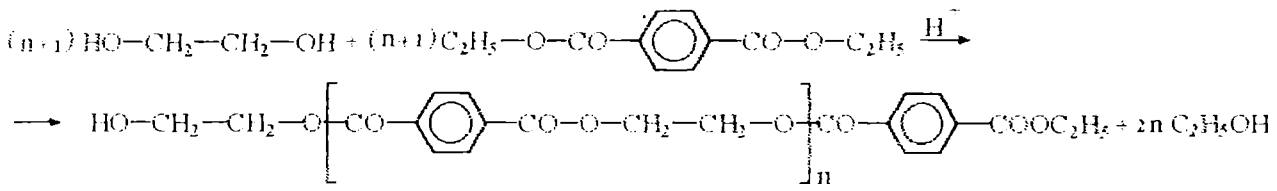


Prin policondensarea acizilor dicarboxilici (acid oxalic, acid succinic, acid adipic, acid ftalic, acid tereftalic etc) cu polialcooli (etilen glicol, glicerină) se obțin poliesteri.



Cel mai cunoscut dintre poliesteri este poliesterele etilenglicol-acid tereftalic.

El nu se obține prin esterificare directă datorită insolubilității acidului tereftalic ci prin transesterificarea tereftalatului de etil cu etilenglicol.

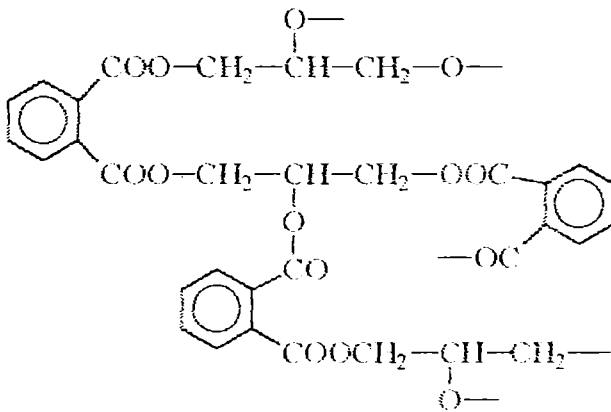


Polietilentetraftalat

Fibra sintetică obținută prin filarea acestui polimer este utilizată sub denumirea de Dacron, Terilenă sau Teron.

În general reacția de obținere de poliesteri se consideră o esterificare repetată. În funcție de numărul de grupări funcționale din acid sau din alcool rezultă produși macromoleculari cu structură liniară sau tridimensională.

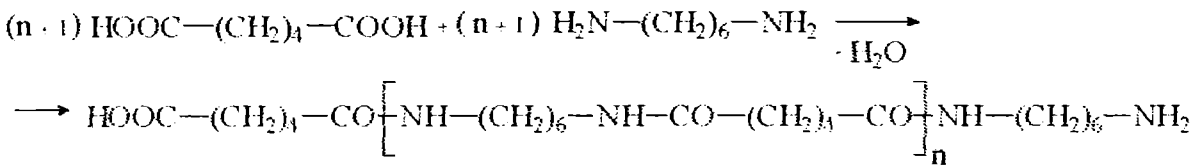
Astfel se pot obține polimeri cu structură tridimensională din acid ftalic și glicerină. Ei se numesc gliptali și se folosesc la obținerea de lacuri și vopsele.



Gliptali

Poliamidele se obțin prin reacția acizilor dicarboxilici cu diamine.

Prima poliamidă preparată la scară industrială a fost polihexametilenadipamida, cunoscută sub numele de nylon-6-6, care se obține din acid adipic și hexametildiamină.



Nailonul este o fibră textilă cu macromolecule filiforme.

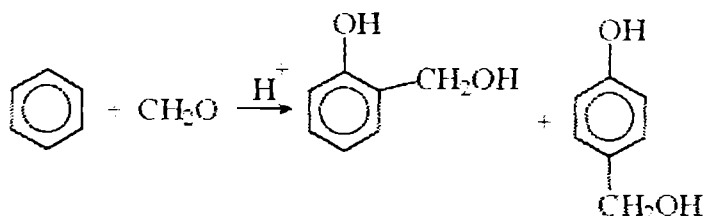
2.2.3. Policondensarea unor specii moleculare cu funcționabilitate mai mare de doi

Policondensarea fenolului cu formaldehidă este un proces care decurge la trei grupe active cu obținerea unor compuși macromoleculari.

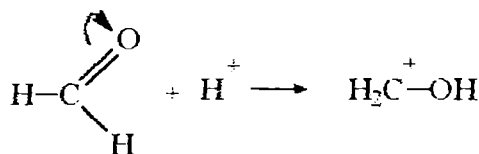
Rășinile fenol-formaldehidice se obțin în prezența unor catalizatori acizi sau bazei.

Policondensarea fenol-formaldehidă în mediu acid

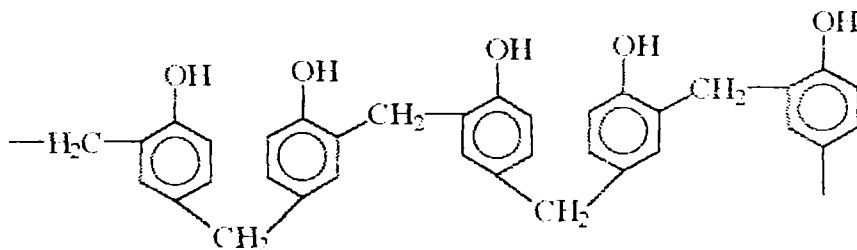
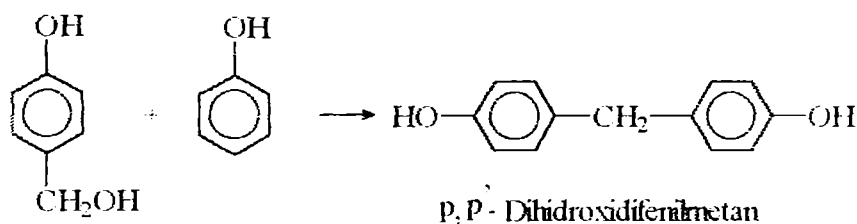
Prin reacția dintre fenol și formaldehidă în prezență de HCl, H₂SO₄ sau H₃PO₄ în prima etapă se formează alcooli hidroxibenzilici.



Reacția are loc printr-un mecanism de tip SE în care reactantul este ionul $\text{H}_2\text{C}^+-\text{OH}$



Prin condensări repetate se obține novolacul. Acesta este format din molecule de fenol unite între ele în pozițiile orto și para prin grupe -CH₂- ca în dihidroxidifenilmetan.

Novolac

Novolacul are structură filiformă sau puțin ramificată și greutate moleculară cuprinsă între 300-1300. El este:

- solubil în anumiți solvenți (alcool, acetonă)
- fuzibil (la încălzire se înmoaie)
- termoplast
- furnizor de aldehydă formică prin încălzire la 150-160°C

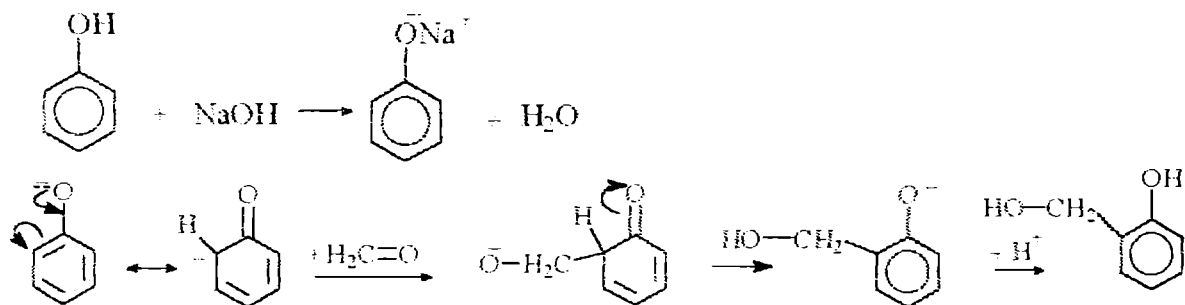
Cu urotropina [(CH₂)₆N₄] el trece în resită.

Novolacul se utilizează la fabricarea unor lacuri.

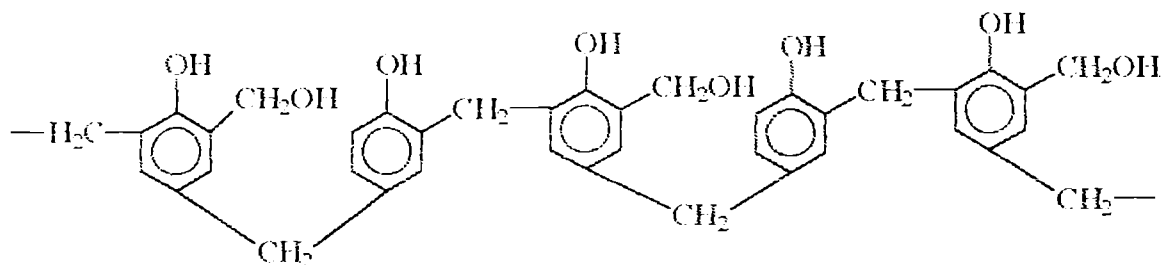
Policondensarea fenol-formaldehidă în mediu alcalin

Reacția se realizează în prezență de hidroxid de amoniu, de sodiu sau de bariu și se lucrează în exces de formaldehidă.

Policondensarea are loc printr-un mecanism de tip AN a ionului fenoxid la gruparea carbonil a formaldehidei.

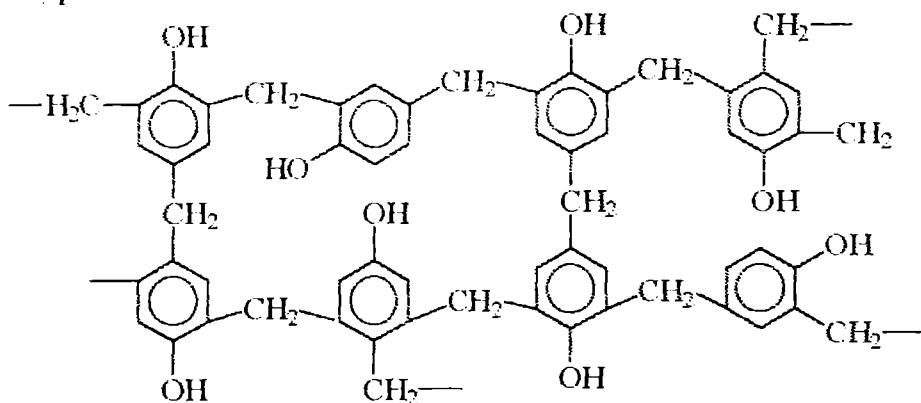


În prima etapă se formează rezolul (bachelita A) cu structură asemănătoare novolacului, care se prezintă ca o masă sticloasă galbenă sau brună; se topește la $70-100^\circ\text{C}$ și este solubil în acetonă. În etapa următoare se formează rezitolul (bachelita B) un produs de condensare cu grupe metilol libere. În acest stadiu moleculele sunt încă termoplastice și nu sunt complet solubile.



Rezitol

La încălzirea rezitolului au loc noi condensări cu formarea unor macromolecule tridimensionale de tip rezită în care multe molecule de fenol sunt condensate în toate cele trei poziții: orto, meta, para.



Resita

Resita are următoarele proprietăți:

- nu se topește la încălzire,
- este termoreactivă, la încălzire trece într-o substanță rigidă
- nu se dizolvă în nici un solvent

Resita (bachelita) se utilizează ca material electroizolant.

Ca materii prime pentru obținerea rășinilor fenol-aldehidice se mai pot folosi crezoli, xilenii, iar ca alchide: alchida butirică, benzoică etc.

Deoarece o- și p-crezoli nu au trei poziții libere pentru condensarea tridimensională formează rășini de tip novolac. Numai m-crezolul dă rășini de tip bachelită.

Fenolii cu grupări alchil superioare dau rășini solubile în hidrocarburi, în ulei de în și formează filme rezistente.

Alți polimeri de policondensare cu întrebuințările lor sunt prezentați în tabelul nr. 2.6.

2.3. Proprietățile fizice ale polimerilor

Starea de agregare

Compușii macromoleculari se pot prezenta în două stări de agregare: solidă și lichidă.

Stării de agregare lichidă îi corespunde trei stări fizice: sticloasă, înalt elastică, fluidă.

În starea înalt elastică, mobilitatea elementelor structurale este intermediară între starea sticloasă și fluidă.

Temperaturile caracteristice acestor stări sunt:

- temperatura de vitrifiere (T_V) pentru starea sticloasă și înalt elastică,
- temperatura de curgere (T_{cu}) pentru starea fluidă

Temperatura caracteristică stării solide este temperatura de topire (T_t). Polimerii însă nu au puncte de topire, ei se înmoaie la încălzire pe intervale mai mari și devin fluide vâscoase. La răcire devin iar rigizi.

Unii polimeri prezintă caracteristicile fizice ale cristalelor. Într-un polimer cristalin, segmente lungi ale lanțurilor de polimer liniar sunt orientate regulat în raport unul cu altul.

Zonele de cristalinătate dintr-un polimer alternează cu zone amorfe.

Diagramele obținute prin difracția de raze X ale unor polimeri sunt asemănătoare cu a solidelor microcristaline.

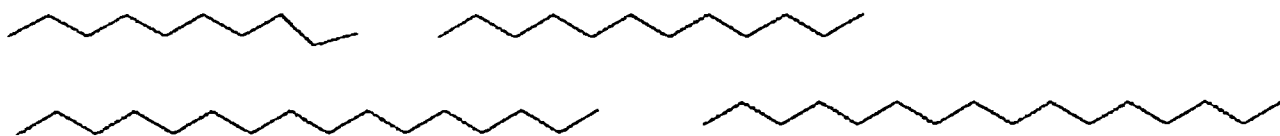


Fig. nr. 2.2. Reprezentarea schematică a unui polimer cristalin

Tabelul nr. 2.6. Rășini de policondensare

Nr. crt.	Monomeri		Polimeri	Intrebuințări
1.	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \text{Uree} \end{array}$	<p>HCHO Formaldehida</p>	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---N---CH---} \quad \text{---H}_2\text{C---N---CH}_2\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \qquad \text{C=O} \\ \text{---H}_2\text{C---N---CH}_2\text{---N---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{---N---} \end{array}$ <p>Rășină de uree (Rășină carbamidică)</p>	<p>Izolatori electrici</p>
2.	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO---Si---OH} \\ \\ \text{R} \\ \text{Silanol} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO---Si---OH} \\ \\ \text{R} \\ \text{Silanol} \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---O---Si---O---} \\ \\ \text{R} \end{array} \right)_n$ <p>Polisiliconi</p>	<p>Uleiuri utilizate în cosmetică, stomatologie, farmacie, industrie alimentară, chirurgie</p>
3.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---C}_6\text{H}_4\text{---C---C}_6\text{H}_4\text{---OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Bisfenol A} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \quad \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ <p>Epiclorhidrina</p>	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \quad \text{CH}_2\text{---O---} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O} \right]_n$ <p>Rășini epoxidice</p>	<p>Adezivi</p>
4.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---C}_6\text{H}_4\text{---C---C}_6\text{H}_4\text{---OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{Bisfenol A} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ / \\ \text{O=C} \\ \backslash \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Difenilcarbonat sau COCl₂ Fosgen</p>	$\text{H} \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---O---C(=O)} \right]_n$ <p>Policarbonați</p>	<p>Filme fotografice, pelicule protectoare, piese rezistente la șoc și la variații de temperatură</p>

Polimerii cristalini sunt tari și neelastici.

Polimerii care au grupe funcționale polare prezintă tendință mare spre cristalinitate. Astfel, s-a realizat cristalizarea multor proteine. S-au obținut însă și polimeri cristalini ai etenei, și stirenului.

Greutatea moleculară

Metodele de determinare a maselor moleculare ale polimerilor se bazează pe proprietățile soluțiilor macromoleculare.

Cele mai utilizate metode sunt: măsurarea presiunii osmotice a soluției, determinarea vâscozității soluției, difracția luminii prin soluție și viteza de sedimentare.

Solubilitatea

Polimerii se dizolvă greu și numai în solvenți cu structură asemănătoare.

Dizolvarea polimerului este precedată de o solvatare care are ca efect umflarea materialului prin încorporarea până la 100% solvent. Dizolvarea propriu-zisă are loc după ce între moleculele polimerului a pătruns o cantitate suficientă de solvent.

Polimerii reticulari (cu structură tridimensională) nu sunt solubili în dizolvanți uzuali.

Datorită dimensiunilor mari ale macromoleculilor, soluțiile lor au proprietăți coloidale.

2.4. Importanța polimerilor

Polimerii naturali și sintetici au o importanță foarte mare.

- Polimerii naturali de tipul hidraților de carbon constituie principalele clase de alimente umane.
- Cea mai mare parte a țesutului structural al organismelor vii este compus din polimeri:
- Acizii nucleici sunt cei care transmit caracteristicile genetice în organism;
- Cauciucul natural își găsește multiple utilizări în industrie.
- Polimerii sintetici de tipul elastomerilor, materiilor plastice, fibrelor sintetice rășinilor se folosesc în diverse domenii, ei înlocuiesc o serie de materiale naturale în fabricarea de obiecte tehnice, îmbrăcăminte etc. sau sunt materiale cu proprietăți superioare celor naturale. (Tabelul 2.6 și 2.7).

Tabelul nr. 2.7. Utilizările unor polimeri

Nr. crt.	Polimerul		Utilizările
	Formula	Denumirea	
1.	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	Policlorura de vinil	Folii, ambalaje, izolatori electrici, țevi, linoleum, încălțăminte
2.	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	Polistiren	Izolator termic, electric, fonic, ambalaje articole tehnice utilizate la șoc, articole sanitare
3.	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Poliacetatul de vinil	Adeziv pentru hârtie, piele, sticle; lacuri și vopsele
4.	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	Poli-metacriilați	Plexiglas - sticlă organică
5.	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	Poliacrilonitril	Fibre sintetice, melană
6.	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	Polietena	Izolator electric, obiecte de uz industrial și casnic, ambalaje pentru ind. farm.
7.	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Polipropena	Folii, ambalaje (flacoane, cutii), seringi
8.	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	Poliizobutena	Adeziv, etanșant, aditiv pentru polimeri și lubrefianți
9.	$\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$	Politetrafluor-etena (Teflon)	Izolator electric; ambalaje; garnituri; eprubete; piese în aeronautică
10.	$\text{O}=\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\text{C}} \left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2 \right]_p$	Poliuretani	Izolatori, elastomeri, lacuri, adezivi, soluții pentru impregnarea țesăturilor, roți pentru patine.

3. PROCESE CATALITICE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

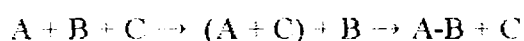
Introducere

Reacțiile catalizate sunt reacțiile care au loc în prezența unor cantități, de obicei foarte mici, de substanțe care se adaugă în mediu de reacție pentru a măări viteza reacției.

Aceste substanțe se numesc catalizatori și ele determină sau accelerează numai reacțiile termodinamic posibile (adică reacții care din punct de vedere energetic pot avea loc și în absența catalizatorului dar cu viteză mică). În reacțiile reversibile catalizatorul accelerează ambele reacții grăbind stabilirea echilibrului.

Catalizatorul intervine în timpul reacției însă se găsește neschimbat la sfârșitul reacției.

Ecuatia chimică a unei reacții catalitice se poate reprezenta astfel:



În care: A și B = reactanți

C = catalizator

A + C = intermediar nestabil mai reactiv decât reactantul inițial A

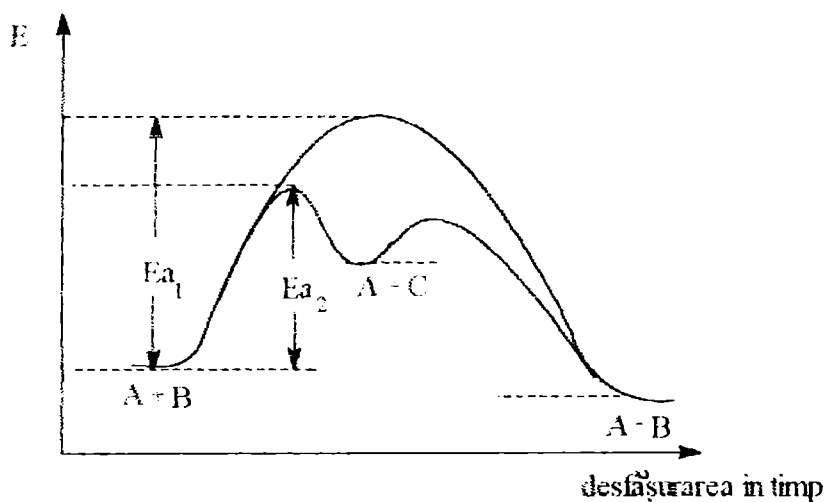


Fig. nr. 3.1. Variația energiei potențiale în funcție de timp

în care: Ea_1 = energia de activare a reacțiilor necatalizate

Ea_2 = energia de activare a reacțiilor catalizate

Din curbele variației energiei potențiale în funcție de timp (Fig.3.1) se observă că în prezența catalizatorului are loc o micșorare a energiei de activare ($Ea_2 < Ea_1$) care grăbește atingerea echilibrului.

Procesele catalitice din chimia organică se pot clasifica în:

- cataliză în fază omogenă,

- cataliză în fază eterogenă,
- cataliză enzimatică
- cataliză prin transfer de fază.

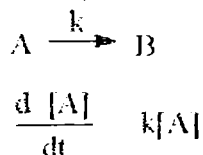
3.1. Cataliza în fază omogenă

Cataliza în fază omogenă lichidă se realizează cu catalizatori acizi protici sau acizi Lewis (în cazul când sunt solubili în solventul în care se lucrează) sau baze (organice sau anorganice) mai rar alte specii, ca anionul cian în condensarea benzoinică sau complecși ai metalelor tranziționale ca în sinteza oxo.

Modul în care un acid sau o bază se comportă catalitic într-o reacție chimică depinde de natura procesului chimic respectiv dar și de tăria acidului sau bazei folosite.

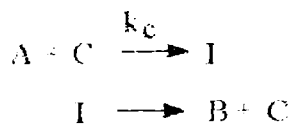
3.1.1. Cinetica reacțiilor catalizate de acizi și baze

Ecuția vitezei unei reacții necatalizate în care substanța A trece în substanța B și care are loc într-o soluție diluată este:



în care: k este constanta de viteză

Dacă se introduce un catalizator C, acesta poate să formeze cu A un intermediar reactiv I, printr-o reacție mai rapidă decât transformarea directă a lui A în B, intermediar care se descompune rapid în B. În ecuația vitezei unei asemenea reacții catalizate intervine o constantă de viteză k_c care se numește constantă catalitică.



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_c [A][C]$$

Din ecuația vitezei de reacție se observă că viteza reacțiilor catalitice este proporțională cu concentrația fiecărei specii, inclusiv cu concentrația catalizatorului.

De exemplu, într-o reacție catalizată de acid, ecuația de viteză este:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{H^+} [A][H^+]$$

Relația este asemănătoare cu o ecuație de viteză de ordinul II.

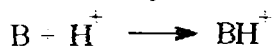
Din punct de vedere cinetic, o reacție catalitică este un caz particular a unei reacții bimoleculare obișnuite.

Într-un sistem omogen, catalizatorul apare în ecuația de viteză fără a apărea în ecuația stoechiometrică.

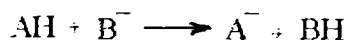
3.1.2. Mecanismul catalizei omogene prin acizi și baze

Acțiunea catalizatorului în cataliză omogenă se reduce la reacția lui cu unul din reactanți.

Astfel, în cataliză acidă substratul B funcționează ca o bază care acceptă un proton cedat de catalizator și se transformă în acidul conjugat BH^+ .



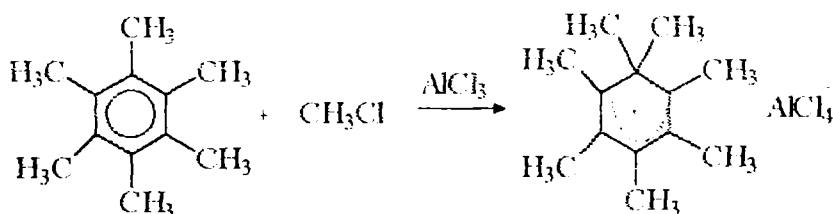
În cataliză basică substratul AH se comportă ca un acid, care cedează un proton catalizatorului basic și se transformă în bază conjugată A^- .



Compuși care iau naștere în reacțiile dintre catalizator și reactivi sunt intermediari reactivi care de obicei nu sunt destul de stabili pentru a fi izolați. Instabilitatea acestor intermediari este o condiție a catalizei.

Structura unor intermediari ai reacțiilor catalitice a putut fi stabilită prin studii spectrale, crioscopice. Alți intermediari au putut fi izolați.

Astfel, existența unui intermediar al substituției electrophile aromatice a fost dovedită prin izolarea, la temperatura camerei, a cloroaluminatului de heptametilbenzenoniu, intermediarul reacției hexametilbenzenului cu clorura de metil și $AlCl_3$.



3.1.3. Reacții în cataliză omogenă

Tipurile de reacții din chimia organică care pot avea loc prin cataliză omogenă sunt:


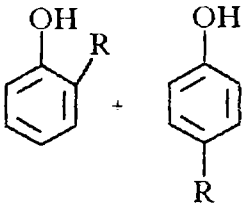

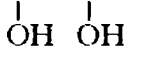

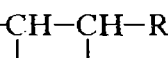
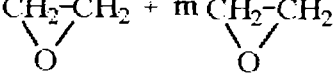
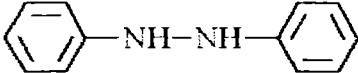
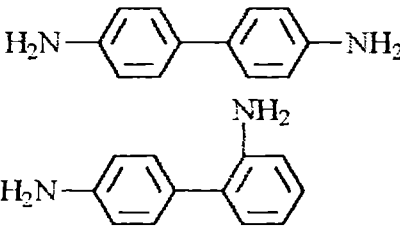
- reacții de substituție
- reacții de adiție la legături multiple
- reacții de eliminare
- reacții de transpoziție.

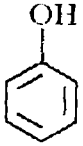
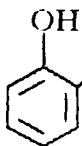

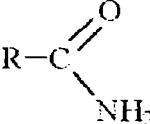
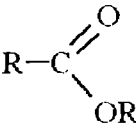
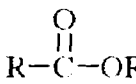
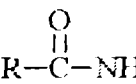
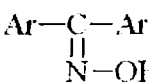
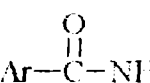
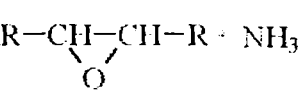
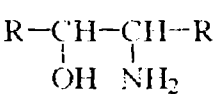

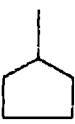
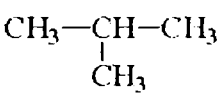
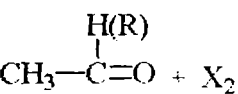
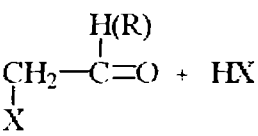
În tabelul nr.3.1 sunt prezentate reacții catalizate de acizi, iar în tabelul nr.3.2 exemple de reacții catalizate de baze.




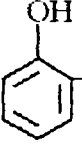
Pentru fiecare tip de reacție se vor descrie două exemple, incluzând mecanismul.

Tabelul nr. 3.1. Exemple de reacții catalizate de acizi

Nr. crt.	Reactanți	Produsii de reacție	Catalizatori
1.	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$
2.	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HNO}_3$
3.	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CR}_3^+$	$\text{R}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2^+$	H_2SO_4
4.	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{C—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—CH}_3 +$ $(\text{CH}_3)_3\text{C—CH}=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{—CH}_3$	H_2SO_4
5.	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{H}_2\text{C}=\text{CH—OH}] \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HgSO}_4$
6.	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{=CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—CH}_3$	H^+
7.	$\text{R—COOR}' + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R—COOH} + \text{R}'\text{OH}$	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{rășini}$ schimb. de ioni
8.	$\text{R—X} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R—OH} + \text{HX}$	H^+
9.	$\text{R—COOH} + \text{R}'\text{OH}$	$\text{R—COOR}' + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$
10.	$(\text{R}'\text{CO})_2\text{O} + \text{ROH}$	$\text{R}'\text{—COOR} + \text{R}'\text{COOH}$	H^+
11.	$\text{R}_2\text{C—CR}_2$ OH OH	$\text{R}_3\text{C—COR} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$
12.	$\text{Ar—C}(\text{CH}_3)_2$ O—O—H	$\text{Ar—OH} + \text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—CH}_3$	H_2SO_4
13.	$\text{Ar—OH} + (\text{RCO})_2\text{O}$	$\text{ArO—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—R} + \text{RCOOH}$	H^+

14.	$R-OH + R-OH$	$R-O-R + H_2O$	H^+
15.			$HCl, H_2SO_4,$
16.	$RHC-CHR - H_2O$ 	$R-CH-CH-R$ 	H^+
17.	$RHC-CHR + R'-OH$ 	$R-CH-CH-R$ 	H^+
18.	$CH_2-CH_2 + m CH_2-CH_2$ 	$HO-CH_2-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_m-CH_2-CH_2-OH$	H_2SO_4
19.			HCl
20.	$R-C(=O)-H(R) + H_2O$	$R-C(OH)_2-H(R)$	H^+
21.	$R-C(=O)-H(R) + CH_3-C(=O)-H(R)$	$R-C(OH)(H(R))-CH_2-C(=O)-R$	H^+
22.	$R-C(=O)-H(R) + CH_3-C(=O)-H(R)$	$R-C(OH)=CH-C(=O)-R + H_2O$	H^+

23.	$\text{H}_2\text{C}=\text{O} + $ 	 $ + $ 	HCl
24.	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}$		H_2SO_4
25.	$\text{R}-\text{COCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{COOH} + \text{HCl}$	H^+
26.	$\text{R}-\text{COOH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{R}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3$	H^+
27.	 $ + \text{R}''\text{OH}$	 $ + \text{R}'\text{OH}$	H^+
28.	 $ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{COOH} + \text{NH}_3$	H^+
29.			$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{SO}_3,$ $\text{SOCl}_2, \text{PCl}_5$
30.	 $ + \text{NH}_3$		H^+
31.			$\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{H}^+ [\text{AlCl}_3(\text{OH})]^-$
32.	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AlCl}_3$
33.	 $ + \text{X}_2$	 $ + \text{HX}$	H^+
34.	$\text{R}-\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{O} + 2 \text{HCl}$	H^+

35.	$R-CCH_2-R + H_2O$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R + 2 HCl$	H^+
36.	 - HNO_3		H_2SO_4
37.	 - $R-CHOH-CH_2-$ - $R-CH=CH-R$	 - $\underset{\underset{R}{ }}{CH}-CH_2-R$	H_2SO_4

Tabelul nr. 3.2. Exemple de reacții catalizate de baze

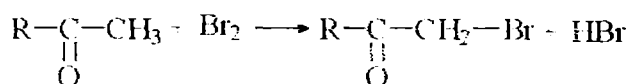
Nr. crt.	Reactanți	Prođuși	Catalizatori
1.	CH_3-CH_2X	$CH_2=CH_2 + HX$	KOH, RNa
2.	$CH_2=CH_2 + 2 [HO]$	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$	KOH
3.	$CH_2=\underset{\underset{CN}{ }}{CH} + CH_2=\underset{\underset{CN}{ }}{CH} + \dots$	$-CH_2-\underset{\underset{CN}{ }}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CN}{ }}{CH}-\dots$	$NaNH_2,$ C_4H_9Li
4.	$HC\equiv CH + R-OH$	$HC=CH-OR$	KOH
5.	$HC\equiv CH + R-COOH$	$H_2C=CH-OCOR$	KOH
6.	$R-X + H_2O$	$R-OH + HX$	RNa, NaOH
7.	$R-OH + (R'CO)_2O$	$R'COOR + R'COOH$:B
8.	$\begin{array}{c} RHC-CH-R \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array} + H_2O$	$\begin{array}{c} R-CH-CH-R \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$	HO^-
9.	$\begin{array}{c} RHC-CH-R \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array} + R'-OH$	$\begin{array}{c} R-CH-CH-R \\ \quad \\ OH \quad OR' \end{array}$:B

10.	$\begin{array}{c} \text{RHC}-\text{CH}-\text{R} - \text{NH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$:B
11.	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{R} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{CH}-\text{R} - \text{HCl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	KOH
12.	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{CH}-\text{R} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{HCl}$	KOH
13.	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R} \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{R} + \text{HX} \\ \\ \text{X} \end{array}$	Ca(OH) ₂ , NaOH, KOH, EtONa
14.	$\text{R}-\text{COOR}' + \text{NaOH}$	$\text{R}-\text{COONa} + \text{R}'-\text{OH}$	NaOH
15.	$\text{R}-\text{COOR}' + \text{R}''-\text{OH}$	$\text{R}-\text{COOR}'' + \text{R}'-\text{OH}$	RONa
16.	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R} + \text{H}_2\text{O} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R} + \text{HX} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$:B
17.	$\text{R}'\text{COCl} + \text{R}-\text{OH}$	$\text{R}'\text{COOR} + \text{HCl}$	Baze org. (amine tertiare)
18.	$\text{R}'\text{COCl} + \text{Ar}-\text{OH}$	$\text{R}'\text{COOAr} + \text{HCl}$:B
19.	$(\text{RCO})_2\text{O} + \text{Ar}-\text{OH}$	$\text{RCOOAr} + \text{RCOOH}$:B
20.	$\text{R}-\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{CHO} + 2\text{HCl}$:B
21.	$\text{R}-\text{CCl}_2-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} + 2\text{HCl} \\ \\ \text{O} \end{array}$:B
22.	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{H}(\text{R}) + \text{CH}_3-\text{NO}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}(\text{R}) \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	RONa, NaOH
23.	$\begin{array}{c} \text{Ar}-\text{C}-\text{H} + (\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$	K ₂ CO ₃ , CH ₃ COONa, RONa

24.	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}(\text{R}) + \text{CH}_3-\text{COOR}$	$\begin{array}{c} \text{H}(\text{R}) \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOR} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
25.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	NaOH
26.	$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} + \text{X}_2$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \\ \\ \text{X} \end{array} + \text{HX}$	Na_2CO_3
27.	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{CONH}_2$	NaOH
28.	$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{Ar} \end{array}$	NaOH
29.	Reacția Michael $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
30.	$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{Ar}-\text{COOH} + \text{Ar}-\text{CH}_2\text{OH}$	NaOH
31.	$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HCOOH}$	NaOH
32.	$\text{R}-\text{X} + \text{CH}_2(\text{COOR})_2$	$\text{R}-\text{CH}(\text{COOR})_2 + \text{HX}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
33.	$\text{R}-\text{X} + \text{R}-\text{CH}(\text{COOR})_2$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(\text{COOR})_2 \\ \\ \text{R} \end{array} + \text{HX}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
34.	$\text{R}-\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{COOH} + \text{NH}_3$:B
35.	$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR} + \text{H}-\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{COOR}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{COOR}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

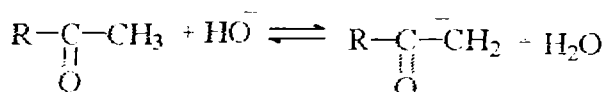
3.1.3.1. Reacții de substituție

a) Halogenarea cetonelor se poate realiza în cataliză bazică sau în cataliză acidă cu obținerea halogenocetonei:

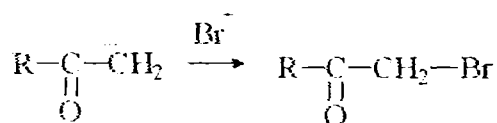


a₁) Halogenarea cetonelor în cataliză bazică

Etașa lentă determinantă de viteză este formarea unui intermediar reactiv anionic prin extragerea unui proton din α de către ionul hidroxil.

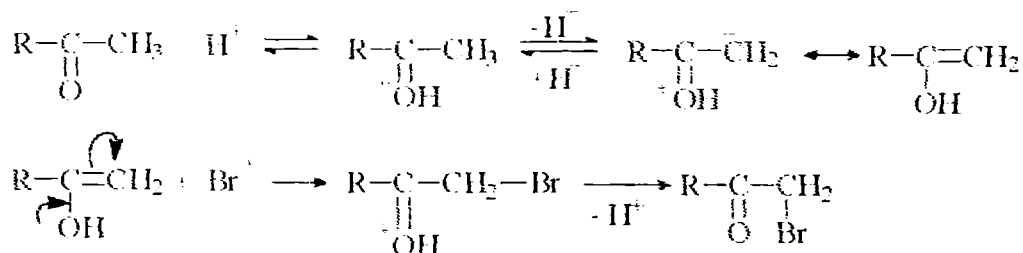


Intermediarul reactiv reacționează rapid cu bromul.



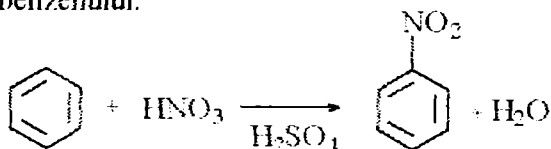
a₂) Halogenarea cetonelor în cataliză acidă

Reacția are loc prin forma enolică a cetonei.

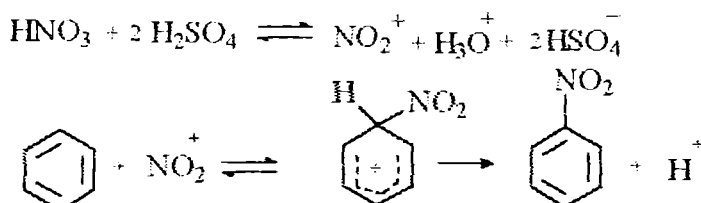


b) Substituția electrofilă în serie aromatică este catalizată de acizi protonici puternici (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HF etc.) sau de acizi Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 etc) care au rolul de a transforma reactantul într-o formă mai electrofilă.

Exemplu de reacție SE în care se utilizează catalizatori acizi protonici este reacția de nitrare a benzenului.

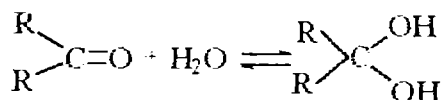


Reacția are două etape: formarea reactantului electrofil și substituția propriu-zisă.



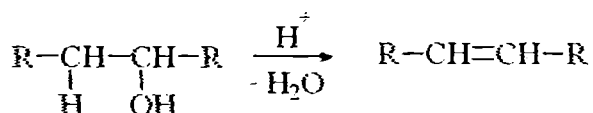
3.1.3.2. Reacții de aditie

Aditia apei la compușii carbonilici, se poate realiza în cataliză bazică sau în cataliză acidă cu obținerea de hidrați (vezi „Adiții la grupa carbonil”).

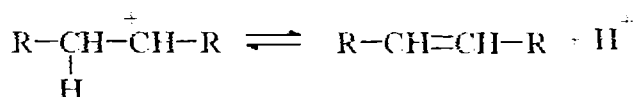
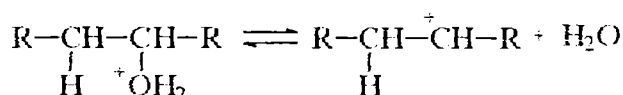
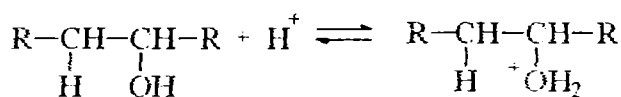


3.1.3.2. Reacții de eliminare

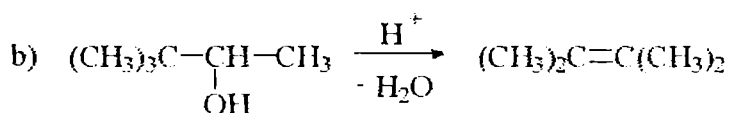
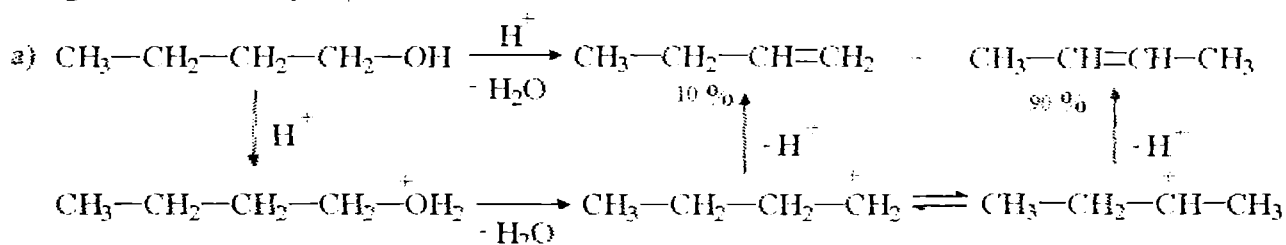
a) Deshidratarea alcoolilor în cataliză omogenă acidă (H_2SO_4 , H_3PO_4 , acid oxalic, acid toluensulfonic) conduce la alchene.



Mecanismul reacției este eliminare monomoleculară E_1 și decurge prin carbocationi.



În timpul reacției de deshidratare pot avea loc izomerizări prin migrarea dublei legături a) sau transpoziții b).

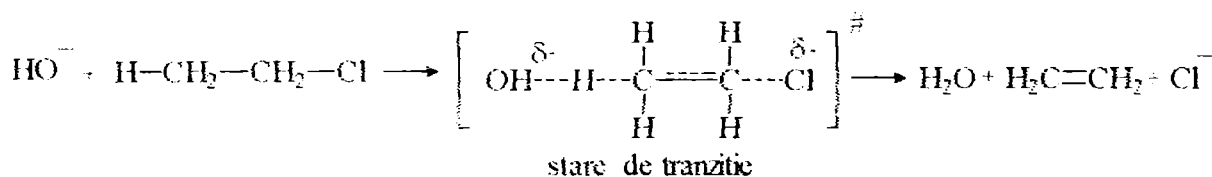
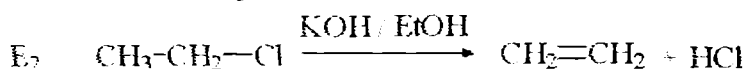
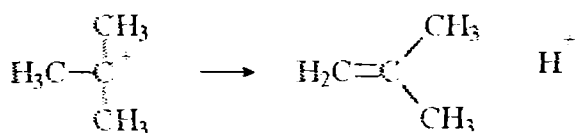
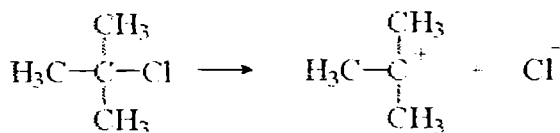
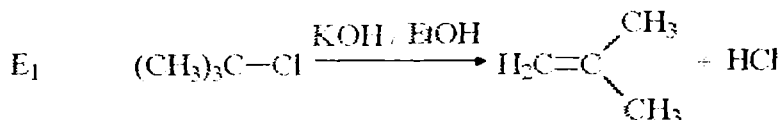


b) Dehidrohalogenarea derivaților halogenați are loc în cataliză bazică (KOH în alcoolii, Py, chinolină) și conduce la alchene.

Catalizatorul bazic are rolul de a extrage un proton de la atomul de carbon din poziția β față de atomul de carbon de care este legat atomul de halogen.

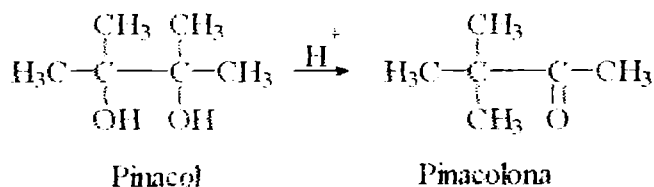
Reacția decurge după un mecanism E_1 (eliminare monomoleculară) în cazul derivaților halogenați, terțiar și include formarea de intermediari carbocationici sau după un mecanism

E₂ (eliminare bimoleculară) în cazul derivaților halogenați primari și are loc prin stare de tranziție.

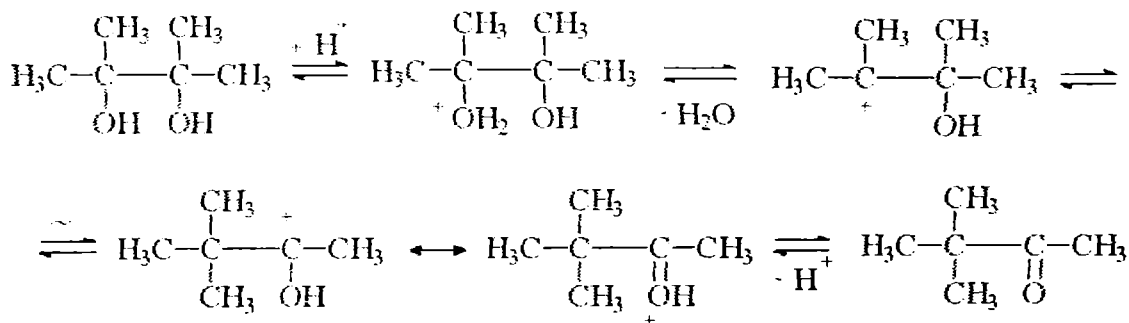


3.1.3.4. Reacții de transpoziție

a) Transpoziția pinacoliceă a glicolilor terțiari se realizează în cataliză acidă (H₂SO₄, HCl) și conduce la cetone.

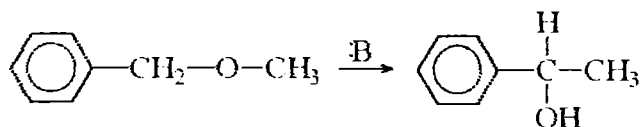


Mecanismul transpoziției este de tip TN (transpoziție nucleofilă) și presupune formarea unui intermediar carbocationic.

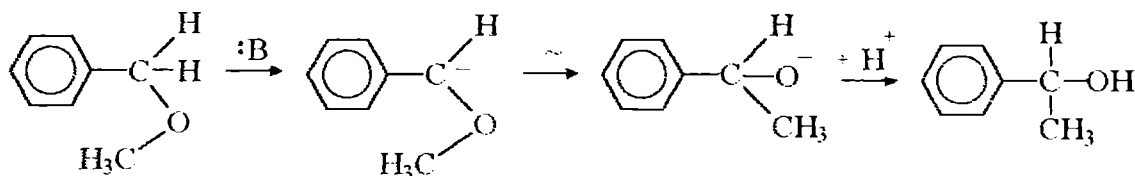


b) Transpoziția Wittig a benzil-metil-eterului la fenil-metil-carbinol se realizează în cataliză bazică în prezență de fenil-litiu sau amidură de potasiu.

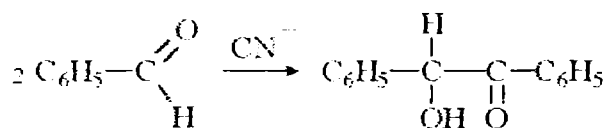
Catalizatorul are rolul de a extrage un proton de la grupa metilen activă



Mecanismul acestei transpoziții este de tip TE (transpoziție electrofilă) și decurge prin intermediar anionic.



3.1.3.5. Condensarea benzoinică este un exemplu de reacție în cataliză omogenă în care se folosește alt catalizator în afară de acizi și baze. Condensarea a două molecule de benzaldehidă în prezența de catalizator cianură de potasiu conduce la benzoină (vezi „Adiții la grupa carbonil”).

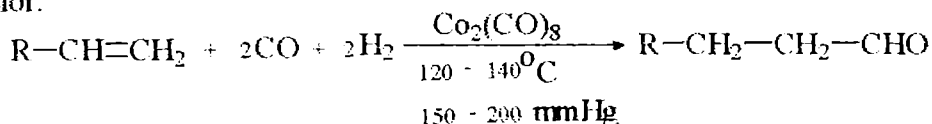


3.1.3.6. Cataliza mijlocită de metale tranzitionale

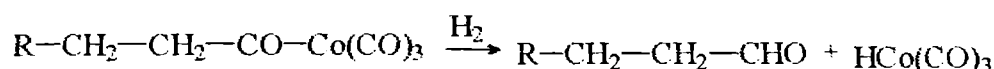
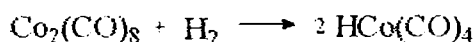
Metalele tranzitionale având învelișuri d și f incomplete formează cu ușurință legături σ și π cu un element sau o combinație de elemente. Ele au rol important în cataliza omogenă deoarece se pot prezenta într-o varietate de stări de valență și numere de coordinare.

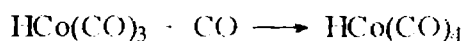
Printre cei mai utilizați complecși metalici cu rol catalitic sunt: metal-carbonili $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$; $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, sarea lui Zeise $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$, complecși π -alil-Pd, $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ etc.

Catalizatorii de tip metal-carbonil se utilizează în procesul de oxosinteză al aldehydelor.



Reacția decurge după următorul mecanism:





Procedeul se utilizează și în industrie.

3.2. Cataliză în fază eterogenă

Cataliza în fază eterogenă se realizează cu catalizatori solizi și reactanți lichizi sau gazoși; reacția are loc pe suprafața catalizatorului.

3.2.1. Proprietățile catalizatorilor

Principalele proprietăți ale catalizatorilor solizi sunt: activitatea și selectivitatea.

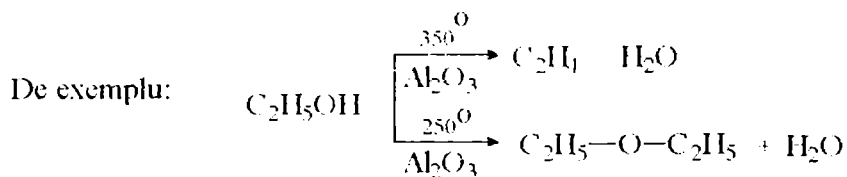
Activitatea unui catalizator se poate aprecia prin cantitatea de reactant transformată în unitatea de timp pe unitatea de masă, volum sau suprafață a catalizatorului. Ea este funcție de temperatură, presiune, suprafață specifică a catalizatorului, porozitate, prezența unor adaosuri.

Adaosurile pot fi promotori care să mărească activitatea catalitică sau otrăvuri care să o micșoreze.

Activitatea catalizatorilor este mai mare în anumite centre active de la suprafață. Suprafața catalizatorului joacă un rol important în reacțiile catalitice prin mărimea ei, finețea particulelor și metoda de preparare.

Selectivitatea catalizatorului se exprimă prin randamentul cu care se obține produsul dorit. Ea se poate explica prin capacitatea reactantului de a conduce la produși de reacție diferiți în funcție de modul de fixare pe suprafața catalizatorului.

Selectivitatea este funcție de presiune, temperatură



3.2.2. Obținerea catalizatorilor

Catalizatorii pot fi:

- a) naturali (silicați sau aluminosilicați).
- b) sintetici obținuți prin:
 - precipitare (săruri, oxizi, acizi, baze)
 - topire (metale și oxizi)
 - impregnare pe un suport
 - natural (Kieselgur)
 - artificial (Silicagel)
- c) scheleți

Catalizatorii scheleți se obțin prin îndepărtarea unei componente dintr-un aliaj.

Din această clasă face parte Ni-Raney care se obține prin tratarea aliajului Ni-Al cu soluție de hidroxid de sodiu. Aluminiu se îndepărtează ca aluminat, iar nichelul fin divizat, care rezultă este utilizat drept catalizator.

Un alt tip de catalizator îl constituie rășinile schimbătoare de ioni.

3.2.3. Etapele procesului catalitic eterogen

Intr-o reacție ce se petrece pe suprafața unui solid se disting următoarele etape consecutive:

- difuzia reactanților către suprafața catalizatorului,
- adsorbția fizică a moleculelor din faza gazoasă pe suprafața catalizatorului,
- adsorbția chimică – chemosorbția,
- reacția moleculelor în stare adsorbită,
- desorbția produsului de reacție de pe suprafața catalizatorului,
- difuzia produșilor din vecinătatea catalizatorului.

Procesele de difuzie în cataliză heterogenă constau în transportul reactanților din faza gazoasă către suprafața catalizatorului sau a produșilor de reacție de pe suprafața catalizatorului către faza gazoasă.

Adsorbția fizică este procesul de formare de legături slabe de tip van der Waals între suprafața catalizatorului și moleculele reactanților.

Aceste forțe apar prin simpla ciocnire a moleculelor de gaz de suprafața catalizatorului.

Mărimea suprafeței solidului acoperită de molecule adsorbite (gradul de adsorbție) depinde de presiune și temperatură. Adsorbția fizică are loc la o temperatură relativ scăzută. Prin creșterea temperaturii legăturile dintre moleculele adsorbite și suprafața catalizatorului devin mai puternice.

În procesul de chemosorbție suprafețele catalizatorilor se comportă ca și cum atomii din stratul unimolecular ar avea valențe libere.

Chemosorbția presupune formarea de legături chimice. Se disting două tipuri de chemosorbții pe suprafața catalizatorului:

- chemosorbție moleculară,
- chemosorbție disociată (de exemplu, în reacția de hidrogenare, molecula de hidrogen este inițial disociată).

Reacția moleculelor reactanților, în stare adsorbită este o reacție superficială. În această etapă în moleculele reactanților legăturile interatomice se slăbesc treptat pe măsură ce se formează noile legături în produșii de reacție.

Această etapă este urmată de desorbția și difuzia produșilor de reacție

3.2.4. Reacții organice în cataliză eterogenă

Principalele reacții chimice care se desfășoară în cataliză eterogenă sunt:

- hidrogenarea
- dehidrogenarea
- oxidarea
- izomerizarea
- hidratarea
- deshidratarea
- cracarea
- polimerizarea

3.2.4.1. Hidrogenarea este reacția de introducere a unui număr de atomi de hidrogen în molecula unor compuși chimici.

Cei mai utilizați catalizatori de hidrogenare sunt: metalele fin divizate, aliajele metalice, oxizii semiconductori (Tabelul nr. 3.3). Marea majoritate a compușilor nesaturați adăunează hidrogen în prezență de Pt, Pd, Ni, Rh, la temperatură și presiune normală sau mărită.

Principalele clase de substanțe care se pot hidrogena catalitic sunt:

- alchenele, dienele, alchinele,
- arenele, fenolii,
- aldehidele, cetonele saturate și nesaturate,
- acizii saturați și nesaturați,
- clorurile acide, esterii, aminele, nitrilii,
- nitroderivații etc.

Reacția de hidrogenare se realizează prin agitare a unei soluții a compusului cu pulbere de catalizator în atmosferă de hidrogen.

Hidrogenarea alchenelor conduce la alcani. Prima etapă a reacției constă în adsorbția moleculelor de hidrogen și alchenă pe suprafața catalizatorului.

Alchenele adsorbite pot prezenta următoarele structuri:

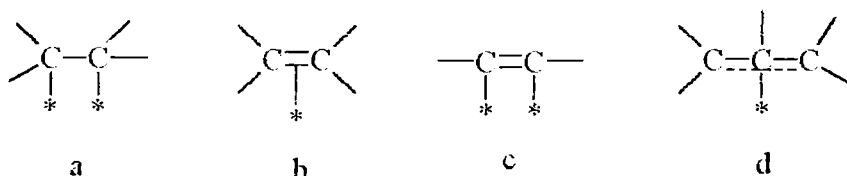


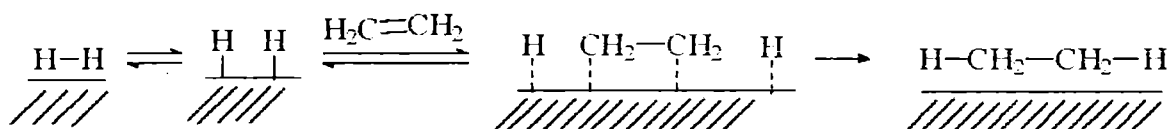
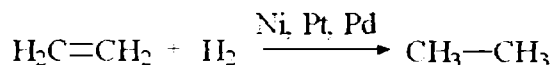
Figura 3-2 Complecsi de adsorbție

* centru activ

Suprafața catalizatorului formează cu alchena următorii complecși de adsorbție:

- complex σ , legături de tip σ (Fig.3.2a)
- complex π , olefinic (Fig.3.2b)
- complex σ , olefinic (Fig.3.2c)
- complex π , alilic (Fig.3.2d)

Reacția de hidrogenare catalitică a etenei poate fi reprezentată astfel:

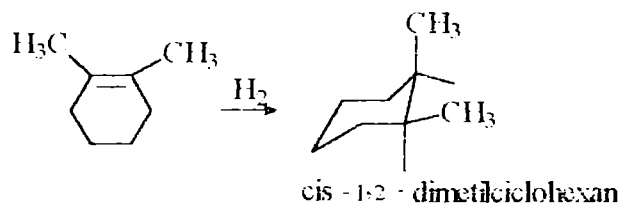


Adiția hidrogenului la alchene este o reacție stereoselectivă și stereospecifică.

Astfel, adiția este favorizată în cazul izomerilor *cis* ai alchenelor deoarece se face mai ușor accesul la suprafața catalizatorului.

În cazul în care se găsesc substituenți voluminoși la dubla legătură aceștia împiedică fixarea alchenei pe suprafața catalizatorului; reacția poate să nu aibă loc sau să se realizeze la temperatură și presiune mare.

Prin hidrogenarea cicloalchenelor se obțin izomerii *cis* ai cicloalcanilor.

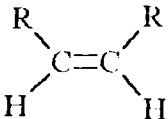



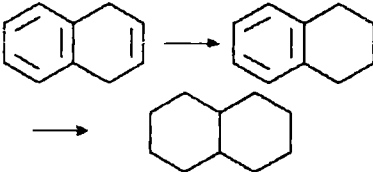

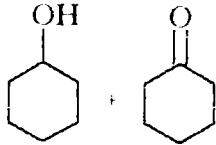
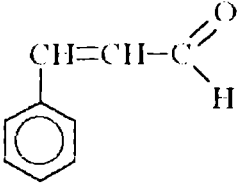
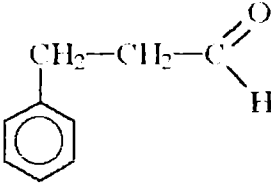


Hidrogenarea dienelor conduce în prima etapă la alchene.

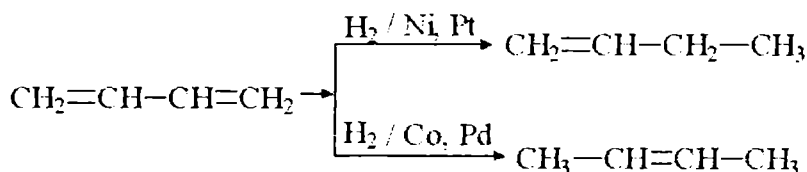
Astfel, prin hidrogenarea butadienei în prezența unor catalizatori metalici se obține 1-butenă sau 2-butenă (Tabelul nr. 3.3).

Tabelul nr. 3.3. Procese de hidrogenare catalitică în sistem eterogen

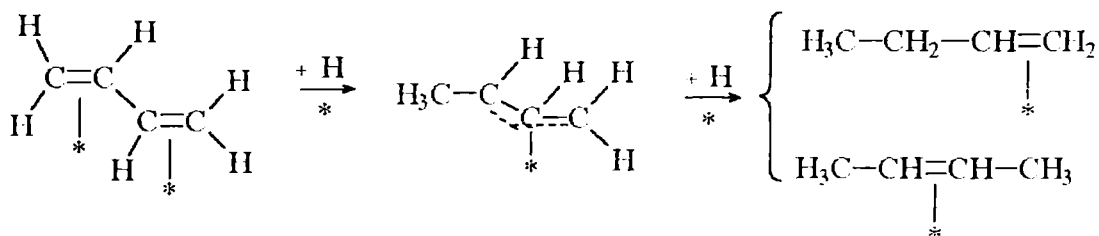
Nr. crt.	Substratul	Produsul de reacție	Catalizatorul utilizat
1.	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$	Ni, Pt, Pd
2.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Co, Ni, Pd, Pt
		$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Co, Pd, Metale din gr. VIII

3.	$R-C\equiv C-R$		Pd/Pb(OAc) ₂ Pd/Al ₂ O ₃
4.			Ni, Pt
			Ni, Pt
5.			Ni/Al ₂ O ₃
6.	$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	$R-CH_2-OH$	Ni, Pt, Pd
	$CH_3-CH=CH-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	Cu
			Ni, Pt, Pd
7.	$R-CO-R$	$R-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-R$	Ni, Pt, Pd
8.	$CH_3-(CH_2)_{16}-COO$	$CH_3-(CH_2)_{16}-CH_2OH$	Cromit de cupru
9.	$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow Cl \end{matrix}$	$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$	Pt, Pd/S
10.	$R-C\equiv N$	$R-CH_2-NH_2$	Pt, Pd
11.	$R-CO-NH_2$	$R-CH_2-NH_2$	Cu-Cr-oxid
12.	$Ar-NO_2$	$Ar-NH_2$	Pt, Pd
13.	$R-X$	$R-H$	Pt, Pd

14.	$R-CH=N-OH$	$R-CH_2-NH_2$	Ni
15.	$R-N_3$	$R-NH_2 + N_2$	Pt
16.	$R-CH=N-R$	$R-CH_2-NH-R$	Pt

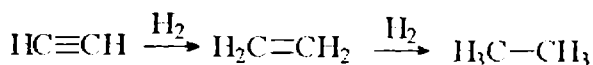


Mecanismul hidrogenării catalitice a butadienei este următorul:

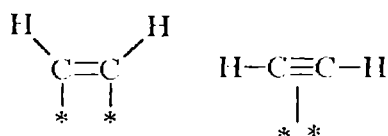


Hidrogenarea alchinelor conduce la alchene și alcani în funcție de condițiile de lucru.

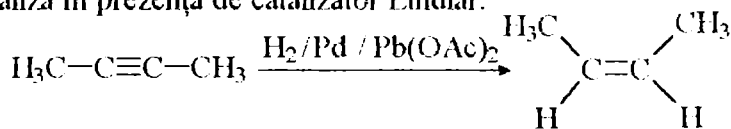
Prin hidrogenarea acetilenei în prezență de Ni și Co se obține etenă și etan.



Acetilena se adsorbe pe suprafața catalizatorului formând următoarele structuri:



Hidrogenarea catalitică a dialchilalchinelor conduce la cis-alchene. Hidrogenarea se poate realiza în prezență de catalizator Lindlar.



Pentru hidrogenarea alchinelor se pot folosi catalizatori mono- și policomponenți (Ni-Co-Cr, Ni-Cr, Ni-Co).

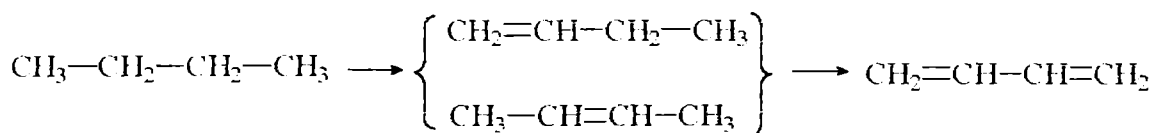
3.2.4.2. Dehidrogenarea este reacția de eliminare de hidrogen din moleculă prin scindarea unor legături C-H.

Reacția este utilizată în petrochimie pentru obținerea monomerilor (butadiena, stiren, izopren) care prin polimerizare duc la elastomeri și mase plastice.

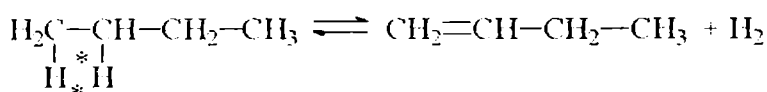
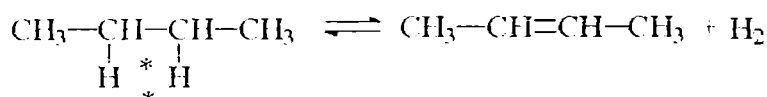
Principalele clase de substanțe care se pot dehidrogena catalitic sunt; alcanii, cicloalcanii, alchenele, alchilbenzenii, alcoolii, compușii carbonilici, compuşii cu azot.

Dehidrogenarea alcanilor cu mai puțin de 6 atomi de carbon are loc la 450°C și conduce la diene, iar dehidrogenarea alcanilor cu număr mai mare de 6 atomi de carbon la cicloalcani, care se aromatizează la arene (aromatizare catalitică sau reformare catalitică).

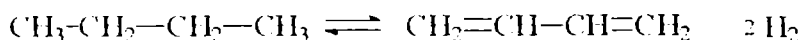
Prin dehidrogenarea butanului se formează 1-butena, 2-butenă și butadienă.



Reacția presupune adsorbția butanului pe 2 centrii activi:



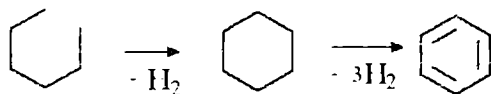
Catalizatori: $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$



Catalizatori: $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{K}_2\text{O}$

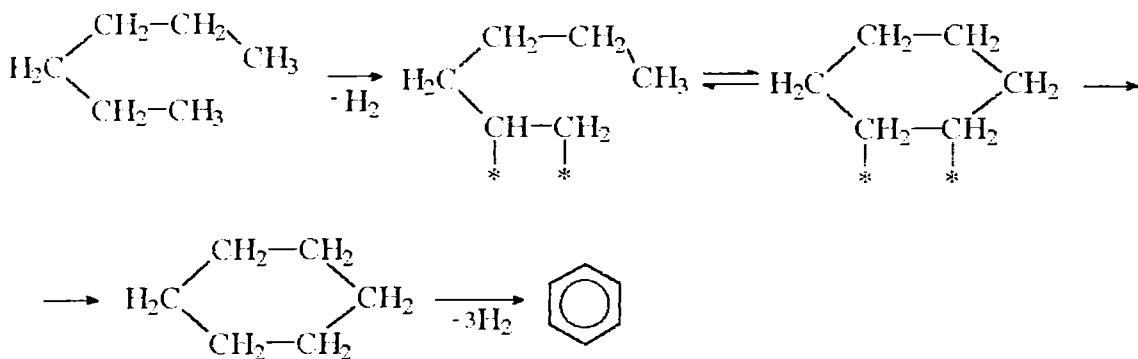
sau $\text{NiO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$

Aromatizarea alcanilor are loc în prezență de catalizatori oxidici sau metalici.

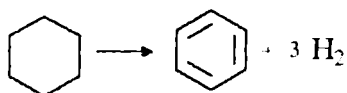


Catalizator: $\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ sau $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Mecanismul disociativ al dehidrogenării hexanului este următorul:



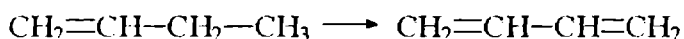
Dehidrogenarea cicloalcanilor este funcție de natura cicloalcanului de catalizator și condițiile de lucru. În general se folosesc catalizatori oxidici sau metalici.



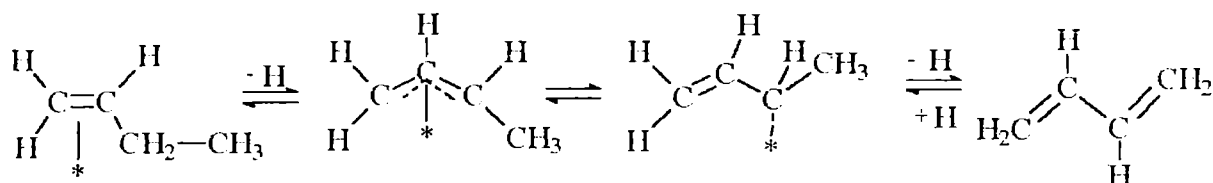
Catalizator: Ni-Al₂O₃ sau Pt-azbest

Dehidrogenarea alchenelor se realizează prin formarea unor complecși de adsorbție de tip alilic.

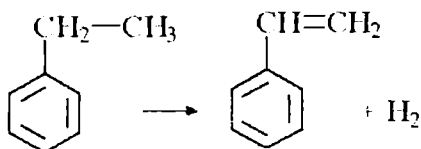
De exemplu, obținerea butadienei din butenă se poate realiza astfel:



Catalizator: Fe₂O₃, Cr₂O₃, K₂CO₃ sau Ca₈Ni(PO₄)₆-Cr₂O₃.

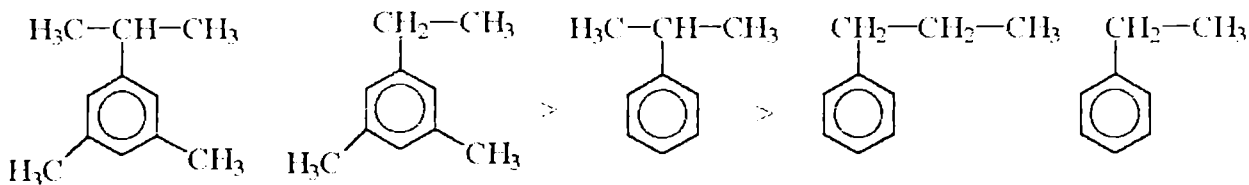


Dehidrogenarea alchilbenzenilor se realizează în prezență de catalizatori oxidici.



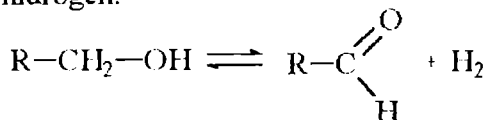
Catalizator ZnO-Al₂O₃; MgO-Fe₂O₃; Fe₂O₃-Cr₂O₃-K₂O

Viteza de dehidrogenare scade în următoarea ordine:



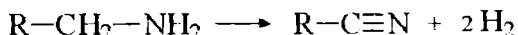
Dehidrogenarea alcoolilor este o reacție reversibilă.

Pentru a deplasa echilibrul spre formarea compusului carbonilic este nevoie de un acceptor de hidrogen.



Catalizator: Cu, Ag, oxizi metalici

Dehidrogenarea aminelor conduce la formarea de nitrili.



Catalizator: Ni

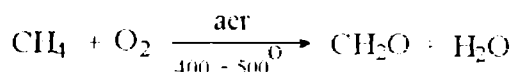
3.2.4.3. Oxidarea este reacția prin care se introduce oxigen într-o moleculă sau se mărește conținutul de oxigen.

Agenții cei mai utilizați sunt oxizii de fier, cupru, nichel, crom, molibden, wolfram, vanadiu depuși pe săruri de mangan, crom, metale, Ag, Cu (tabelul nr. 3. 4).

Principalele clase de compuși care se pot oxida catalitic sunt: alcanii, alchenele, arenele, alcoolii.

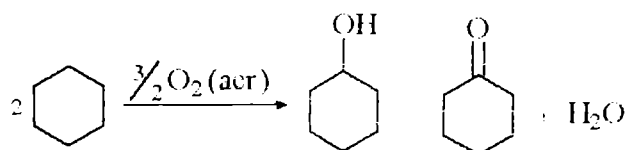
Oxidarea alcanilor în prezență de catalizatori conduce la compuși oxigenați.

Astfel, metanul se poate oxida la formaldehidă.



Catalizatori: oxizi de azot.

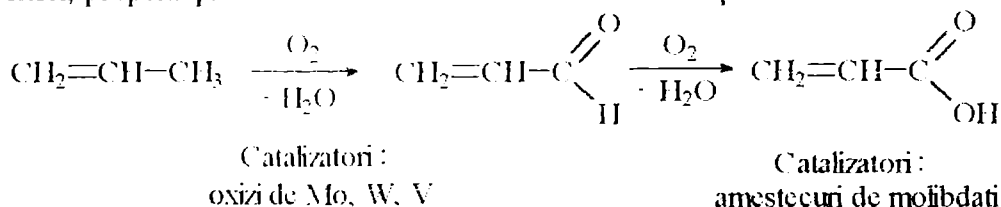
Ciclohexanul conduce prin oxidare la un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă.



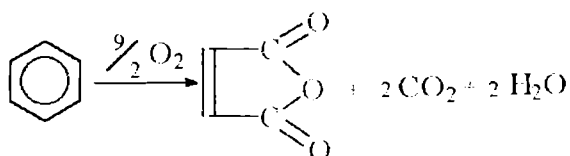
Catalizatori: săruri de Co, Mn.

Oxidarea alchenelor poate fi o ardere totală sau cu formare de compuși carbonilici sau chiar acizi.

Astfel, propena prin oxidare catalitică formează acroleina și acid acrilic.



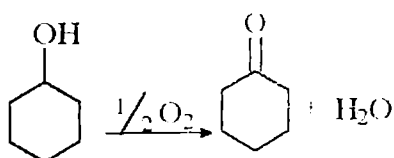
Oxidarea catalitică a arenelor conduce la compuși oxigenați (tabelul nr. 3.4). Astfel, prin oxidarea benzenului se obține anhidridă maleică.



Catalizatori: V_2O_5 - MoO_3


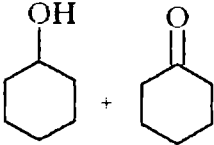

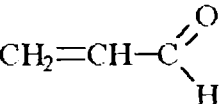

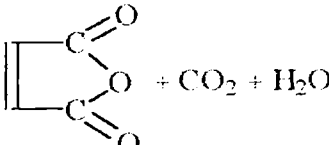
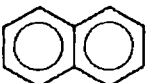
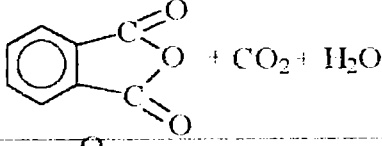
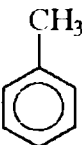
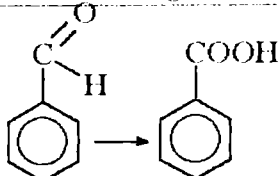
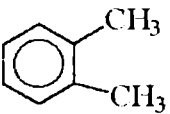
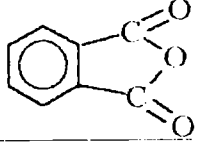
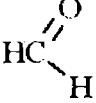
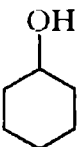
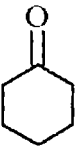
Oxidarea alcoolilor în prezență de catalizatori conduce la compuși carbonilici.

Astfel, prin oxidarea ciclohexanolului se obține ciclohexanonă.



Catalizator: Cu

Tabelul nr. 3.4 Procese de oxidare catalitică în sistem eterogen

Nr. crt.	Clasa de compuși	Produși de reacție	Catalizatori utilizați
1.	Alcani	$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CH}_4$	$\text{NiO}, \text{CuO-Cr}_2\text{O}_3,$ $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$
	CH_4	CH_2O	Oxizi de azot
2.	Cicloalcani 		Săruri de Co, Mn
3.	Alchene	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Pt, Pd, Rd
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		Ag
	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$		Cu Oxizi de Mo, W, V
		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-COOH}$	Amestecuri de molibdati
4.	Arene 	 + $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$
		 + $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	V_2O_5
			Naftenat de Co MoO_3
			V_2O_5
5.	Alcooli CH_3OH		Ag
			Cu

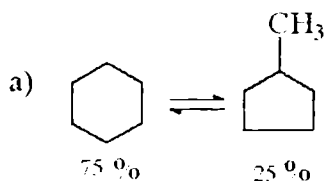
3.2.4.4. Izomerizarea este reacția de obținere a unui alt izomer prin modificarea catenei hidrocarbonate a unei substanțe prin migrarea unei grupe sau legături multiple.

Se pot izomeriza catalitic următoarele clase de hidrocarburi:

- alcani, cicloalcani,
- alchene,
- alchine,
- arene

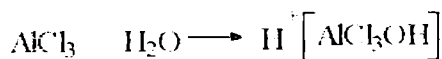
Izomerizarea hidrocarburilor saturate se realizează prin:

- a) - acțiunea catalitică a $AlCl_3$ cu urme de apă.
- b) - acțiunea unor catalizatori de hidrogenare-dehidrogenare,
- c) - acțiunea unor catalizatori formați din silicați de aluminiu naturali sau sintetici.

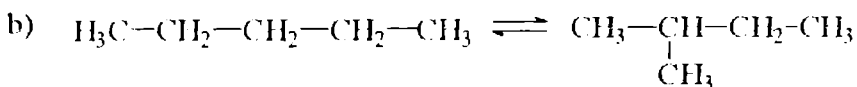


Catalizatori: $AlCl_3-H_2O$, temperatură sub $100^\circ C$.

Clorura de aluminiu are acțiune catalitică numai în prezența urmelor de apă.



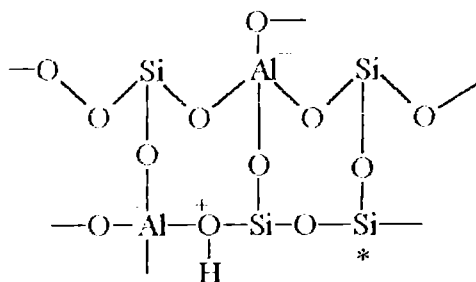
Catalizatorul propriu-zis este acidul protic format.



Catalizatori: Pt/alumină, aluminosilice sau zeolit sintetic

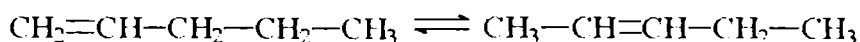
Această reacție este importantă pentru că din 2-metil-butan se poate obține prin dehidrogenare, izopren.

c) Structura silicaților utilizați drept catalizatori este următoarea:



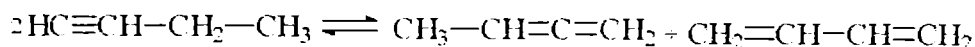
Se observă că unii atomi de siliciu din rețeaua de bioxid de siliciu sunt înlocuiți cu aluminiu.

Izomerizarea alchenelor are loc prin migrarea dublei legături și se realizează în prezență de catalizatori de tip site moleculare, silicagel, silicați, oxizi.



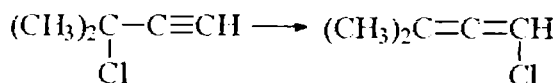
Catalizatori: silicat de zirconiu, silicat de Mg sau TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2

Prin izomerizarea alchinelor se pot obține alene și diene.



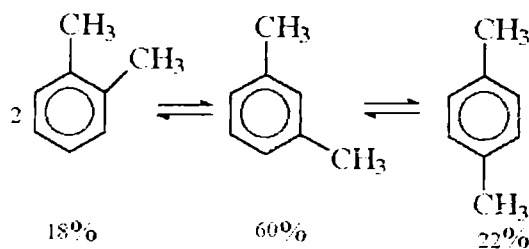
Catalizator: Al_2O_3

Halogenurile terțiare de propargil se izomerizează la alene.



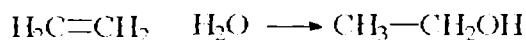
Catalizator: CuCl

Izomerizarea alchilbenzenilor se realizează atât în procesul alchilării Friedel-Crafts de exemplu în prezența de $\text{HF}-\text{BF}_3$, dar și în prezența unor catalizatori oxidici ($\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$; $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$).

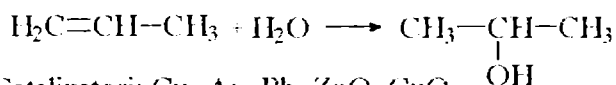


3.2.4.5. Hidratarea este reacția de adădire a apei la compușii nesaturații.

Adădirea apei la alchene în cataliză eterogenă conduce la alcooli. Reacția are loc în prezența de catalizatori metalici sau oxidici.

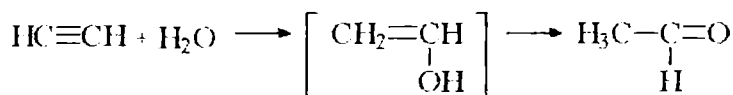


Catalizatori: H_3PO_4 pe suport de Kieselgur, oxid de W redus, promotor ZnO /silice



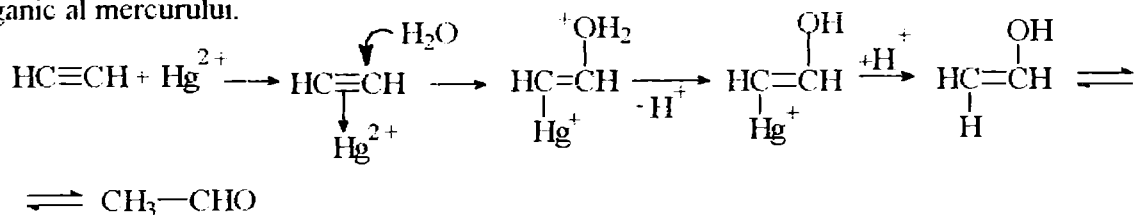
Catalizatori: Cu , Ag , Pb , ZnO , CuO

Adădirea apei la alchine conduce la compuși carbonilici.



Catalizator: soluție de acid sulfuric cu suspensie de sulfat mercuric.

Adădirea apei la acetilenă catalizată de ionul mercuric conduce inițial la un compus organic al mercurului.

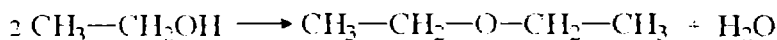
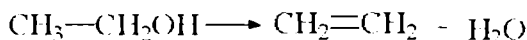


3.2.4.6. Deshidratarea este reacția de eliminare de apă intra- sau intermoleculară.

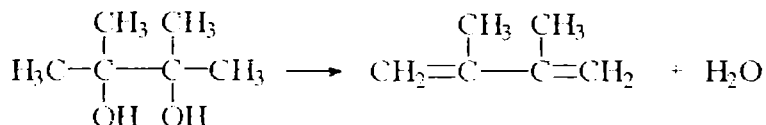
Deshidratarea alcoolilor conduce la alchene sau eteri.

Temperatura de deshidratare scade odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă și se realizează cel mai ușor la alcoolii terțiari.

Reacțiile au loc în prezența de catalizatori oxidici.

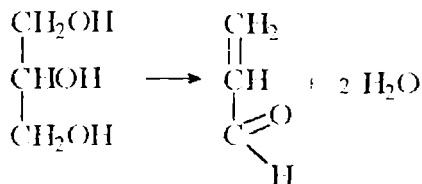


Catalizatori: Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ la $300\text{—}400^\circ\text{C}$



Catalizator: Al_2O_3

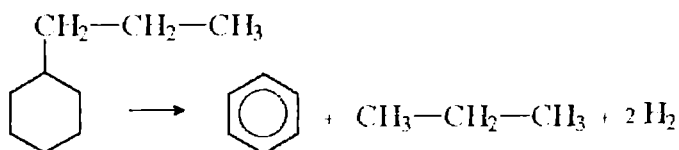
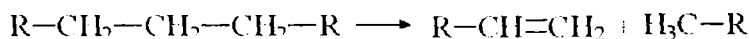
Deshidratarea glicerinei conduce la acroleină.



Catalizator: pulbere de Zn la 300°C .

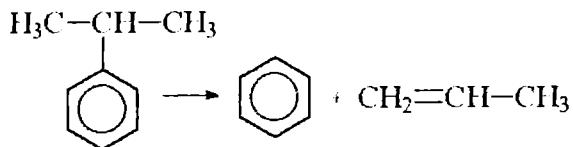
3.2.4.7. Cracarea este reacția prin care se scindează legăturile C-C în urma unui proces termic sau catalitic. Se pot craca: alcanii, alchenele, arenele. Datorită temperaturilor mari, în timpul reacției au loc și izomerizări, ciclizări, transalchilări, dehidrogenări.

Cracarea alcanilor conduce la alchene și alcani cu număr mai mic de atomi de carbon și se realizează în prezență de catalizatori cu suprafață specifică mare și porozitate mare.



Catalizatori: $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ sau site moleculare.

Hydrocarburile aromatice prin cracare se dezalchilează.



Cracarea catalitică se realizează mai ales în scopul obținerii de fracții inferioare mai valoroase ca materii prime, prin trecerea unor fracții grele de motorină peste catalizatori.

La cracarea catalitică a motorinei (C_{12} - C_{20}) parafinoase (obținută prin prelucrarea petrolului) se formează o benzină cu conținut mare de ciclopentan (20%) alături de fracții C_3 - C_5 și hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xilen, etc).

Catalizatorii cei mai utilizați sunt cei formați din silicați de aluminiu naturali sau sintetici, zeoliți sau site moleculare.

Se lucrează la temperaturi de 400-450°C și presiune de 1-1,5 atm.

3.2.4.8. Polimerizarea este o reacție de poliadiție care conduce la compuși macromoleculari.

Compușii macromoleculari care se formează se numesc polimeri.

Polimerizarea în cataliză eterogenă poate fi:

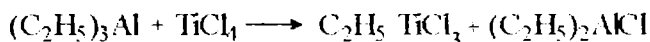
- cationică și
- anionică

Polimerizarea cationică în cataliză eterogenă se realizează în prezență de catalizatori acizi de tip: P_2O_5 - SiO_2 , SiO_2 - Al_2O_3 , WO_3 - SiO_2 .

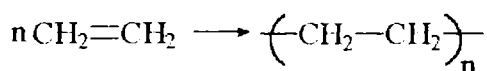
Polimerizarea anionică în cataliză eterogenă se realizează în prezență de catalizatori baziici de tip: metale alcaline depuse pe suport de grafit, Al_2O_3 , MgO .

Polimerizarea în cataliză eterogenă se poate realiza în prezență de compuși organometalici de tipul catalizatorilor Ziegler-Natta, dietilzinc, etc.

Catalizatorii Ziegler-Natta sunt combinații complexe între trialehialuminiu și tetraclorura de titan.



Polimerizarea etenei are loc prin barbotarea acesteia într-un dizolvant în care este suspendat catalizatorul.



Catalizatorul Ziegler-Natta se utilizează și în polimerizarea stereospecifică a izoprenului la cis-1,4-poliizopren (Cap. „Compuși macromoleculari”).

3.3. Biocataliza

Introducere

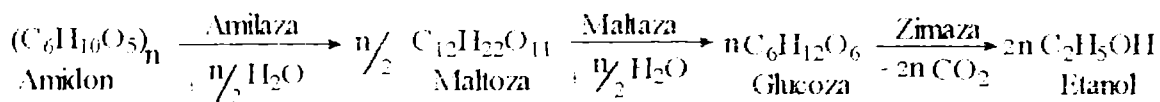
În organismul animal și vegetal există substanțe produse de celulele vii, substanțe numite enzime (enzyme în aluat) care catalizează transformările biochimice, reacțiile metabolice.

Enzimele sunt biocatalizatori care accelerează reacțiile biochimice, termodinamic posibile, prin reducerea energiei de activare. Deși ele măresc enorm vitezele de reacție nu au nici un efect asupra deplasării echilibrului sau a proprietăților termodinamice.

Enzimele au o activitate catalitică mare. Se utilizează o cantitate de 10^{-10} – 10^{-8} M enzimă pentru o concentrație a substratului de 10^{-6} – 10^{-5} M.

Studiul enzimelor este important pentru explicarea proceselor care au loc în organismele vii (sinteza și transformările hidraților de carbon, biosinteza hemului, biosinteza acizilor grași, hidroliza polipeptidelor etc.), stabilirea structurii produșilor naturali, separarea unor enantiomeri, dar și datorită utilizărilor lor în industria alimentară, chimico-farmaceutică, chimică și ușoară.

Astfel, alcoolul etilic se poate obține prin fermentația amidonului din cereale sau cartofi sub influența unor enzime.



Amilaza se găsește în malț (boabe de orz încolțit), iar maltoza și zimaza în drojdia de bere.

1.3.1. Structura enzimelor

Toate enzimele sunt macromolecule cu greutate moleculară de ordinul 10^4 – 10^6 .

Izolarea enzimelor se realizează prin distrugerea celulelor și fracționarea soluțiilor de proteine solubile obținute. Cea mai utilizată metodă de fracționare a proteinelor enzimatice este ultracentrifugarea. După izolare, enzimele sunt purificate și analizate pentru determinarea structurii.

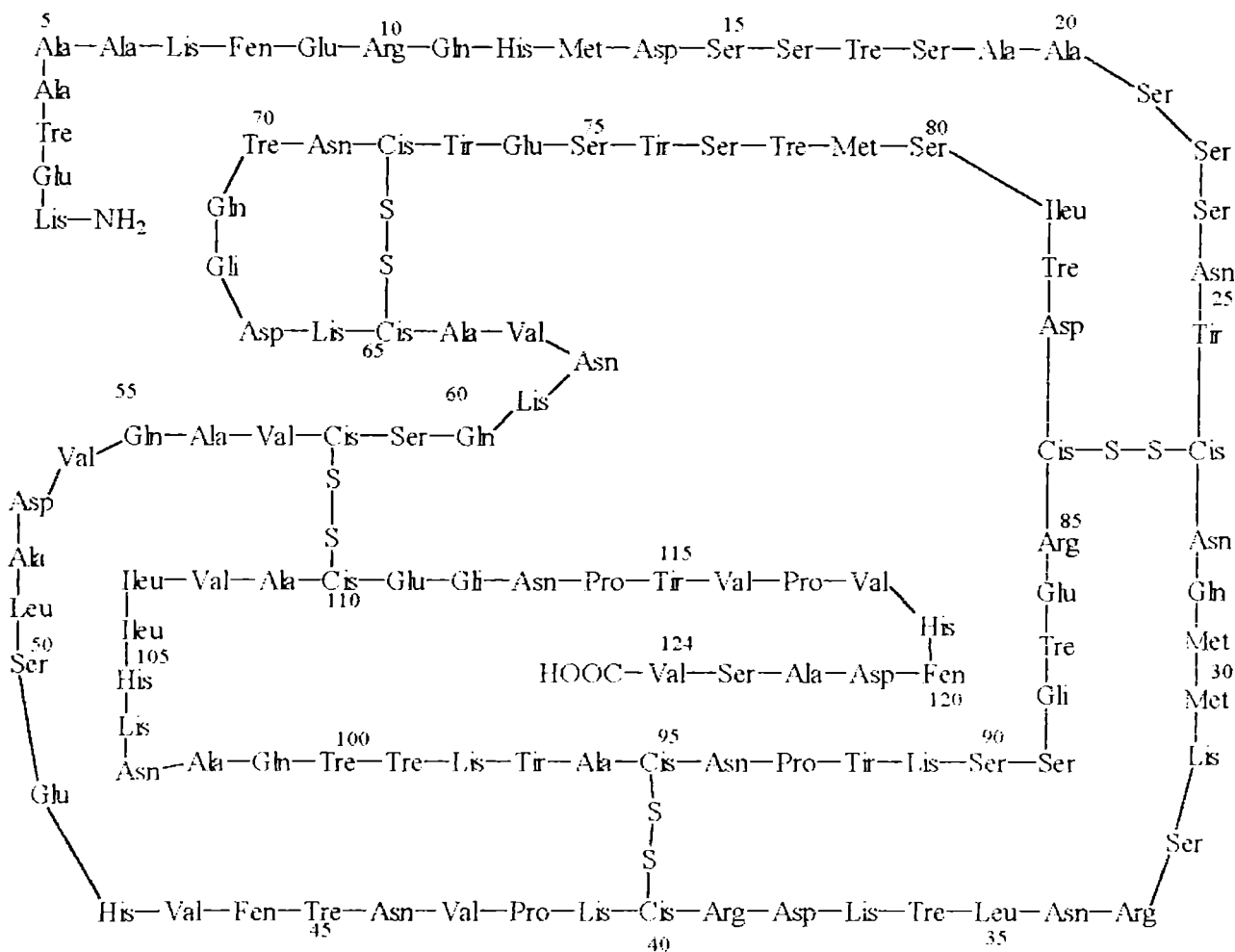
Din punct de vedere structural se împart în;

- enzime de natură exclusiv proteică și
- enzime formate dintr-o parte proteică și una neproteică.

Partea proteică constă din macromolecule liniare în constituția cărora intră cei 20 de aminoacizi naturali legați prin legături peptidice. Unele enzime conțin 100-400 aminoacizi.

De exemplu, ribonucleaza, enzima care hidrolizează acidul ribonucleic este formată din 124 de aminoacizi.

Partea neproteică, (cofactorul), poate fi constituită dintr-o moleculă organică mică denumită grup prostetic sau o moleculă de cosubstrat denumită coenzimă. Metalele și grupările prostetice intră în funcția catalitică a enzimei și se regenerează după fiecare ciclu catalitic.



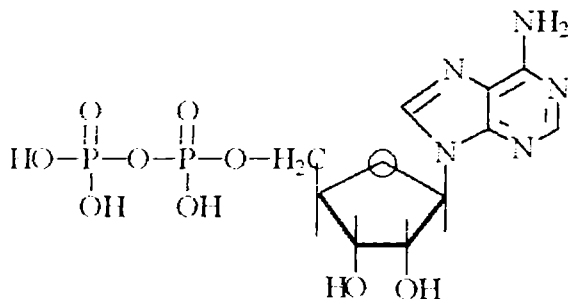
Ribonucleaza

Coenzima poate cataliza reacțiile unui număr mare de substraturi dar proteina cu care este asociată diferă de la un substrat la altul. Proteina asigură specificitatea, iar coenzima realizează reacția chimică.

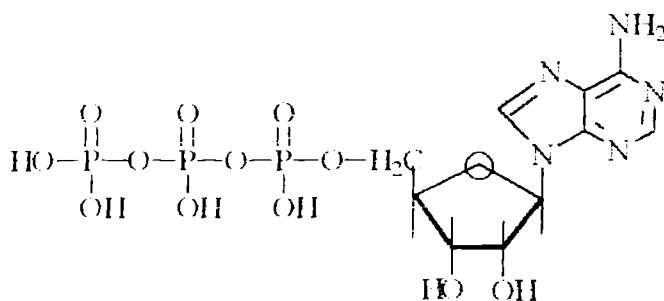
Unele nucleotide au rol de coenzime. Astfel, acidul adenosin-5-fosforic stă la baza structurii unor coenzime esențiale pentru procesele biochimice din organism.

Exemple de coenzime:

a) Acidul adenosintrifosforic (ATP) care se găsește în toate celulele vii este o cofosforilază, el transferă substratului un rest de fosfat și energia înmagazinată în această grupă. Prin cedarea acestui rest fosfat se transformă în acid adenosindifosforic (ADP).

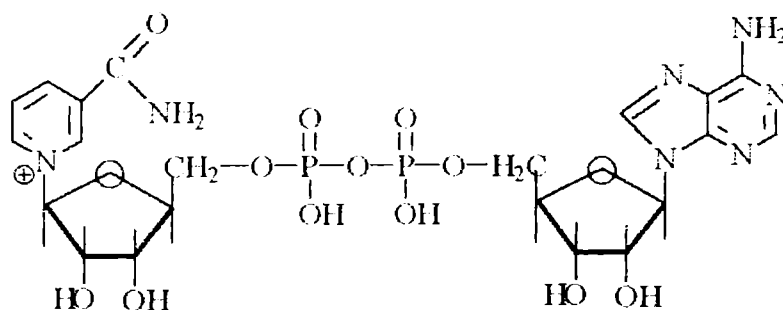


Acidul adenosindifosforic (ADP)



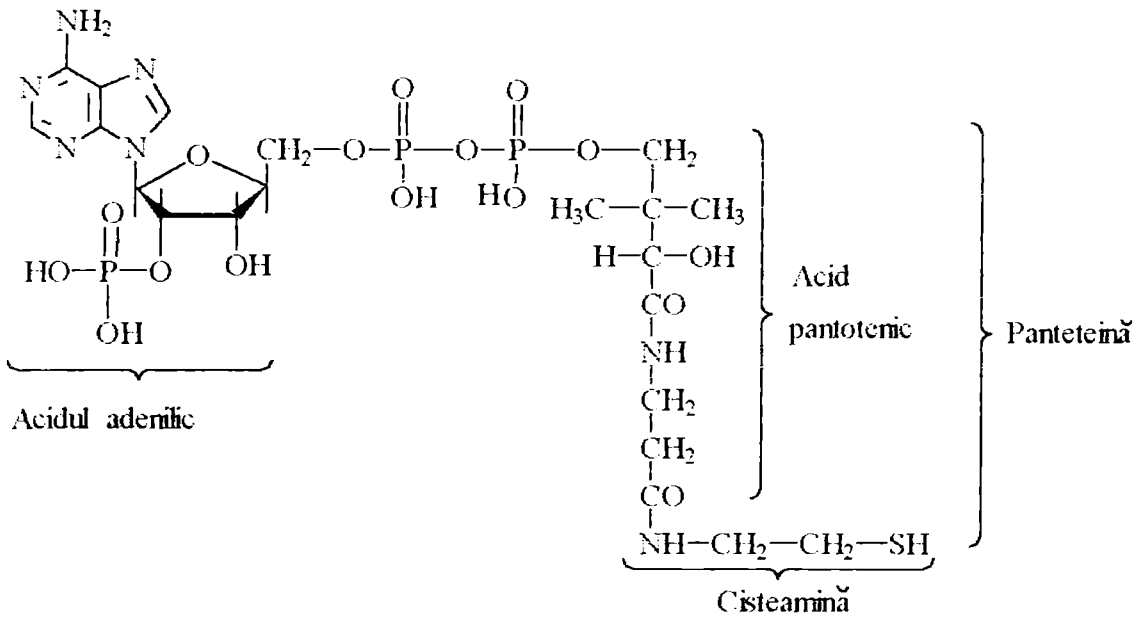
Acidul adenosintrifosforic (ATP)

b) Codehidraza I (NAD^+), nicotinamid-adenin-dinucleotida este o coenzimă de transfer de H.



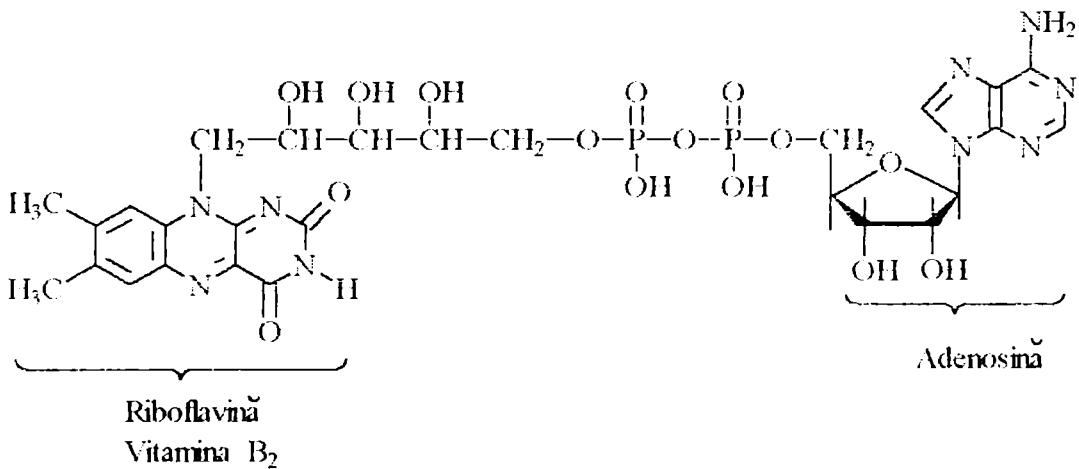
Codehidraza I (NAD^+)

c) Coenzima A (CoA-SH) este coenzima acetilării



Coenzima A

d) Flavin-adenin-dinucleotida (FAD) este o coenzimă transmitătoare de hidrogen.



Flavin-adenin-dinucleotida (FAD)

3.3.2. Clasificarea enzimelor

Pe baza reacțiilor chimice pe care le catalizează enzimele pot fi clasificate în:

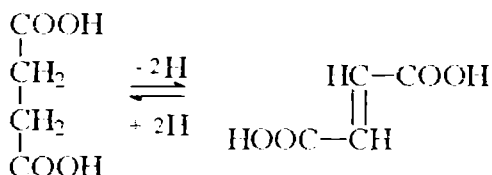
- oxido-reductaze
- transferaze
- hidrolaze
- liaze
- izomeraze

- sintetaze sau ligaze

1. Oxido-reductazele sunt enzime care catalizează reacțiile de oxido-reducere prin transfer de hidrogen sau electroni sau prin acțiunea oxigenului molecular asupra unui substrat.

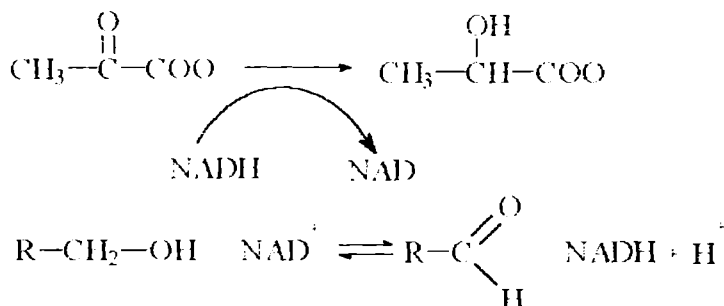
De exemplu, oxidarea finală a hidraților de carbon în toate celulele vii include o succesiune de degradări cunoscute sub numele de „ciclul acidului citric” sau ciclul lui Krebs.

Secvența de transformare a acidului succinic în acid fumaric se realizează în prezență de succinodehidrogenază.



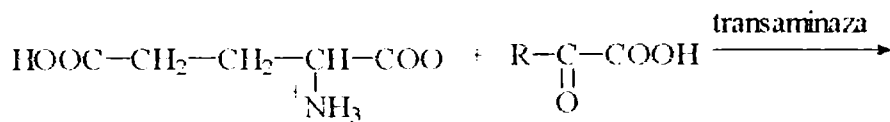
În enzimele oxidoreductaze, coenzima este un agent oxidant sau reducător. Cea mai importantă coenzimă oxidoreductaza este nicotiamid-adenin-dinucleotida (NAD^+) care poate accepta hidrogen și trece în NADH sau NADH_2 .

De exemplu, reducerea ionului piruvat la ionul lactat și oxidarea alcoolilor la aldehide se realizează în prezența acestei coenzime.

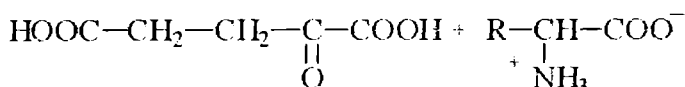


2. Transferazele catalizează transferul unor grupe chimice de la un substrat donor la un altul acceptor.

Astfel, enzimele care catalizează transferul unei grupe amino de la un aminoacid la un α -ceto acid se numesc transaminaze, iar coenzimele care o însoțesc se numesc cotransaminaze.



Acid L-glutamic

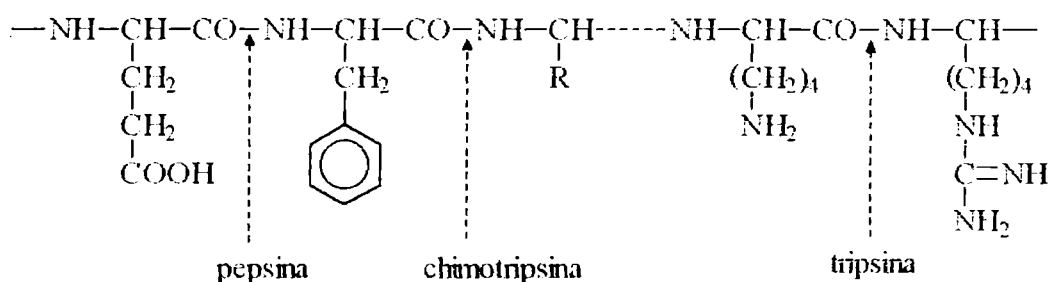


Acid α -cetoglutamic

3. Hidrolazele catalizează scindarea hidrolitică a diferitelor substraturi:

- enzimele proteolitice scindează legăturile peptidice
- esterazele scindează legăturile esterice
- lipazele scindează legăturile lipidice.
- fosfatazele scindează legăturile din esterii fosforici,
- glicozidazele scindează legăturile glicozidice etc.

De exemplu, pepsina, chimotripsina și tripsina sunt enzime din sucul pancreatic care hidrolizează proteinele la peptide mari.

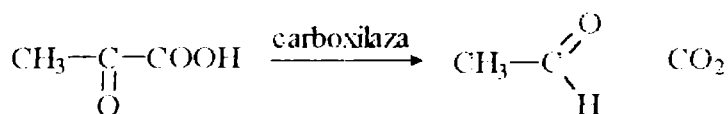


Hidroliza enzimatică este utilizată pentru stabilirea naturii legăturilor glicozidice (α sau β) din hidrații de carbon naturali și sintetici.

Astfel, legăturile α -glicozidice din glicozide sunt hidrolizate de maltază, iar cele β -glicozidice de emulsină.

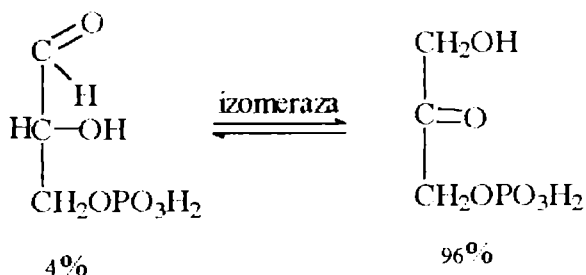
4. Liazele catalizează adiția sau îndepărtarea unor grupe prin alte reacții decât hidroliza.

De exemplu, decarboxilarea α -cetoacizilor poate fi catalizată de o enzimă, carboxilaza, produsă de drojdia de bere.



5. Izomerazele catalizează reacțiile de izomerizare.

Astfel, în procesul de fermentație alcoolică sub influența unei enzime, izomeraza fosfaților de trioze, are loc o epimerizare cu trecerea fosfatului glicerinaldehidei în izomerul său fosfatul dihidroxiacetonei.



6. Sintetazele sau ligazele catalizează formarea unor noi legături.

De exemplu, la biosinteza acizilor grași participă un complex de enzime și coenzime numit „sintetaza acizilor grași”. În acest proces un rol important îl are coenzima A (CoA-SH).

3.3.3. Specificitatea enzimelor

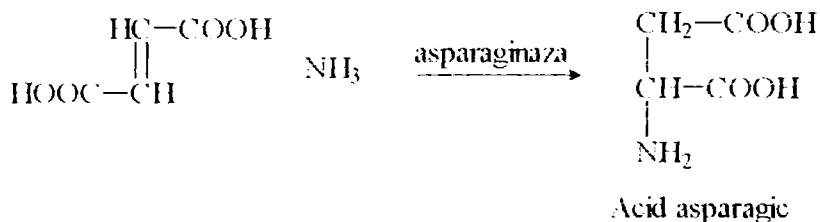
Enzimele spre deosebire de catalizatorii obișnuiți, care sunt nespecifici, catalizează reacții de același tip sau chiar o singură reacție, deci sunt specifice.

Specificitatea enzimelor poate fi:

- stereochimică
- de reacție
- de substrat - de grupă
- absolută

1. Specificitatea stereochimică reprezintă capacitatea unei enzime de a cataliza reacția unui compus și de a fi fără acțiune asupra stereoizomerului său.

De exemplu, asparaginaza catalizează numai aminarea acidului fumaric la acidul asparagic, nu și aminarea acidului maleic.



2. Specificitatea de reacție reprezintă capacitatea unei enzime de a cataliza un anumit tip de reacție dar se referă și la reactantul anorganic care ia parte la reacție: apa în reacția de hidroliză enzimatică, hidrogenul în hidrogenare etc.

3. Specificitatea de substrat se referă la faptul că diferitele enzime prezintă grade diferite de specificitate față de diferite substraturi. Această specificitate poate fi limitată (specificitate de grupă) sau poate fi absolută.

Specificitatea de grupă este o specificitate limitată și se referă la o anumită parte a substratului.

De exemplu, o enzimă cu specificitate de grupă acceptă numai structura A din substratul A-B și este indiferentă față de structura B.



Specificitatea absolută se referă la capacitatea unor enzime de a accepta un substrat unic, întocmai ca o cheie în broasca ei.

De exemplu, clorofilaza nu hidrolizează decât clorofilele.

3.3.4. Mecanismul reacțiilor catalizate enzimatic

Reacțiile enzimatică se petrec de obicei într-un complex labil, format reversibil între enzimă și substrat.

Acest complex enzimă-substrat reacționează ireversibil cu un reactant dând produși de reacție și regenerând enzima.

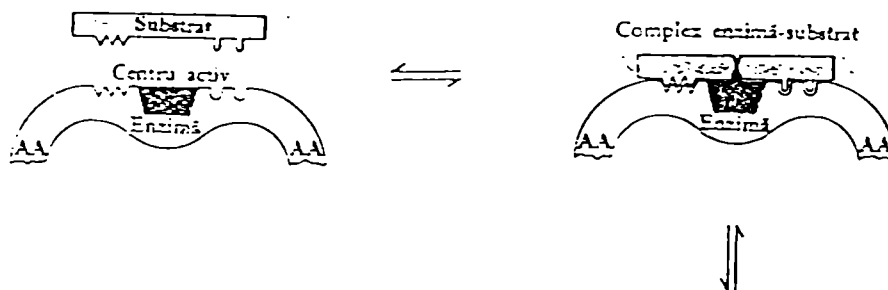
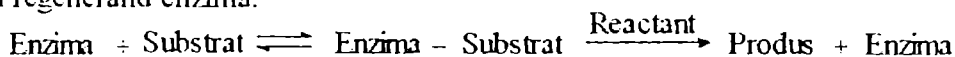
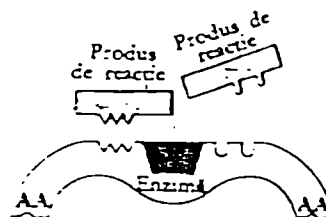


Fig. Nr. 3.3 Diagrama de acțiune a unei enzime



Moleculele substratului se orientează spre suprafața enzimei într-un anumit loc numit centru activ. Acest centru activ trebuie să ofere un acces steric perfect care să se potrivească moleculei substratului.

În complexul care se formează apar atracții ionice, legături de hidrogen sau legături covalente slabe, reversibile care tind să extragă molecula substratului din soluție. Catenelile laterale de aminoacizi ale enzimei furnizează grupele amino și carboxil care acționează drept catalizatori interni.

După reacție, deoarece produsul nu este legat prea puternic de suprafața enzimei, el se eliberează ușor, iar enzima se regenerează și repetă procesul cu altă moleculă.

Viața unei enzime este mai scurtă decât a catalizatorilor obișnuiți datorită diferitelor procese de degradare pe care le pot suferi proteinele din care sunt formate. Celulele vii însă sintetizează enzime fără încetare.

3.3.5. Cinetica biocatalizei

Viteza unei reacții enzimaticice este proporțională cu concentrația de enzimă dar este proporțională cu concentrația de substrat numai până la o anumită valoare.

$$v = \frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

unde: S = substrat
E = enzima
P = produs

Vitezele de reacție sunt mai mari de 10^8 – 10^{11} ori față de reacțiile asemănătoare necatalizate.

Se produc de obicei o mie de reacții /secundă într-un centru enzimatic.

Viteza de reacție scade în prezența unor inhibitori; aceștia pot avea o structură asemănătoare cu substratul sau chiar produsul de reacție poate induce o inhibiție dacă este prea strâns legat de centrul activ.

Vitezele de reacție sunt influențate de temperatură și pH-ul mediului.

Influența temperaturii

Reacțiile enzimaticice decurg în condiții blânde de temperatură. Ele sunt rapide și decurg cu randamente bune chiar la temperatura camerei. Temperatura optimă variază în funcție de mai mulți factori în intervalul 30-50°C. Viteza de reacție crește cu creșterea temperaturii însă numai până la o anumită limită când poate avea loc o denaturare a proteinei și astfel enzimele devin inactive.

Influența pH-ului

Reacțiile biochimice decurg cu viteză optimă la un pH neutru, slab alcalin sau alab acid. Din acest motiv reacțiile enzimaticice se realizează în prezența soluțiilor tampon.

3.4. Cataliza prin transfer de fază

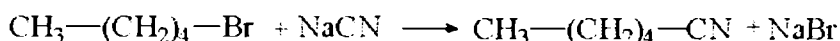
Cataliza prin transfer interfazic este o metodă modernă și eficientă de realizare a contactului dintre un substrat situat în fază organică și un reactiv ionic situat într-o fază apoasă, aflată în contact cu prima.

Transferul reactantului din mediul apos în cel organic este efectuat de așa numiții catalizatori de transfer realizându-se în acest mod omogenizarea sistemului eterogen. Catalizatorii folosiți în aceasta metodă se pot clasifica în doua categorii: catalizatori cu sarcină (săruri de amoniu, fosfoniu, arsenoniu) și catalizatori fără sarcină (eteri coroană).

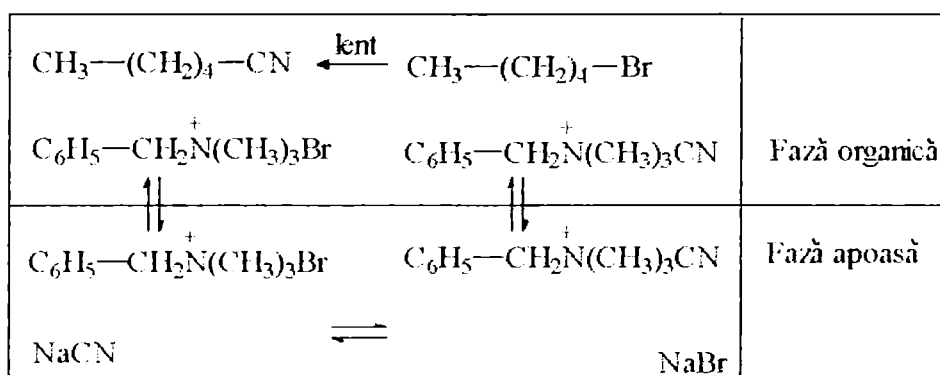
Mecanismul reacției presupune transportul ionului reactant din faza apoasă în faza organică de către cationul catalizatorului, ultimul reântorcându-se apoi în faza apoasă, pentru a transporta alt anion.

Astfel, sărurile cuaternare de amoniu cu catenă lungă au proprietatea de a fi solubile atât în apă cât și în medii nepolare. Pe această proprietate se bazează utilizarea lor drept catalizatori în reacțiile care au loc între două faze diferite, o fază apoasă și o fază organică.

De exemplu, reacția bromurii de pentil cu cianura de sodiu decurge cu un randament de 100% în prezență de bromură de benziltrimetilamină drept catalizator.



Bromura de pentil este solubilă în faza organică, iar cianura în faza apoasă. În faza apoasă catalizatorul reacționează cu cianura.



Reacția lentă determinantă de viteză are loc numai în faza organică.

4. AGENȚI POLUANȚI ORGANICI

4.1. Generalități

În ultimele decenii o atenție deosebită a fost acordată problemelor legate de modificarea factorilor de mediu ca o consecință a activității umane.

Pământul, cu atmosfera din jurul său, poate fi considerat un reactor chimic gigant în care au loc o multitudine de reacții cu evoluție lentă, greu de monitorizat, cu consecințe multiple asupra mediului înconjurător.

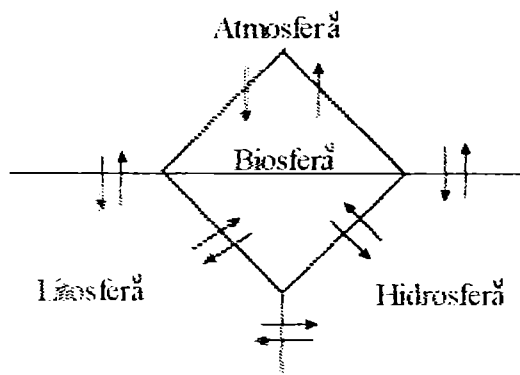


Fig. nr.4.1.1. Sistemul complex „Terra”

Cele patru sfere ale Terrei au o evoluție proprie fiecareia dar sunt într-un schimb permanent între ele, cu importanță variabilă în funcție de loc, timp, condiții meteorologice, activitate umană.

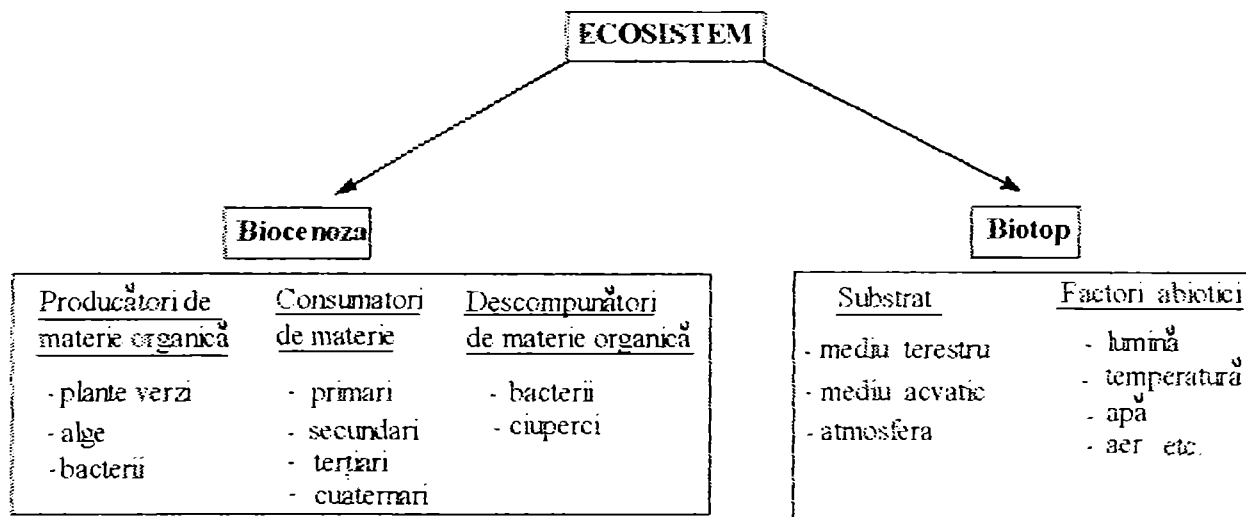
Orice perturbare într-una din sfere atrage după sine perturbări mai mici sau mai mari în toate celelalte.

Mediul înconjurător constituit din totalitatea factorilor naturali și a celor artificiali creați prin activitatea omului, asigură condiții de viață tuturor viețuitoarelor și implicit dezvoltarea societății umane.

Ecologia se ocupă cu studiul relațiilor dintre toate viețuitoarele și mediul ambiant în cadrul unor sisteme complexe numite ecosisteme alcătuite din viețuitoare și mediul lor fizic de existență (logos = știință; eikos = casă, în limba greacă).

Un ecosistem este format deci dintr-o componentă vie – biocenoză – și mediul abiotic în care se nasc, trăiesc și mor viețuitoarele respective, numit biotop.

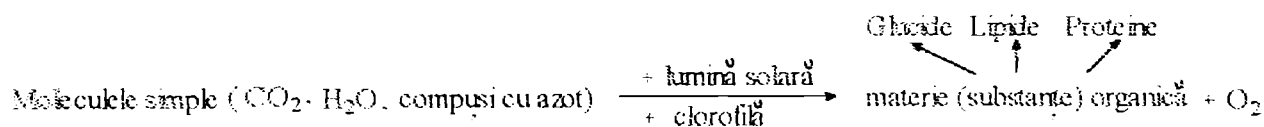
Cele două componente ale ecosistemelor au o structură complexă:



Echilibrele ecologice sunt reprezentate de un sistem de relații ce se stabilesc între toți componenții ecosistemelor:

Unii dintre factori tind să păstreze nealterată relația dintre viețuitoare și mediu, alții au tendința să modifice permanent această relație.

Apariția și dezvoltarea vieții pe pământ sunt strâns legate de energia solară și implicit de procesul de fotosinteză, proces complex ce poate fi schematizat astfel:



Materia organică înmagazinează energie, utilizată de viețuitoare pentru nevoi proprii (reproducere, dezvoltare, existență).

Se apreciază că energia solară este practic inepuizabilă fiind suficientă pentru 10^9 ani. Din cei 40.000 kw/persoană furnizați în momentul de față de către soare, numai aproximativ 10 kw/persoană sunt utilizați, ceea ce înseamnă că există imense resurse energetice pentru omenire.

Procesul de fotosinteză are două faze:

- faza luminoasă în care are loc captarea energiei luminoase și transformarea acesteia cu ajutorul clorofilei în energie chimică, urmată de fotoliza moleculelor de apă în hidrogen și oxigen.

- faza de întuneric (obscură) în care are loc asimilarea dioxidului de carbon și a substanțelor minerale (nitrați) urmată de sinteza substanțelor organice (glucide, lipide, proteine).

În procesul de fotosinteză plantele terestre consumă anual 19 miliarde tone dioxid de carbon, iar cele acvatice 155 miliarde tone; pentru o tonă de bioxid de carbon asimilată de către plante se degajă 27 tone de oxigen.

Din aceste date se poate constata rolul important al fotosintezei și implicit al plantelor verzi în menținerea echilibrului biologic, care asigură reciclarea componentelor de bază ale vieții.

Circuitul elementelor (oxigen, carbon, azot) esențiale apariției, dezvoltării și menținerii vieții pe pământ s-au stabilit de-alungul istoriei Terrei.

În cazul oxigenului, s-a dovedit științific, că primele forme de viață – algele monoceleulare – foloseau drept hrană amoniac, gaze sulfuroase, dioxid de carbon și urme de apă. Pe măsura dezvoltării acestor forme primitive de viață au apărut substanțe organice cu structură moleculară mai complexă, ca rezultat al fotosintezei și al activității metabolice a algelor. Concentrația în atmosferă a oxigenului rezultat din degradarea silicaților din sol și din fotosinteză, a crescut treptat, iar formele de viață existente au fost nevoite să se adapteze biochimic prin creierea unor sisteme de protecție. Unele organisme existente, nu numai că s-au adaptat, dar au utilizat oxigenul ca element de bază al proceselor de respirație și de diferențiere.

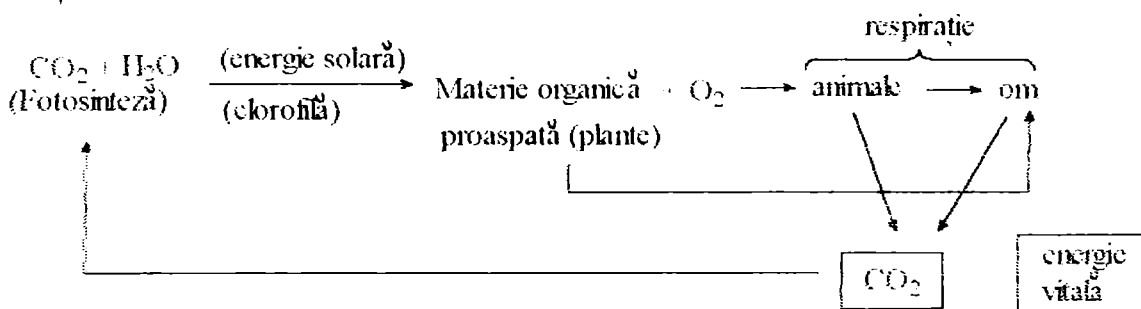


Fig. 4.1.2. Circulația oxigenului în natură

Fotosinteza reprezintă ciclul esențial al vieții pentru că utilizând energia solară transformă substanțe anorganice (CO₂, H₂O, N₂, azotați) în materie vegetală și oxigen. Omul și animalele utilizează drept hrană materia vegetală, iar oxigenul în procesul respirației, asigurându-și energia și suportul material pentru procesele lor vitale. Împreună cu ciclul oxigenului s-au constituit și altele, dintre care cele mai importante sunt ciclurile carbonului și azotului.

Circuitul azotului în natură poate fi schematizat astfel:

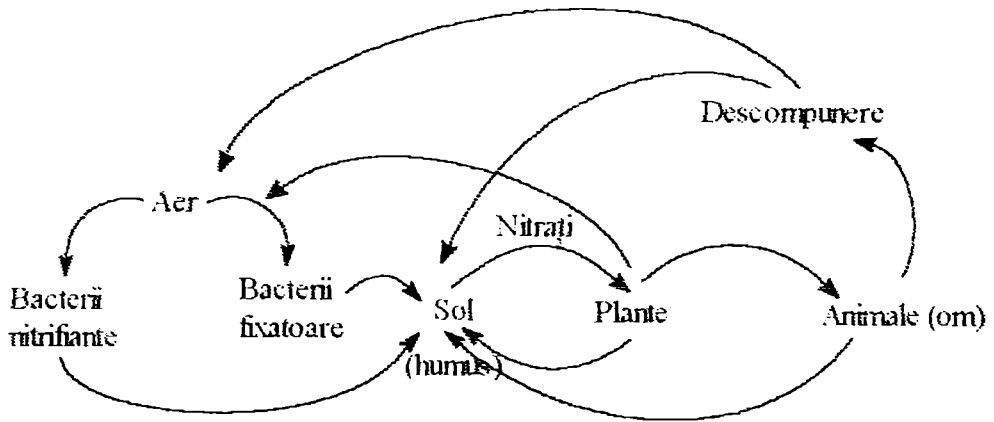


Fig. 4.1.3. Circuitul azotului în natură

Ciclul carbonului este de asemenea esențial vieții:

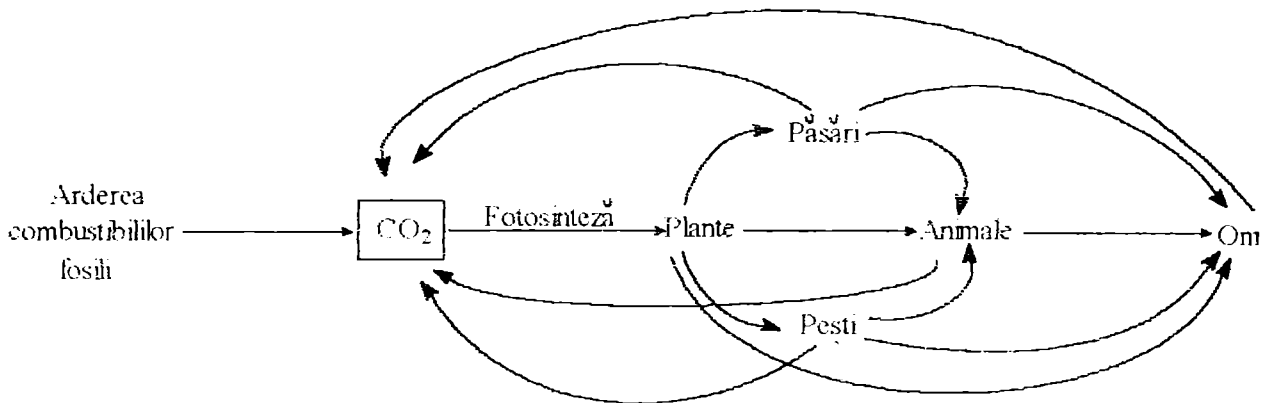


Fig. 4.1.4. Circuitul carbonului în natură

Desigur că între toate circuitele elementelor în natură există o strânsă interdependență care asigură păstrarea echilibrelor biologice a ecosistemelor.

Aceste circuite determină principalele cicluri biochimice existente în natură care asigură reciclarea componentelor de bază necesare vieții pe pământ. Existența omului și a celorlalte viețuitoare depinde de asigurarea hranei, apei, aerului și luminii solare. Omul, singura specie care a reușit să cunoască, să modifice și să domine natura a acționat în această direcție, de mii de ani.

Acțiunea conștientă a omului de extindere a agriculturii, a construcțiilor și relativ recent de dezvoltare industrială a coincis și cu activitățile poluante concretizate prin defrișarea

pădurilor, favorizarea extinderii deșeurilor, deversarea în aer, sol și apă a deșeurilor menajere și industriale etc.

Efectele globale ale poluării se manifestă în special prin interferențele acesteia cu echilibrele biologice, pe care a reușit să le perturbe într-o măsură din ce în ce mai mare. Rezultatele negative ale poluării datorate activității omului din ultimii 50 de ani au depășit de mii de ori pe cele determinate tot de el de-a lungul întregii sale istorii.

Dezvoltarea exponențială a industriei în ultimii 50 de ani a determinat creșterea nivelului civilizației de zeci de ori, dar și a gradului de poluare a Terrei de sute sau mii de ori.

De remarcă că poluarea chimică este cea mai periculoasă dintre tipurile de poluare, deoarece afectează toate componentele Terrei.

Circuitul substanțelor poluante în natură este redat de schema următoare:

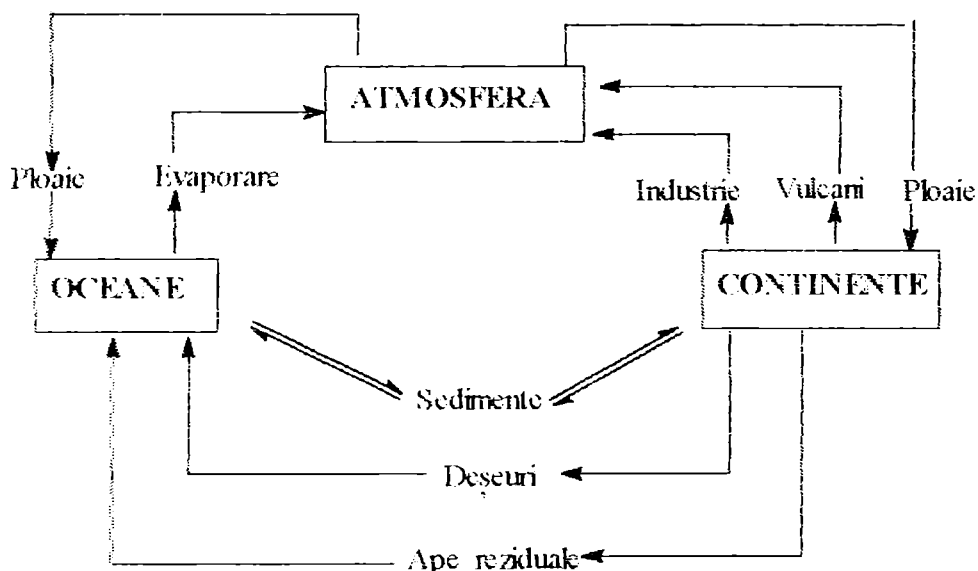


Fig. 4.1.5. Circuitul poluanților în natură

După cum reiese din această schemă circuitul substanțelor poluante se interferează cu ciclurile biochimice, astfel că biosfera nu poate fi exclusă din acest circuit:

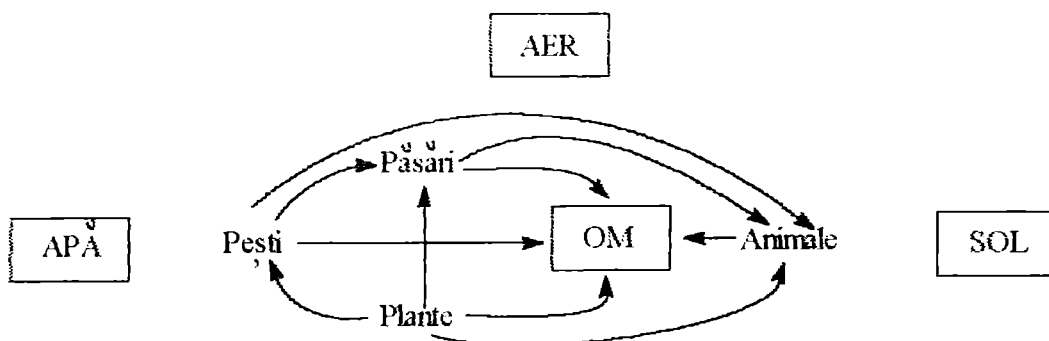


Fig. 4.1.6. Circuitul substanțelor poluante în biosferă

Literatura de specialitate tratează pe larg problematica poluării, axându-se în special pe descrierea surselor de poluare și pe consecințele biologice, biochimice, toxicologice și sociale ale acestora, fără să găsească liniile directoare ale creșterii poluării și fără să sesizeze tendințele anarhice ale efectelor globale ale poluării și deci fără să prezinte soluții adecvate și eficiente pentru contracararea acestora.

4.2. Ecologie și poluare

Ecologia studiază relațiile dintre viețuitoare și mediul înconjurător. Poluarea face deci parte integrantă din ecologie. De altfel cele trei legi ale ecologiei enumerate de B.Commoner de la Universitatea Harvard în cartea „Cercul se închide” pot fi adaptate și poluării.

„Toate sunt legate de toate” este enunțul primei legi care în esență arată legătura între toate ciclurile existente în natură sau cu alte cuvinte, arată interdependența dintre toate formele de viață pe de o parte și între viețuitoare și mediul ambiant, pe de altă parte.

Modificările mediului datorate poluării pot fi reversibile până la o anumită limită, dar depășirea unor anumite praguri conduce la perturbarea mai mare sau mai mică a ciclurilor biologice.

A doua lege a ecologiei, „Totul trebuie să ducă undeva” este de fapt o adaptare la poluare a legii conservării masei „totul se transformă, nimic nu se pierde”.

Această lege arată că toate deșeurile activității umane nu dispar ci reintră în circuitele biologice. Așa se explică faptul că insecticidul DDT, greu metabolizabil, a fost detectat atât în ghețarii de la Polul Nord cât și în fauna de la Polul Sud.

Cea de a treia lege a ecologiei, „Natura se pricepe mai bine” arată rolul echilibrelor naturale și a circuitelor biologice în contracararea efectelor poluării. Adaptarea sau neadaptarea organismelor vii la noile condiții de mediu, a dus la evoluția speciilor pe de o parte și la dispariția viețuitoarelor care nu s-au putut adapta pe de altă parte.

4.3. Adaptare și supraviețuire

Se știe că nici o substanță nu este biosintetizată dacă nu este asigurată și descompunerea (biodegradarea) ei. Ori în fiecare an se sintetizează peste 25.000 compuși noi (majoritatea compuși organici), din care aproximativ 500 sunt comercializați.

Sistemele enzimactice naturale de detoxifiere sunt limitate și din acest motiv toxicitatea substanțelor poluante se poate manifesta în urma unor expuneri acute sau cronice, în cazul unei singure expuneri cu o cantitate mare de poluant sau în cazul acumulării treptate a acestuia în organism.

Efectele cumulării treptate de poluanți în organism sunt redată în fig.4.3.1.

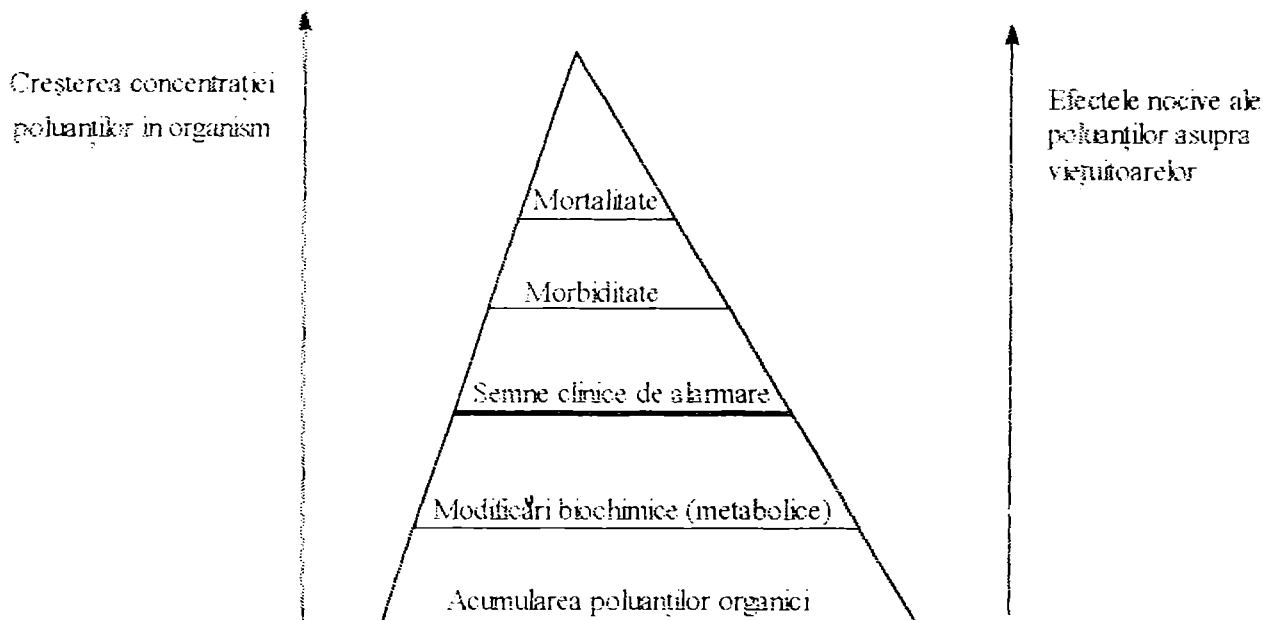


Fig. 4.3.1. Relația dintre creșterea concentrației poluanților în organism și efectele nocive asupra sănătății

Efectele nocive ale poluanților organici asupra viețuitoarelor variază foarte mult în funcție de natura organismelor, de căile de pătrundere, de toxicitatea și concentrația poluantului, de starea de sănătate, de factori genetici și alimentari.

Organismul omului ca și al celorlalte viețuitoare, se apără de efectele poluanților printr-o gamă largă de sisteme dobândite evolutiv și transmise genetic.

Omul posedă o gamă largă de sisteme protectoare (lăcrimare, tuse, cili vibratili ai căilor respiratorii, eliminare pe cale urinară) dar și de procese biochimice - biotransformarea și fagocitoza -- care îl ajută să facă față până la o anumită limită agresiunii poluanților.

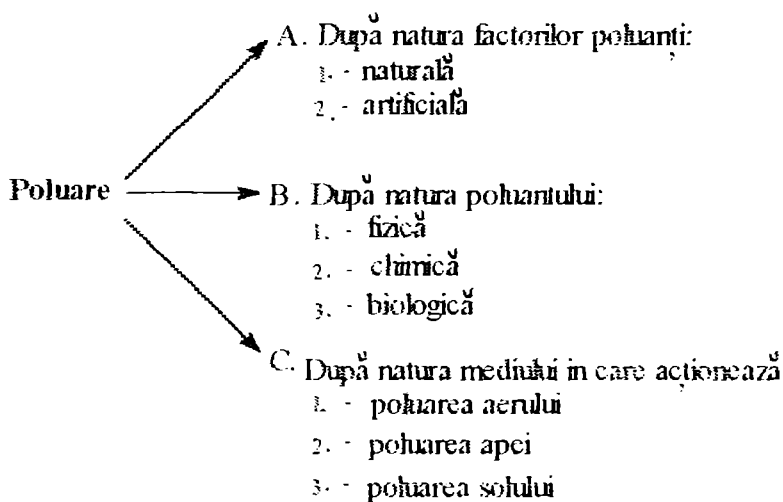
Astfel oamenii expuși cronic unor noxe chimice industriale sau cei care fumează și beau moderat își activează sistemele de protecție capabile să permită organismului să supraviețuiască.

Deși omul modern este supus unui aflux mare de substanțe poluante, el trăiește mai mult și mai bine decât strămoșii săi, datorită reacțiilor de adaptare care mobilizează o gamă largă de procese de detoxifiere. Când factorii poluanți depășesc capacitatea de adaptare apar simptomele tipice de stres, intoxicații, micșorarea rezistenței imunologice, boli profesionale, etc.

4.4. Poluanți și poluare

Poluarea mediului și implicit a biosferei este rezultatul acțiunii complexe a mai multor factori, printre care: erodarea solului; exploatarea nerațională a resurselor naturale (agricultură intensivă, defrișarea pădurilor, pășunatul excesiv, pescuitul nerațional etc), modificarea cursurilor apelor (baraje, canale), deversarea în aer, sol și apă a unor deșeuri menajere și industriale, a unor substanțe chimice (îngrășăminte, pesticide, hidrocarburi, oxizi, combinații ale metalelor grele, minereuri etc), degajarea în atmosferă a unor cantități din ce în ce mai mari de dioxid de carbon (care produce așa numitul efect de seră), erupțiile vulcanice, radiațiile radioactive și altele.

Poluarea poate fi de mai multe tipuri:



În cazul omului și animalelor un rol important îl au căile de pătrundere ale poluanților în organism și modul de expunere.

Expunerea poate fi acută sau cronică, iar gradul expunerii depinde de prezența simultană a unor factori esențiali (natura și concentrația poluanților, durata de expunere, etc).

În urma expunerii, poluanții pătrund în organism prin cele trei căi: respiratorie, digestivă și transcutanată. Urmează faza de absorbție, transport, distribuție și metabolizare, apoi depozitarea de durată variabilă și în sfârșit eliminarea (pe cale respiratorie, biliară, tegumentară și renală).

Schema următoare rezumă circuitul poluanților în organism.

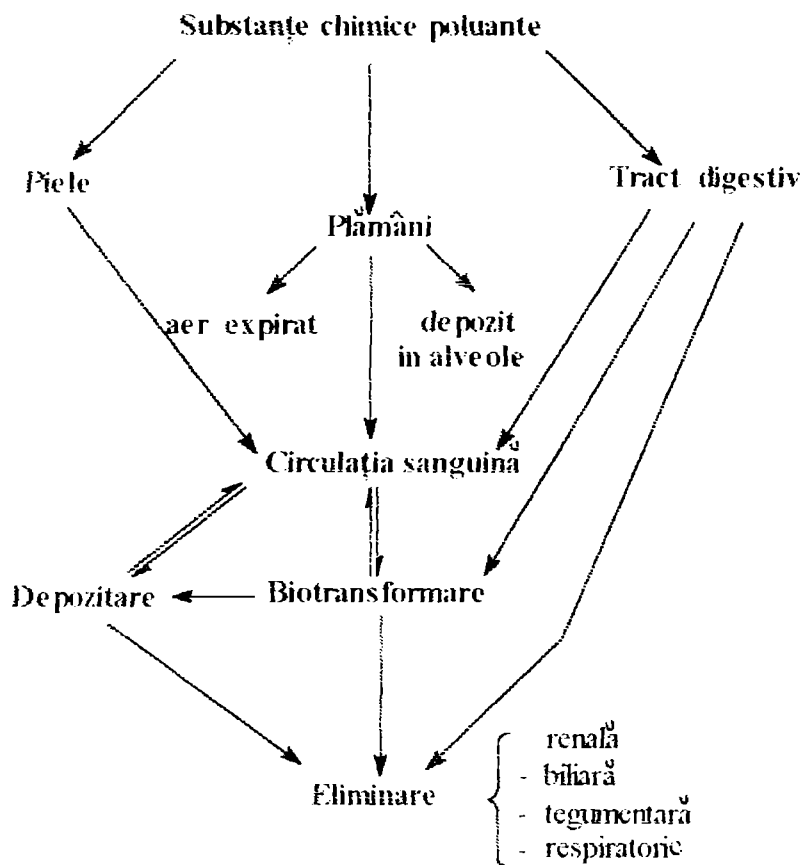


Fig. 1.1 Schema circuitului poluanților organici în organism

În funcție de calea de pătrundere, poluantul își manifestă acțiunea prin toxicitatea sa dar și prin viteza și cantitatea absorbită, determinând gradul și tipul de leziune.

Efectele cele mai toxice se produc în cazul pătrunderii și absorbției pe cale respiratorie care este predominantă în mediu industrial, având o pondere de 80-90%. Poluanții sunt sub formă de gaze, particule solide (praf, fum) sau lichide (aerosoli).

Un om adult inspiră zilnic 20-30.000 l de aer, care poate fi însoțit de substanțe chimice poluante.

Calea gastrointestinală reprezintă ca pondere, cea de-a doua cale de pătrundere a poluanților organici, împreună cu hrana și cu apa și numai accidental poluantul singur.

Absorbția poluanților pe această cale este destul de complexă, dată fiind structura chimică foarte variată a acestora, a fenomenelor de sinergism, etc.

Absorbția se produce diferențiat la nivelul stomacului, intestinului subțire, duodenului și colonului în funcție de natura poluantului, de gradul de ionizare și de hidro sau liposolubilitatea acestuia.

Pătrunderea poluanților pe cale transcutanată este mai redusă dată fiind suprafața pielii de aproximativ 1,5 m² din care partea cea mai expusă (fața, mâinile) reprezintă doar 0,25 m².

Substanțele liposolubile pătrund relativ ușor prin epidermă, absorbția fiind favorizată de frecare, transpirație, eroziune (zgârieturi) ale pielii; cea mai rapidă este absorbția la nivelul ochilor, unde pătrund ușor atât soluțiile apoase cât și cele uleioase, dar și gazele iritante sau particulele solide.

Odată pătrunse în organism substanțele toxice sunt preluate de circulația sanguină atât în formă liberă cât și legate de proteinele din sânge.

Proteinele plasmatică, în special albuminele, pot lega și transporta o gamă variată de molecule ale poluanților organici (solvenți organici, derivați barbiturici, pesticide, sulfamide, etc.).

Legarea poluanților de proteinele din sânge deși este reversibilă, întârzie trecerea lor în celule și metabolizarea.

Distribuția poluanților și a metaboliților lor spre diferite țesuturi se face neuniform și selectiv în funcție de afinitate și structură, caracterul lipo sau hidrosolubil, gradul de vascularizare al țesutului, etc.

Depozitarea în țesuturi poate fi temporară sau de lungă durată în funcție de modul de legare a poluanților și metaboliților lor de proteinele celulare și de capacitatea de metabolizare a ficatului. Schematic acest fenomen este reprezentat în fig.4.4.2.

Eliminarea este ultima fază a circuitului poluanților organici în organism, în acest scop fiind mobilizate toate căile posibile ale acestuia (respiratorie, digestivă și renală).

Se adevărește că substanțele hidrosolubile sunt eliminate pe cale renală, cele mai puțin hidrosolubile pe cale digestivă, iar cele gazoase pe cale respiratorie. Multe dintre substanțele poluante și metaboliții lor se elimină pe mai multe căi, în proporții diferite.

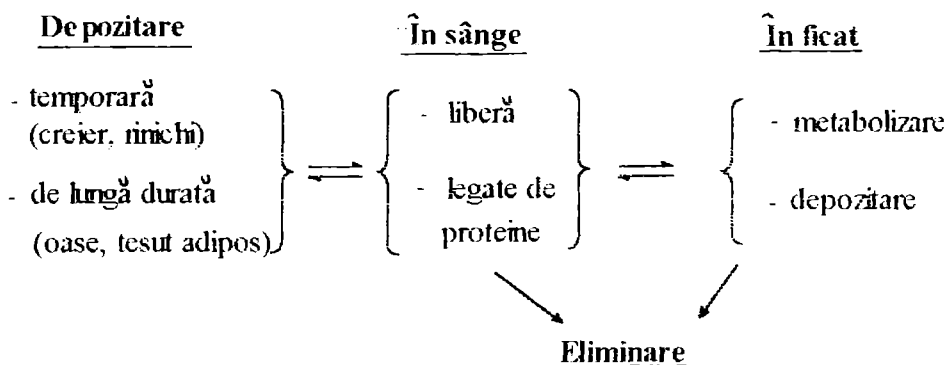


Fig . 4 . 4 . 2. Distribuția,depozitarea și eliminarea substanțelor poluante în organism

4.5. Biotransformarea

Biotransformarea reprezintă răspunsul organismelor la acțiunea poluanților organici și a substanțelor toxice în general și este o armă de limitare a acțiunii nocive a acestora. Fiecare organism viu își mobilizează sistemele proprii de detoxifiere, majoritatea acestora fiind situate în ficat.

În procesul de detoxifiere sunt implicate o serie de enzime, dintre care rolul cel mai important îl are sistemul oxidazic cu funcții multiple (SOFM), sistem care a luat naștere pe cale evolutivă ca armă biochimică de apărare a organismului față de prezența în mediul înconjurător și în propriul organism a unor substanțe nocive.

Cu ajutorul acestui sistem enzimatic se transformă substanța lipofilă greu de eliminat, într-una hidrofیلă ce poate fi mai ușor îndepărtată din organism.

Procesul de biotransformare cuprinde două faze distincte, dar interdependente:

Faza I-a în care au loc reacțiile de metabolizare a substanțelor poluante, în urma cărora se modifică caracterul lipofil în hidrofil al moleculelor acestora și sunt reacții catalizate de SOFM.

Faza II-a constă în conjugarea produșilor rezultați în prima fază, în principal cu acid glucuronic sau cu glutation (substanțe sintetizate de către organism) și apoi eliminarea (excreția) metaboliților conjugați.

Se poate aprecia faptul că faza a II-a este cea detoxifiantă, faza I-a fiind cea pregătitoare a reacțiilor de conjugare.

Produșii reacțiilor de metabolizare și detoxifiere sunt excretați prin bilă și eliminați prin fecale sau transportați la rinichi și eliminați pe cale urinară.

Sistemele implicate în biotransformare sunt deosebit de complexe, în concordanță cu marea varietate a substanțelor din mediul înconjurător.

Aproape toate enzimele care iau parte la procesul biotransformării au luat naștere în urma așa zisei „inducții enzimatice”.

Inducția enzimatică reprezintă un proces complex de adaptare al organismului la acțiunea unor substanțe lipofile de origine exogenă (poluanți, medicamente, substanțe toxice) sau endogenă (steroidi) constituind deci o armă de autoapărare.

Inducția constă în creșterea cantitativă a enzimelor, prin intensificarea sintezei de proteine, ca urmare a prezenței în organism a unor substanțe specifice ce trebuie eliminate.

Substanțele care determină inducția enzimatică se numesc inductori; au o mare varietate structurală și se găsesc în mediul intern și extern.

Astfel de inductori sunt hidrocarburile cancerigene (benzpiren, metilcolantren), insecticide (lindan, DDT, aldrin), erbicide, etanol, fum de tutun, alcaloizi, aditivi alimentari, medicamente, steroizi, etc.

Inducția enzimatică a fost demonstrată în cazul insectelor, bacteriilor, păsărilor, reptilelor și mamiferelor, scoțând în evidență importanța acestui proces în adaptarea acestor viețuitoare la condițiile de mediu.

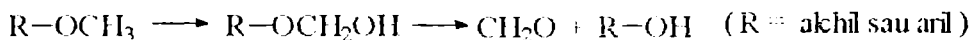
Ca urmare a inducției enzimatică are loc o accelerare a metabolizării multor substanțe lipofile de care organismul nu are nevoie și care pot produce dereglări sau leziuni și deci nu-și permite să accepte acumularea lor.

Acest proces este însă o armă cu două tăișuri. Primul, cel benefic permite viețuitoarelor să trăiască într-un mediu extrem de complex, să reziste la un aflux mare de noi substanțe cu toxicitate variabilă. Al doilea tăiș, malefic, este determinat de faptul că în urma biotransformării unei substanțe toxice, rezultă 2-10 metaboliți cu pondere diferită și toxicitate foarte variată.

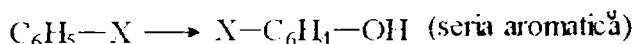
Carcinogeneza și hepatotoxicitatea multor poluanți chimici este o dovadă concludentă în acest sens.

Câteva exemple de reacții ce se produc în faza I și care sunt catalizate de SOFM.

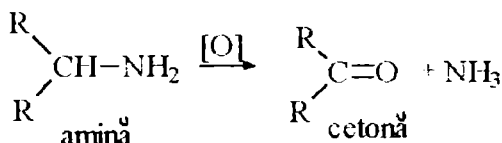
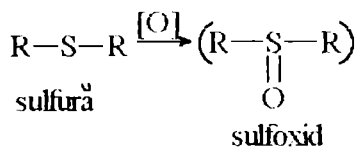
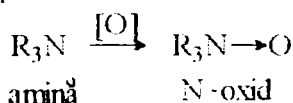
Dezalehilări:

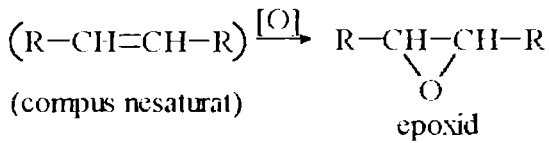
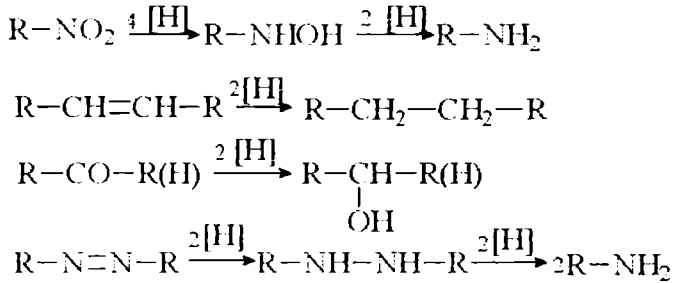


Hidroxilări:



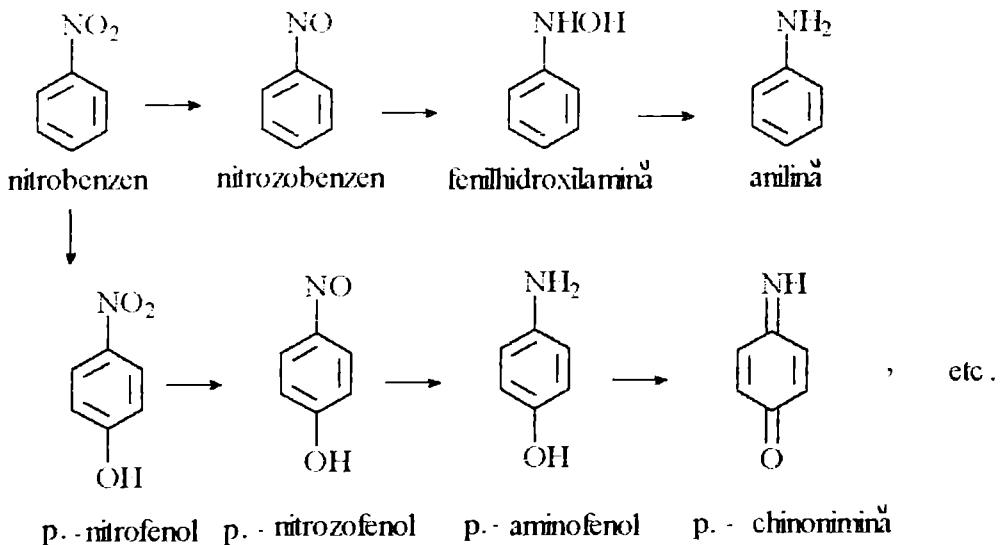
Oxidări:

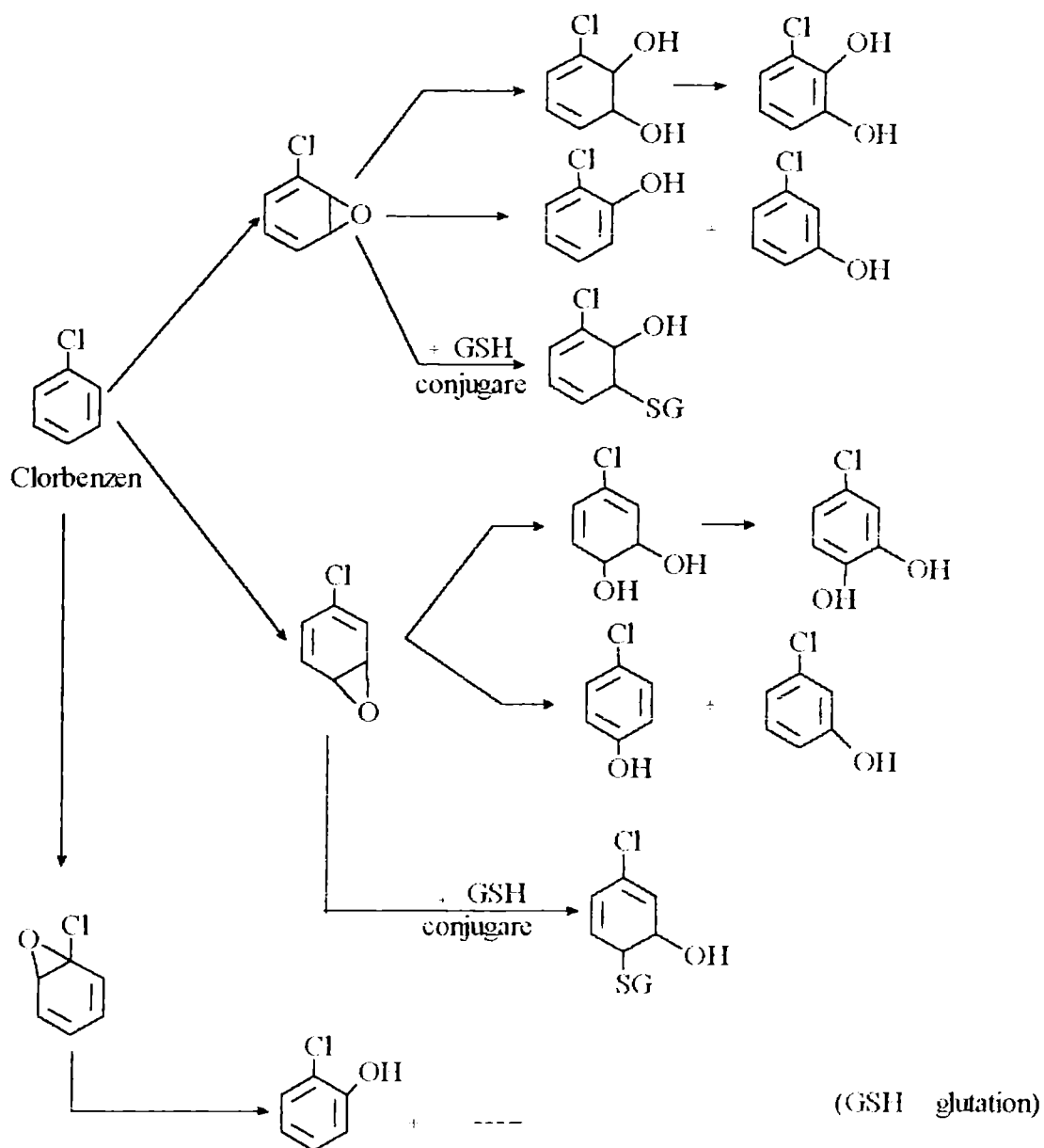


Epoxilări:Reduceri - Hidrogenări:

Complexitatea reacțiilor din faza I se datorește în special posibilității compușilor toxici de a fi metabolizați prin mai multe reacții biochimice, rezultând un număr mai mare de metaboliți cu pondere variabilă și cu toxicitate mai mare sau mai mică decât substanța inițială.

Câteva exemple de metabolizare a derivaților de la benzen sunt concludente în acest sens:





În urma acestor reacții un compus relativ puțin reactiv cum este nitrobenzenul sau clorbenzenul este transformat într-o gamă largă de metaboliți mult mai reactivi și cu toxicitate variată.

Inducția enzimatică permite alcoolicii să se adapteze la doze de alcool care la un om obișnuit ar produce grave afecțiuni, iar muncitorilor din industria chimică și din alte ramuri industriale să se adapteze la concentrații moderate de poluanți existente în mediul în care lucrează.

4.6. Surse de poluanți organici

Majoritatea poluanților organici provin din diferitele activități ale omului și mai puțin din surse naturale (erupții vulcanice, activitatea termitelor etc.).

Poluarea cu substanțe organice se poate produce accidental (erupții ale sondelor, eșuarea unor vase petroliere, explozii ale unor instalații industriale, etc.) sau continuu (gaze industriale, gaze de eșapament, fum de țigară, pesticide, etc).

Deși poluarea este un proces global se poate vorbi de poluarea aerului, apei, solului și binențeles a biosferei cu specificarea că între acestea are loc un interschimb permanent de poluanți.

Poluarea aerului. Aerul ca și apa este indispensabil vieții. Aerul curat conține azot (~ 80%), oxigen (~20%) și cantități mici de dioxid de carbon, gaze inerte și vapori de apă. Aerul pur este incolor, inodor, insipid și transparent.

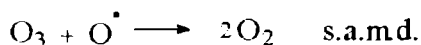
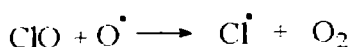
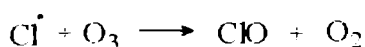
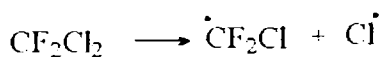
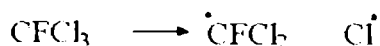
Poluanții organici ai aerului provin din surse naturale (erupții vulcanice, metanul produs de termite și de fermentațiile anaerobe, produșii gazoși ai degradării biochimice a plantelor și animalelor moarte, etc.) și din surse artificiale (gazele de eșapament provenite de la autovehicule, vapori de combustibili lichizi, gazele de cocserie și de la distilarea uscată a lemnului, substanțele gazoase și volatile din industria chimică și metalurgică, gazele de la termocentrale, etc).

Poluanții organici din aer se pot clasifica și după acțiunea lor fiziologică;

- cu acțiune asfixiantă (gaze industriale, gaze de luptă etc.)
- cu acțiune iritantă (fumul de țigară, gazele industriale, vaporii de solvenți și alți reactivi, pulberile de detergenți);
- cu acțiune alergizantă (pulberi de polen, piper, muștar, soia, cafea, insecticide, carburanți volatili);
- cu acțiune infectantă (germenii patogeni din atmosferă);
- cu acțiune cancerigenă (solvenți organici, benzen și hidrocarburi aromatice, produși clorurați ai hidrocarburilor, vapori de anilină și fenol, gazele de la arderea incompletă a combustibililor lichizi și solizi, fumul de țigară, etc.);
- cu acțiune distructivă asupra stratului de ozon din stratosferă, strat ce asigură protecția pământului împotriva radiațiilor ultraviolete cu energie mare (freoni, etc.).

Prezența în păturile superioare ale atmosferei a unor compuși cu sulf, cu azot, fenoli și mai ales derivați fluorurați și cloroflorurați ai hidrocarburilor (freonii) constituie cauza

principală a diminuării stratului de ozon protector. Freonii în prezența radiațiilor ultraviolete de mare energie dau naștere unor atomi și radicali liberi foarte reactivi care reacționează cu ozonul:



Aerul poluat are consecințe nefaste asupra tuturor viețuitoarelor, dar și asupra construcțiilor, străzilor, obiectelor de artă, etc..

Poluarea apei reflectă calitatea vieții la scară planetară, apa fiind o componentă a tuturor viețuitoarelor.

Sursele principale de poluare chimică a apelor mărilor, oceanelor, lacurilor, râurilor și a altor ape curgătoare sunt foarte diverse și cu pondere diferită:

- scurgerile de reziduuri industriale, în special din industria chimică, metalurgică, alimentară și ușoară;
- scurgerile de produse petroliere din tancurile de transport, conducte sau rezervoare;
- îngrășămintele chimice, pesticidele și ierbicidele utilizate în agricultură; dejecțiile provenite de la combinatele zootehnice;
- deșeurile menajere;
- poluanții din atmosferă, preluați de apa de ploaie și aduși în apele terestre.

Cei mai importanți poluanți organici din apă sunt:

- detergenții proveniți din apele menajere sau industriale.
- substanțele organice din dejecțiile de la crescătoriile de păsări și animale,
- ierbicide și pesticide organofosforice și clorurate,
- îngrășăminte chimice organice cu azot (ureea),
- ambalajele și jucăriile de mase plastice nebiodegradabile,
- gazele de eșapament care conțin tetraetilplumb care ajunge în apă,
- hidrocarburile provenite din scurgerile de țiței și de combustibili lichizi,
- gudroane de la distilarea cărbunilor și lemnului, etc.

Prezența poluanților în apă are efecte deosebit de nocive asupra sănătății. O serie de afecțiuni sunt cauzate de acțiunea poluanților în general, și a celor organici în special, asupra organismelor vii. Printre acestea se găsesc: cancerul, afecțiunile hepatice, afecțiuni ale aparatului digestiv, dureri de cap, amețeli, oboseală, tulburări ale sistemului nervos și circulator, afecțiuni ale rinichilor, malformații congenitale, etc.

Măsurile ce s-au luat în vederea protejării calității apei, reglementate prin lege, din păcate nu se aplică cu strictețe. Astfel de măsuri interzic evacuarea reziduurilor de orice fel care ar putea să polueze apa: obligă producătorii de noxe chimice să construiască stații de epurare (curățire) specifice pentru apele reziduale industriale, agroindustriale și menajere în vederea reținerii și neutralizării substanțelor chimice toxice; monitorizarea și controlul tuturor surselor de poluare și a calității apelor terestre.

Poluarea solului Solul reprezintă un factor de mediu deosebit de important fiind suport și mediu de viață.

Fertilitatea este cea mai importantă caracteristică a solurilor și reprezintă însușirea de a acumula, păstra și furniza toate elementele nutritive necesare plantelor.

Solurile au fertilități diferite în funcție de structura naturală a acestora și de aplicarea îngrășămintelor chimice și naturale.

Structura complexă a solurilor și în special compoziția chimică a acestora condiționează interacțiunile dintre constituenții anorganici și organici și implicit fertilitatea acestuia.

În alcătuirea solului se disting trei componente:

- o fază solidă ce conține substanțe minerale și organice care reprezintă sursa de elemente nutritive;
- o fază lichidă care asigură solubilitatea și transportul substanțelor din sol;
- o fază gazoasă, formată în principal din aer și dioxid de carbon, care asigură aprovizionarea cu oxigen și parțial cu azot și dioxid de carbon a rădăcinilor și a unor microorganisme din sol.

Pentru creșterea fertilității solului se aplică îngrășăminte organice naturale și îngrășăminte chimice, în special anorganice.

Ingrășămintele organice naturale furnizează solului o serie de elemente indispensabile creșterii plantelor (N, P, K, etc) sporind fertilitatea și permeabilitatea solului, reduce aciditatea și îl îmbogățește cu microorganisme.

Ingrășămintele minerale au și ele o mare însemnătate pentru viața plantelor furnizând acestora elementele necesare (azot, fosfor și potasiu).

Principalele îngrășăminte minerale cu azot sunt: amoniacul, azotatul de sodiu, azotatul de potasiu, azotatul de amoniu, urcea, etc.

Ca sursă de fosfor se utilizează superfosfații, amofosul [amestec de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$], etc, iar ca sursă de potasiu, diferite săruri de potasiu (clorură, azotat, bicarbonat).

Pe lângă aspectele pozitive ale utilizării îngrășămintelor minerale în agricultură, acestea folosite necorespunzător au un impact negativ deoarece pot pătrunde în apele freatice și de suprafață poluându-le, modifică structura solului, măresc salinizarea, modifică pH-ul solului, pătrund ca atare în legume și fructe, etc.

Alte surse de poluare a solului sunt: cenușele vulcanice (sursă naturală), reziduuri și deșeuri menajere, industriale, agrozootehnice, ape reziduale, pesticide, microorganisme eliminate de om și animale (bacterii, viruși, paraziți), etc.

Substanțele chimice poluatoare ale solului sunt de o mare diversitate structurală, cu variate acțiuni asupra solului și implicit asupra vieții.

4.7. Consecințele poluării chimice asupra omului și a celorlalte vietuitoare

Consecința cea mai gravă a poluării chimice o reprezintă carcinogeneza și aspectele ei înrudite.

Încă acum 300 de ani s-a constatat o incidență a bolii canceroase la mineri din Joachimstahl, afecțiune denumită în acea vreme „boala munților”.

Astăzi se consideră că 80-90% din cazurile de cancer depistate sunt datorate agenților chimici poluanți. Frecvența crescută a cancerului este proporțională cu dezvoltarea industrială; ca o consecință a numărului din ce în ce mai mare de compuși noi de sinteză necunoscuți sistemelor biochimice de detoxifiere ale omului și animalelor, nerealizându-se adaptarea corespunzătoare.

S-a demonstrat implicarea unor solvenți organici și a unor pulberi metalice și de asbest în apariția cancerului pulmonar, a clorurii de vinil în cancerul de ficat, a unor amine aromatice (naftilamine) în cancerul de vezică, etc.

Printre promotorii recunoscuți drept agenți cancerigeni la om se numără și gudroanele de la distilarea cărbunilor, uleiurile minerale, uleiul de creozot, aminele aromatice, benzenul și hidrocarburile aromatice polinucleare (benzpiren, dibenzoantracen, etc.) reziduurile petroliere, fumul de tutun, iperita, oxidul de etenă, acroleina, 1,2-dibromoetan, clorura de benzil, benzidina, uretanii, fenolii clorurați, DDT, aldehida formică și acetică și altele.

Mecanismele prin care substanțele chimice poluante sunt implicate în carcinogeneză se cunosc doar parțial; toate ipotezele pornesc de la constatarea că declanșarea bolii canceroase are loc odată cu afectarea structurală și funcțională a ADN-ului ducând la pierderea controlului asupra sintezei proteice și a diviziunii celulare.

Modificarea structurală și funcțională a ADN, ARN, hemoglobinei și a unor proteine celulare se realizează prin legarea covalentă a poluanților chimici și în special a metaboliților lor de grupele funcționale ale acestora.

Hepatotoxicitatea diferiților poluanți chimici este datorată modificărilor produse de aceștia la nivelul ficatului, modificări care încep de la alterări moleculare la cele structurale și funcționale. Majoritatea substanțelor chimice ajunse în sânge sunt metabolizate în ficat și apoi eliminate; unele dintre acestea precum și metaboliții lor pot produce leziuni ale ficatului mai ales în cazul depășirii unor anumite concentrații.

Ficatul este organul principal de detoxifiere și aici își au sediul principalele sisteme enzimatice ale biotransformării.

Substanțele cu hepatotoxicitate marcantă sunt tetraclorura de carbon și alți solvenți organici în special compușii halogenați, alcoolul etilic mai ales prin aldehida acetică pe care o generează în procesul de metabolizare în ficat, nitriți și nitrozoamine, derivați policlorurați și polibromurați ai difenilului, aflatoxinele produse de mucegaiurile ce contaminează mai ales arahidele, o serie de ierbicide și insecticide și în special dioxina (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina) - cunoscută ca una dintre cele mai toxice substanțe (doza letală fiind de 5 μg/Kg). Si unele medicamente, mai ales când se face abuz, au acțiune hepatotoxică (paracetamol, furosemid, fenobarbital, nafenopin, ciprofibrat, etc.).

Acțiunea hepatotoxică se manifestă prin apariția colestazei (stagnarea curgerii bilei) și prin leziuni hepatocelulare.

Poluarea pe cale respiratorie produce consecințe directe asupra sistemului respirator dar și indirecte prin preluarea poluanților de către circuitul sanguin.

Efectul teratogen (datorat unor mutații genetice produse de factori chimici sau fizici) constă în apariția unor malformații grave (chiar monstruoșități) la organismele vii, cu precădere în stadiul embrionar.

Catastrofe nucleare (ca cea de la Cernobil) sau chimice (Seveso, Amoco Cadiz) se numără printre sursele teratogene periculoase pentru biosferă.

Odată ajunse în plămâni substanțele poluante interferă cu procesele biologice funcționale (respirația) și cu cele biochimice asociate, producând în final modificări structurale

care stau la baza unor afecțiuni (pneumonii, astm bronșic, edem pulmonar sau cancer pulmonar).

Există o gamă largă de poluanți ai căilor respiratorii, un rol deosebit avându-l așa zisul „smog”.

Smogul este un amestec complex de fum, ceață și substanțe gazoase (în special gaze de eșapament) deversate în atmosferă.

Printre substanțele prezente în smog se numără oxizii de azot, hidrocarburi saturate și nesaturate, solvenți clorurați, particule de fum și de ceață, fumul de tutun, etc.).

Smogul se întâlnește mai ales în marile aglomerări urbane și în zonele cu industrie chimică și energetică dezvoltată.

BIBLIOGRAFIE

1. C.D. Nenițescu, „*Chimie Organică*” vol.I și vol. II ed. a VIII-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București 1980
2. M.Avram, „*Chimie Organică*”. vol. I și II , Ed. Zecasin. București. 1999
3. C.Cercasov, I.Baciu, A.Ciobanu, O.Cuza, A.Nicolae, E.Popa și D.Zăvoianu, „*Chimie organică pentru perfecționarea profesorilor*”, Ed.Universității din București, 2000
4. N.L. Allinger, M.P.Cava, D.C. de Jongh, C.R.Jolinson, N.A.Label, C.L.Stevens. „*Chimie Organique*”, vol. II Mc. Graw-Hill, Paris, 1983,
5. C.D.Albu, I.Ionescu și St.Ilie, „*Chimie*” manual pentru clasa a XII-a, Ed. Did. și Ped. București, 1985
6. S. Mager și M.Hosu, „*Stereochimia compușilor organici*”, Ed.Dacia, Cluj-Napoca, 1984
7. E.I. Segal, C.Idițoiu, N.Doca și D.Fătu, „*Cataliză și catalizatori*”, Ed. Facla Timișoara, 1986
8. J.S.B.Hendrickson, D.J.Cram și G.S.Hammond, „*Chimia Organică*”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976
9. P. Sykes, „*A guide book to mecanism in organic chemistry*”, Longarans, Green et Co LTD, London, 1970
10. „*Organicum*” Chimie organică practică -- Ed. Științifică și enciclopedica, București, 1959
11. J.March, „*Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure*” John Weley and Sons. Fourth edition,
12. N. Drăgan, E.Merișor, N.Tomescu „*Chimia mediului și a calității vieții*”, Ed. L.V.S. Crepuscul – Ploiești, 2000.
13. R. Olinescu, M.Greabu, „*Mecanisme de apărare ale organismului împotriva poluării chimice*”, Ed. Tehnică, București, 1990.
14. B.Commoner, „*Cercul se închide*”, Ed.Politică, București, 1990.

VERIFICAT 2007

**VERIFICAT
2017**

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 943/2002 la
Tipografia Editurii Universității din București

ISBN 973-575-668-4

Lei 109000