

Chimie Organică

Introducere

Bibliografie

notele de curs

C. Csunderlik, M. Medeleanu (2009-2012),

M. Medeleanu, V. Badea 2012-2018

1 – C.D. Nenițescu „Chimie Organică”, vol 1,2, Ediția a VII-a, Ed. Did. Și Pedagogică, București, **1974**

2 – Margareta Avram „Chimie Organică”, Ed. Zecasim, **1995**

3 – R. Bacaloglu, C. Csunderlik, L. Cotarcă, H.H. Glatt „Structura și Proprietățile Compușilor Organici”, vol 1, Ed. Tehnică, **1985**

4 – C. Csunderlik, L. Cotarcă, H.H. Glatt „Structura și Proprietățile Compușilor Organici”, vol 2, Ed. Tehnică, **1987**

5 – J. McMurry – „Organic Chemistry”, Ed. Brooks/Cole, **2000**

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/intro1.htm#contnt>

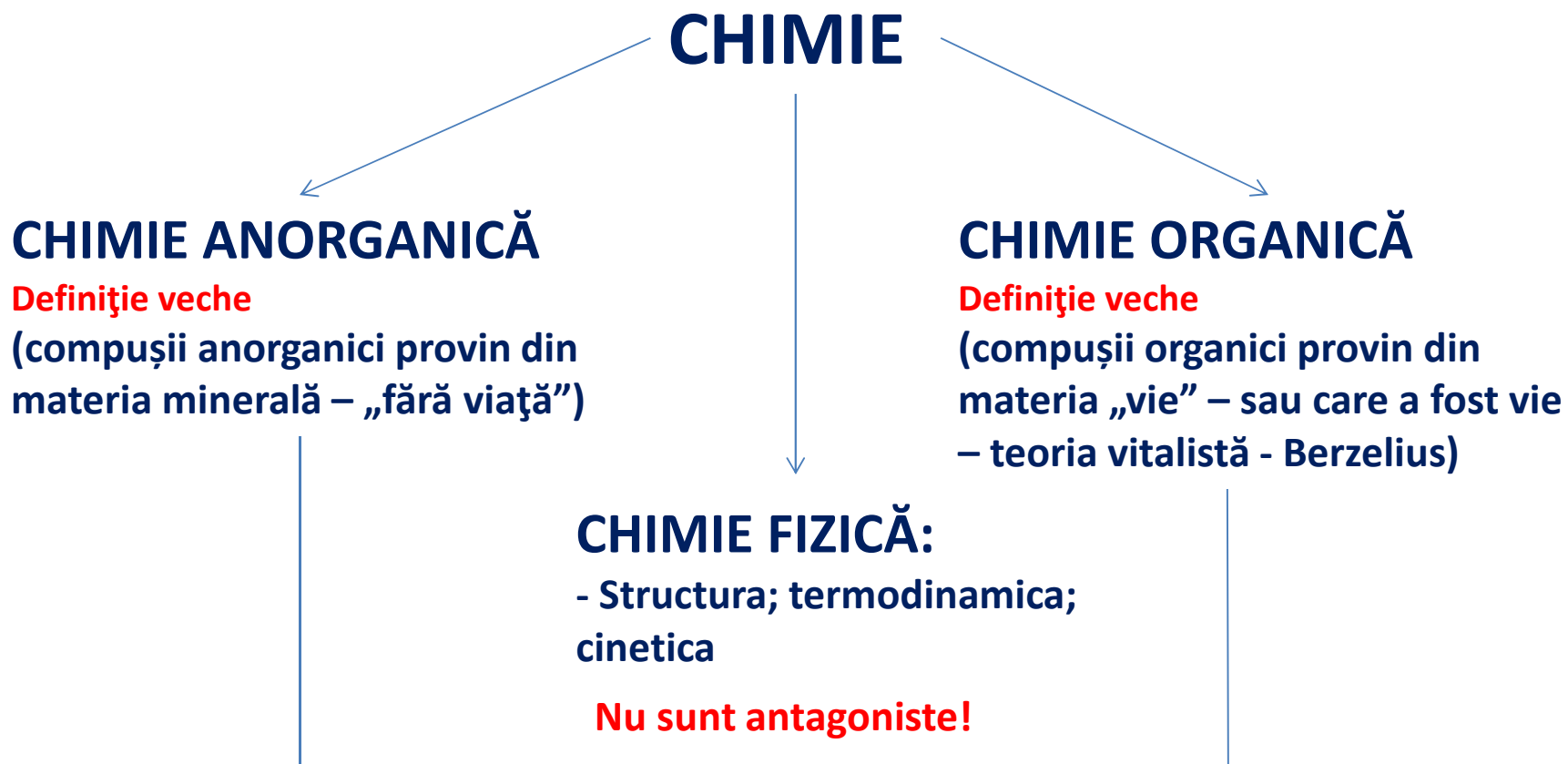
<http://www.study-organic-chemistry.com/>

<https://www.masterorganicchemistry.com>

<https://goldbook.iupac.org>

<https://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/download.php>

<https://chemaxon.com/products/marvin> (**MarvinSketch**)



Chimia organică (conform definiției din 1889 a lui Schorlemmer 1834-1892) este știința care se ocupă cu studiul hidrocarburilor și ale derivaților acestora

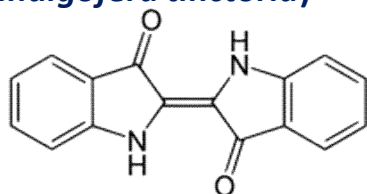
“The Rise and Development of Organic Chemistry” 1894

Activitățile legate de CHIMIA ORGANICĂ sunt foarte vechi:

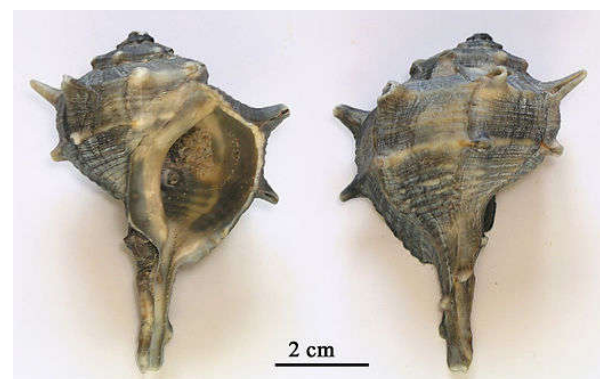
- arderea lemnului și a combustibililor fosili
- alimente – preparare, modificare
- compusi naturali obtinuti prin fermentatie
- utilizarea unor extracte naturale ca și medicamente
- obținerea unor coloranți din plante sau animale



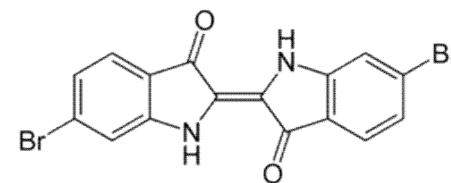
Indigo
(*Indigofera tinctoria*)



Șofran
(*Crocus sativus*)



Purpura
(*Murex brandaris*)



6,6'-dibromoindigo,
componentul principal
din purpura Tyriană

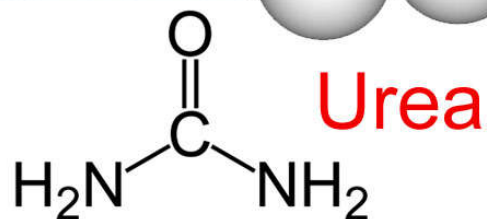
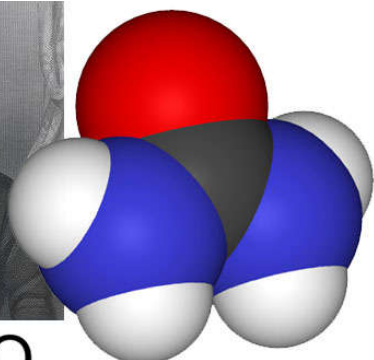
Carl Wilhelm Scheele (1742-86), chimist suedez, a descoperit oxigenul, clorul, dar și compuși organici simpli ca: acidul tartric, citric, lactic, galic, malic, oxalic, uric, acetaldehida, glicerina, pirogalolul.

Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), chimist suedez considerat inventatorul notației chimice moderne (C, H, O, Fe etc.) și membru fondator al chimiei moderne (alături de John Dalton, Robert Boyle și Antoine Lavoisier).

Friedrich Wöhler (1800-82), chimist german, cunoscut pentru sinteza ureei (1828, denumită și sinteza Wöhler), sinteza carburii (acetilurii) de calciu dar și pentru descoperirea unor elemente chimice.

Până în 1828 se credea că substanțele chimice naturale se pot forma doar sub influența unei „forțe vitale” în corpul animalelor și plantelor. Wöhler a demonstrat că această teorie este falsă prin sinteza unui compus organic folosind doar substanțe anorganice cianatul de amoniu, demonstrând că transformarea chimică se realizează printr-o transpoziție internă de atomi, fără câștig sau pierdere de masă.

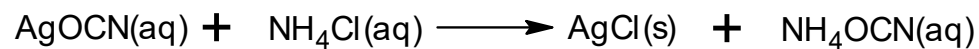
Wöhler a introdus noțiunea de radical, concept care a avut o profundă influență asupra dezvoltării chimiei și a demonstrat unul dintre primele exemple de izomerie, care a infirmat conceptul existent la acea vreme prin care două corpuri, A și B, avînd proprietăți fizice și chimice diferite, nu pot avea aceeași compoziție.



<http://www.chemistryland.com/>

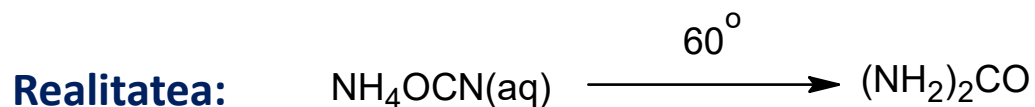
Friedrich Wöhler (1800 – 1882)

Sinteza ureei sau sinteza Wöhler: 1828



Separare prin filtrare

Încercare de obținere a cianatului de amoniu solid prin
evaporare la 60°C



- Prima transformare compus anorganic → compus organic
- Punerea în evidență a izomeriei (formula comună: $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$)



Conținutul cursului de chimie organică (sem 1):

- **1,2** – Introducere, noțiuni generale, legătura chimică
- **3,4** – Stereochimia compușilor organici
- **5,6** – Alcani și cicloalcani
- **7,8** – Alchene și polimerizarea alchenelor
- **9** – Alchine
- **10,11** – Hidrocarburi aromatice (arene)
- **12,13** – Derivați halogenați
- **14** – probleme tip examen

Structura compușilor organici

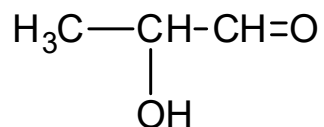
- Demonstrarea izomeriei a necesitat o teorie pentru explicarea ei:
 - Teoria structurală

Structura - aspect complex care necesită mai multe direcții de abordare:

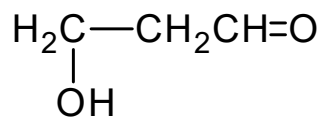
- **compoziția** substanțelor organice = **natura și numărul de atomi existenți în moleculă** (exprimată prin formula moleculară); **formula brută se referă la natura atomilor și a raportului dintre ei**. Formula moleculară este un multiplu (ca număr de atomi respectiv masă) al formulei brute și pentru a fi obținută din formula brută este necesară cunoașterea masei moleculare.
- **constituția** substanțelor organice = **compoziție + relație chimică** (modul de legare a atomilor între ei – ex: cianat de amoniu și uree)
- **configurația** substanțelor organice = **constituție + aranjarea spațială în raport cu o unitate structurală rigidă** (nu sunt incluse rotațiile libere în jurul legăturilor)
- **conformația** substanțelor organice = **configurație + modificările datorate liberei rotații**

$C_3H_6O_2$ – formula moleculară – câți compuși aciclici (fără să conțină cicluri) se pot scrie ținând cont de regulile de legare ale atomilor între ei (valența) ?

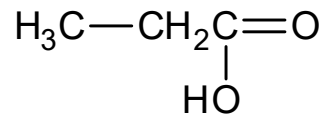
$C_3H_6O_2$ – **compoziția = felul și numărul atomilor**



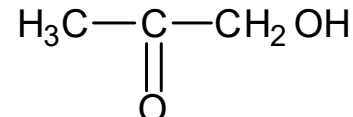
2-hidroxiopropion aldehida



3-hidroxiopropion aldehida



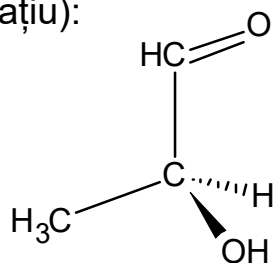
acidul propanoic



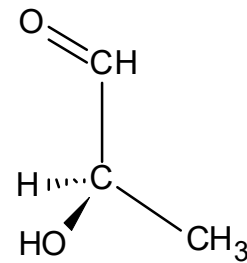
1-hidroxiacetona

Reprezintă izomeri care au aceeași compoziție, dar relația chimică este diferită în fiecare dintre cei 4 compuși, prin urmare au **constituție** diferită și proprietăți diferite.

Dintre cei 4 compuși doar primul se poate reprezenta spațial prin două **configurații**, prin urmare apare izomeria de **configurație** (aceeași compoziție, aceeași relație chimică, dar așezare distinctă în spațiu):

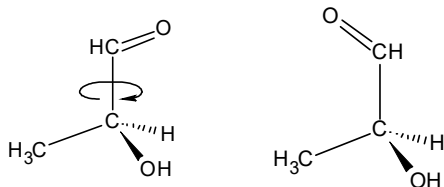


izomerul S



izomerul R

- Cei doi compuși au aceleași proprietăți fizice cu excepția sensului de rotire a planului luminii polarizate
- Dacă luăm prima structură și rotim gruparea CH=O în jurul legăturii C_1-C_2 obținem **conformeri ai aceleiași configurații** (ex de mai jos: 180°)



Compoziția unei substanțe organice

- este stabilită prin parcurgerea a patru etape
 - analiza elementală calitativă (natura atomilor);
 - analiza elementală cantitativă (raportul dintre atomi);
 - determinarea masei moleculare (Spectrometria de masă);
 - determinarea formulei moleculare (din formula brută și masa mol.);
- Necesitatea purității substanțelor supuse analizei (exprimare procentuală %)
- Criterii de puritate:
 - constante fizice: punct de topire p.t.; punct de fierbere p.f.;
(corect: temperatura de topire respectiv fierbere la presiune normală)
 - densitate relativă d_{20}^4 ; indice de refracție n_D^{20} (este de fapt o mărime moleculară)
 - proprietăți fizico-chimice: constanta dielectrică ϵ ; momentul dipolar μ ;
 - proprietăți spectroscopice (spectre de IR, UV-Viz, RMN, etc.);

Metodele de purificare ale substanțelor organice se bazează proprietățile fizice ale acestora.

Dintre metodele de purificare ale substanțelor organice sunt menționate :

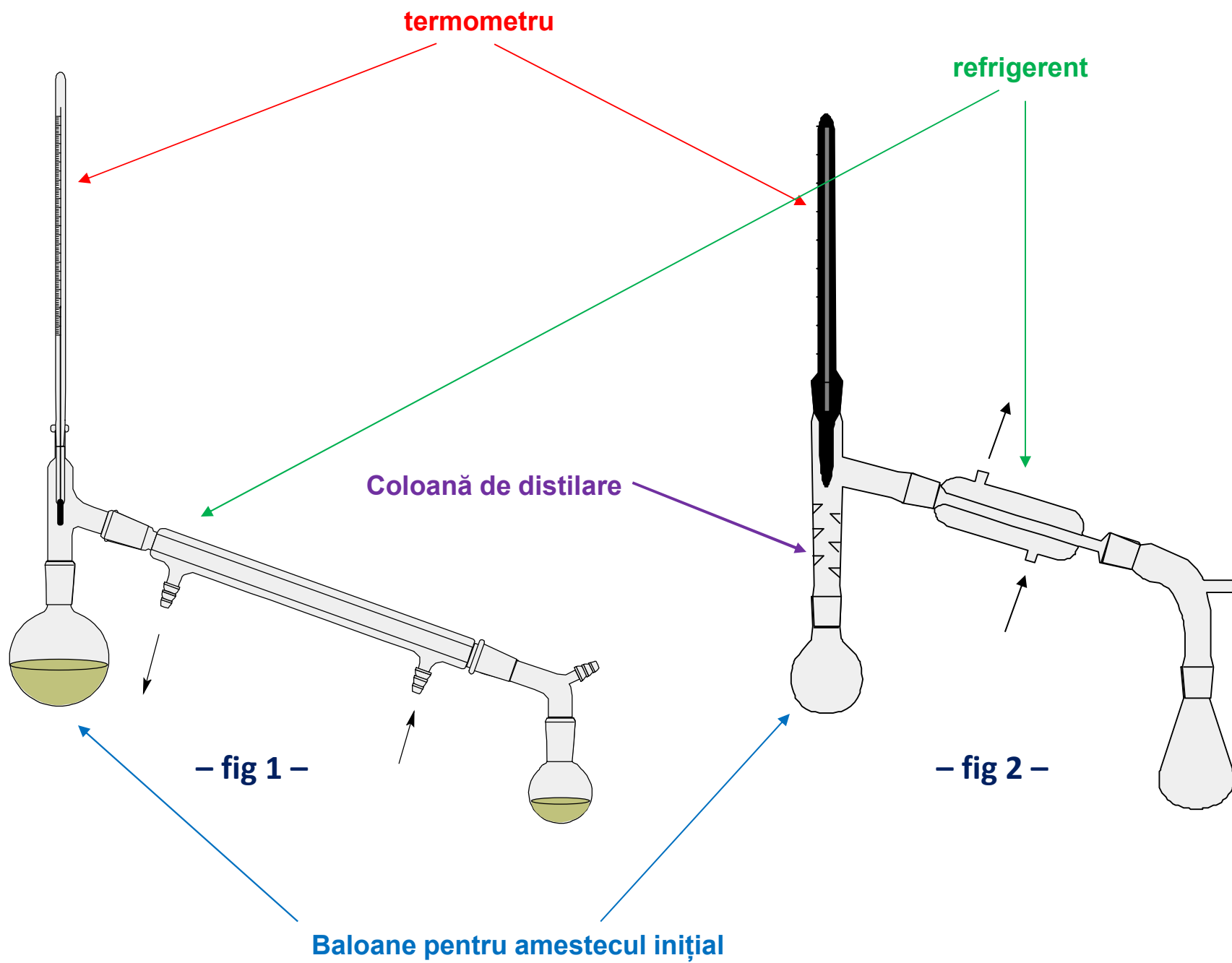
- **Recristalizarea (separarea unui substanțe solide dintr-un lichid):** bazată pe diferența de solubilitate a unei substanțe într-un solvent la temperaturi diferite. Dizolvare la cald, tratare la cald cu agenți de adsorbție a impurităților, filtrare la cald urmate de răcire, cristalizare și filtrare la rece. Rolul solvenților și proprietățile lor.
- **Extracția (procedee prin care substanța utilă trece din fază solidă sau lichidă într-un dizolvant). Variante:**
 - **Extracția solid – lichid (numită și macerare).** Masa solidă se introduce în dizolvant și după un timp se filtrează. Dizolvantul a extras substanța utilă. Separarea substanței utile de dizolvant se face prin recristalizare, distilare sau alt procedeu corespunzător proprietăților compușilor în cauză.
 - **Extracția lichid – lichid** presupune separarea substanței utile (cea care ne interesează) dintr-o soluție a ei cu ajutorul altui solvent, nemiscibil cu cel inițial. De exemplu extracția iodului dintr-o soluție apoasă-alcoolică (tinctura de iod) cu tetraclorură de carbon sau clorură de metilen. Solvenții nu sunt miscibili (derivații halogenați nu se dizolvă în apă), iar substanța utilă se repartizează între cei doi solvenți conform legii lui Nernst (K = coeficientul de repartitie, iar C_1 și C_2 concentrațiile în cei doi solvenți).

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

Separarea substanței utile se face prin cristalizare, distilare, alt procedeu în funcție de proprietăți.

Variante de extracție: simplă, repetată, fracționată (prin agitare sau repartitie).

- **Distilarea** – separarea unui amestec de lichide în componente prin trecerea amestecului în fază de vapori (fierbere) urmată de condensare (trecerea vaporilor în stare lichidă prin răcire). Se bazează pe volatilitatea diferită a substanțelor care face ca în fază de vapori substanțele mai volatile să aibă concentrația mai mare decât în faza lichidă.
 - **Distilarea simplă** – fig 1 – separarea unui amestec de substanțe lichide cu temperaturi foarte diferite (chiar 150-200°C). Deoarece în timpul fierberii temperatura este constantă, măsurând temperatura vaporilor putem să controlăm foarte bine separarea.
 - **Distilarea fracționată** – fig 2 – separarea unui amestec de substanțe volatile cu temperaturi de fierbere apropiate. Se face pe un sistem cu coloană de distilare care permite colectarea la vârf a componentelor mai volatile, în vas rămânând cele mai puțin volatile
 - Alte variante: extractivă sau cu vapori de apă, în vid, moleculară.
- **Sublimarea** – o operație restrânsă la un număr mic de substanțe care trec din faza solidă direct în faza gazoasă, fără să mai treacă prin faza lichidă (ex: naftalina, anhidrida ftalică). Încălzirea substanței se face într-un vas prevăzut cu un sistem de răcire la partea superioară pe care se vor depune cristalele rezultate la răcire.
- Metode cromatografice preparative: de lichide, LC; de gaze, GC; în strat subțire, TLC, pe coloană, etc.



Constituția unei substanțe organice

necesită cunoașterea felului (tipului), numărului și a modului de legare a atomilor în molecula acesteia.

teoria structurii compușilor organici a lui Kekulé și **postulatele de bază ale chimiei organice**

1. Toți atomii formează legături chimice prin valențe proprii
- valențele principalilor atomi întâlniți în compușii organici:

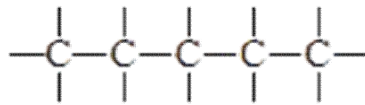
C – 4, H – 1, O – 2, N – 3, Hal – 1, P – 3; 5, S – 2; 4; 6; (de ce 5, 4, 6 la fosfor și sulf?)

2. Valențele se completează reciproc, ceea ce înseamnă că în molecule neutre sau relativ stabile nu rămân atomi cu valențe libere

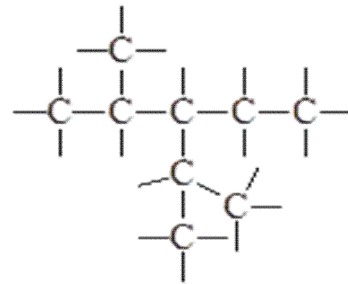
3. Atomii de carbon se pot lega între ei formând catene:

Aciclice

Liniare

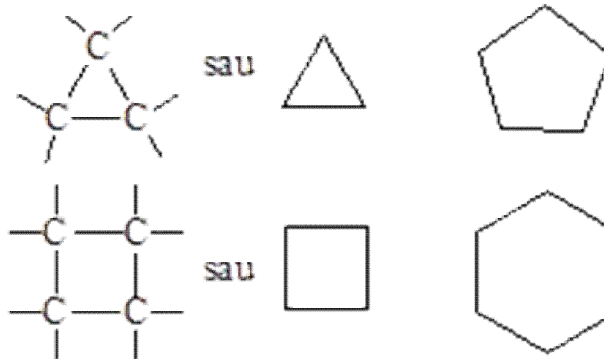


Ramificate

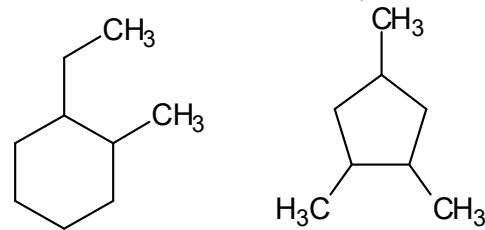


Ciclice (mono sau policiclice...)

Neramificate



Ramificate

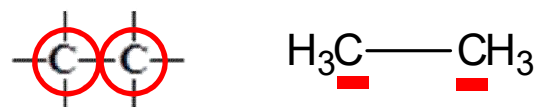


Clasificarea atomilor de carbon din catene, după ordinul atomilor, se poate face în funcție de numărul celorlați atomi de carbon legați direct de aceștia.

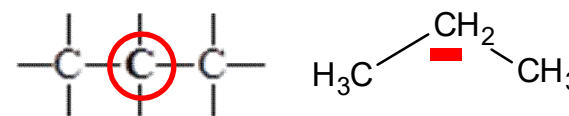
În acest sens se deosebesc:

- Atomi de carbon de **ordin zero C^0** – atomul de carbon este legat doar de hidrogen: CH_4

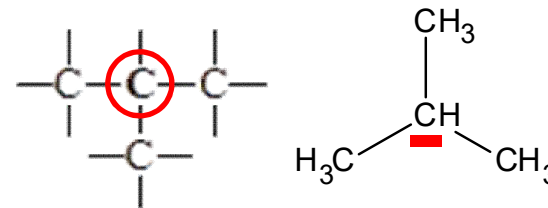
- Atomi de carbon de **ordinul 1 sau primari: C^I**



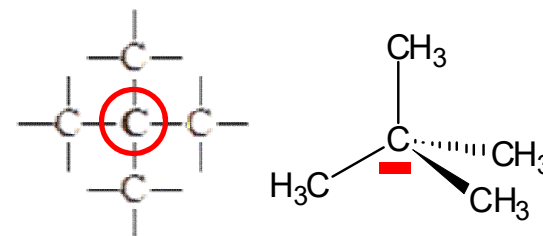
- Atomi de carbon de **ordinul 2 sau secundari: C^{II}**



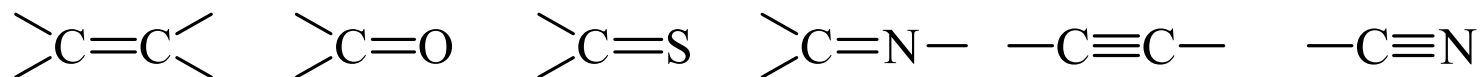
- Atomi de carbon de **ordinul 3 sau terțiari: C^{III}**



- Atomi de carbon de **ordinul 4 sau cuaternari: C^{IV}**



4. Atomii de carbon se pot lega între ei sau cu alți heteroatomi (O, S, N, P) și prin legături **simple** sau **multiple**: duble sau triple.



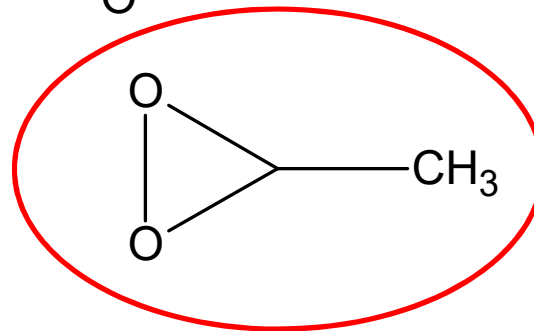
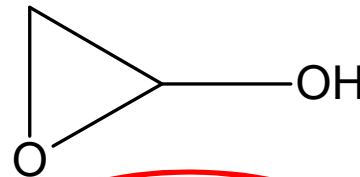
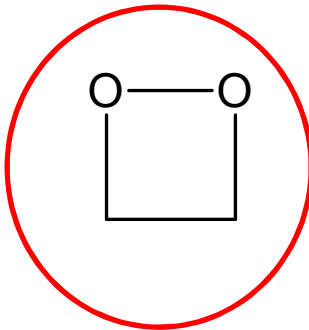
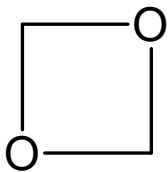
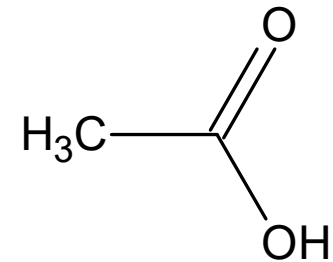
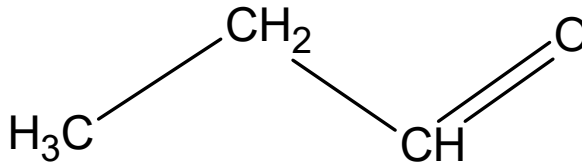
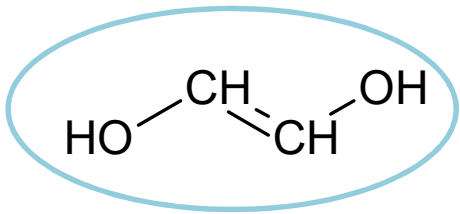
Gradul (cifra) de nesaturare sau **nesaturarea echivalentă (N_E)** reprezintă o valoare care ne indică numărul de atomi de hidrogeni existenți mai puțini în molecula unui compus organic față de hidrocarbura saturată aciclică corespunzătoare cu același număr de atomi de carbon. Nesaturarea echivalentă se calculează cu formula:

$$N = \frac{2 + \sum_{i=2}^n n_i (v_i - 2)}{2} \quad n_i - \text{reprezintă numărul de atomi din specia } i \text{ care au valența } v_i$$

Izomeria

Pentru o formulă moleculară dată poate exista un număr mai mare de compuși chimici cu proprietăți considerabil diferite.

Ex: $C_2H_4O_2$



Izomeri de constituție: aceeași formulă moleculară, dar relația chimică este diferită (modul de legare al atomilor)

Numărul izomerilor crește foarte mult cu creșterea numărului atomilor de carbon.

Seria alcanilor

CH_4 , C_2H_6 și C_3H_8 există doar un singur izomer de constituție (**formulele**)

C_4H_{10} – 2 izomeri

C_5H_{12} – 3 izomeri

C_6H_{14} – 5 izomeri

C_7H_{16} – 8 izomeri

C_8H_{18} – 18 izomeri

C_9H_{20} – 35 izomeri

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – 366.319 izomeri

Stabilirea **formulei de constituție** a unui compus organic implică următoarele etape:

- **Deducerea formulei moleculare**
- **Determinarea proprietăților fizice și chimice**
- **Determinarea gradului de nesaturare și a informațiilor posibile despre constituția moleculelor**
- **Deducerea formulelor de constituție a tuturor izomerilor posibili pentru formula moleculară determinată anterior**
- **Compararea proprietăților izomerilor găsiți cu proprietățile substanței de analizat (metode fizico-chimice; spectroscopie)**
- **Scindarea substanței în molecule mai mici prin diverse metode de scindare C-C sau C-H (oxidare sau descompunere termică) și determinarea constituției fragmentelor scindate (mai simple)**
- **Sinteza substanței din molecule mai mici pentru a fi confirmată formula de constituție a compusului organic inițial**

Exemplul 1. Pentru compusul cu formula moleculară C_2H_6O se cunosc următoarele date experimentale:

- reacționează cu acidul iodhidric și cu sodiul metalic cu degajarea unui gaz;
- este miscibil cu apa în orice proporție, iar soluția obținută este neutră;
- are p.f.=78,5°C

Se calculează cifra de nesaturare:
$$N = \frac{2 + 2(4 - 2) + 6(1 - 2) + 1(2 - 2)}{2}$$

$N = 0$

Pentru compusul saturat aciclic, cu formula moleculară C_2H_6O , se pot scrie două formule de constituție:

- CH_3-O-CH_3 corespunzătoare dimetileterului și CH_3-CH_2-OH corespunzătoare alcoolului etilic

- Eterul etilic reacționează cu aciul iodhidric,



Nu reacționează cu sodiul metalic.

- Eterul etilic este un gaz cu p.f.= -24,8°C și prezintă o solubilitate scăzută în apă, **nu e miscibil cu apa.**

- Pentru datele experimentale disponibile pledează structura etanolului, care reacționează atât cu sodiul metalic, cu degajare de hidrogen, $CH_3-CH_2-OH + Na \longrightarrow CH_3-CH_2-I + H_2 \uparrow$, cât și cu acidul iodhidric, cu formarea iodurii de etil insolubilă în apă, $CH_3-CH_2-OH + HI \longrightarrow CH_3-CH_2-I + H_2O$. De asemenea este solubil în apă în orice proporție (deci este miscibil cu apa) și este un lichid distilabil cu p.f.=78,5°C.

Structura electronică a compușilor organici

Legături chimice în chimia organică

Proprietățile chimice ale elementelor (atomilor) sunt determinate de electronii de valență (electronii de pe ultimul strat, cel exterior).

Perioada	s ¹ s ² s ² p ¹ s ² p ² s ² p ³ s ² p ⁴ s ² p ⁵ s ² p ⁶							Nr. max. de covalențe formate		
1	H							He	1	
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	4	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	6	
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	8	
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
	metale					nemetale				
legătura ionică	M ⁺	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺	X ⁻⁴	X ⁻³	X ⁻²	X ⁻		
legătura covalentă	-X	-X-	-X- 	-C- 	-X- 	-X- 	·X-			
	deficit de electroni				electroni neparticipanți					
legătura coordinativă	-X ⁻	-X ⁻ 	-X ⁻ 	-X ⁺ 	-X ⁺ 	-X ⁺ 	-X ⁺ 			

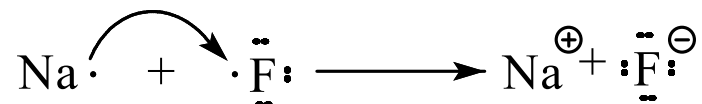
Electronegativitatea – proprietate fundamentală

* între paranteze sunt prezentate valențele elementelor din perioadele doi și trei care formează legături coordinative

Legăturile chimice se realizează prin transfer de electroni sau punere în comun de electroni ca urmare a tendinței de completare a configurației electronice a unui gaz rar și depind de natura atomilor care interacționează.

Prin transfer de electroni între atomi cu electronegativități diferite se formează **legătura ionică**. Se formează astfel o electrovalență sau o relație ionică; particulele ioni, cationi (ioni pozitivi) și anioni (ioni negativi) sunt atrase prin forțe electrostatice.

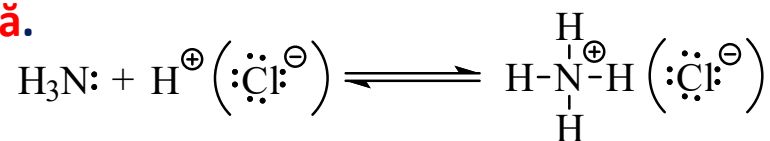
fluorura de sodiu:



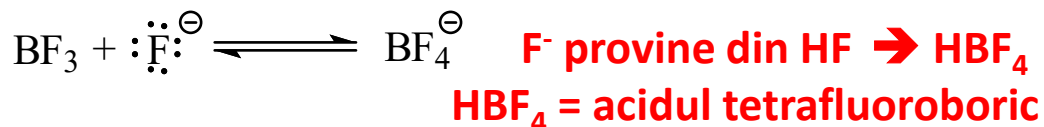
proprietățile substanțelor ionice: temperaturi de topire și de fierbere ridicate; solubilitate bună în solvenți polari (apă, alcooli).

Dacă legătura se formează prin transferul a doi electroni de la un atom care are o pereche de electroni neparticipanți la un atom ce prezintă un orbital vacant, aceasta se numește **legătură semiionică** sau **coordinativă**.

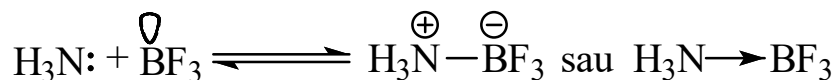
cationul de amoniu



anionului de tetrafluoroborură



adduct amoniac-trifluorură de bor



Prin punere în comun de electroni între atomi cu electronegativități egale sau apropiate, și care prezintă un număr mare de electroni de valență (excepție H) se formează **legătura covalentă**,



Dacă elementele sunt de același fel, atunci legătura este **nepolară** (distribuție uniformă a electronilor în jurul celor doi atomi).

Dacă elementele sunt diferite (au și electronegativități diferite) atunci legătura este **polară**:

HI, HBr, CH₃-OH

Prin punerea în comun de electroni între atomi cu electronegativități mici, și care prezintă un număr mic de electroni de valență (elemente electropozitive) se formează **legătura metalică**.

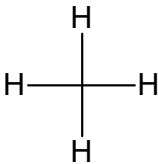
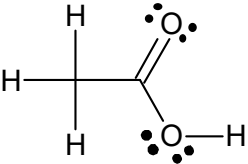
Numai covalența este o legătură propriu-zisă; în cadrul legăturilor ionice ionii își păstrează caracterul de particule independente (de ex. la dizolvare). Legăturile covalente sunt rigide, prezentând doar o mișcare de vibrație, fără a avea o independență cinetică.

Reprezentarea legaturilor chimice

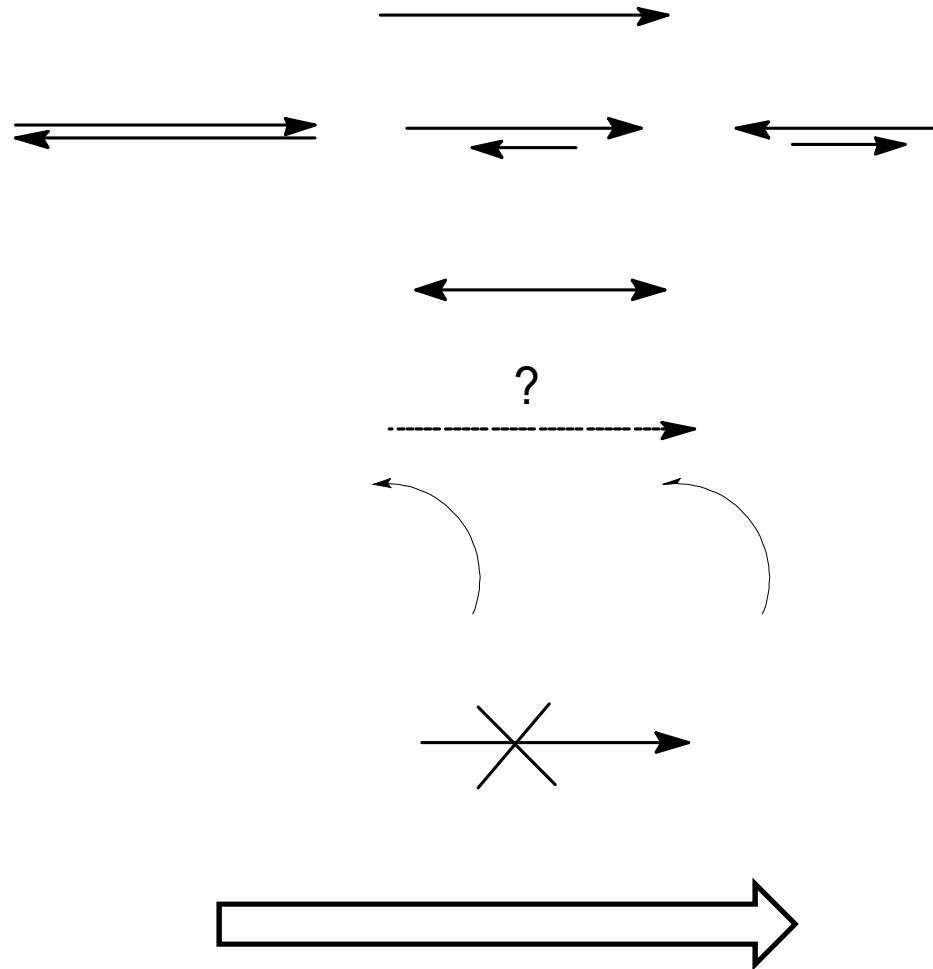
Legături chimice:

- Ionică
- Covalentă
 - Polară
 - Nepolară
 - Coordinativă

Semnificatia punctelor si liniilor

Formule:	Form. moleculară	Lewis	Kekulé
Clorura de sodiu	NaCl	$\text{Na}^+ \text{ :}\ddot{\text{Cl}}\text{ :}$	
Metan	CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	
Acid acetic	C ₂ H ₄ O ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \vdots \\ \searrow \text{O} \vdots \end{array} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	

Reprezentarea reacțiilor chimice



Reacție uzuală

Echilibru general, deplasare spre produși, deplasare spre reactanți

Structuri de rezonanță

Reacție teoretică/ ?Condiții?

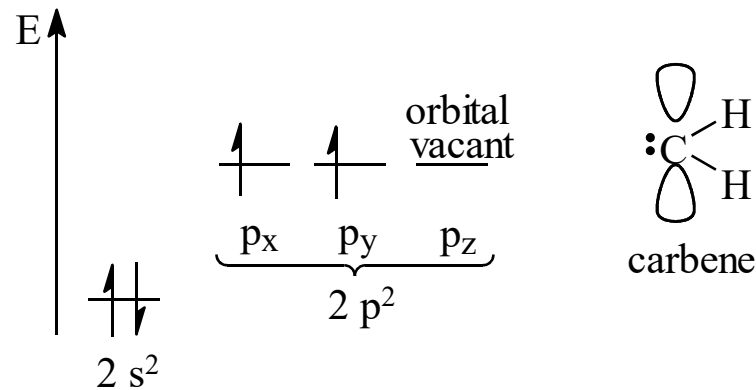
**Sensul deplasării electronilor
Pereche sau un singur electron**

Reacția nu are loc

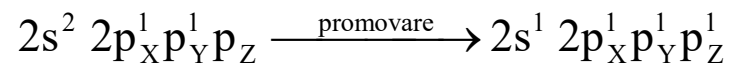
Retrosinteza

Tipuri de legături covalente la atomul de carbon


Atomul de carbon; $Z = 6$ cu structura electronică: $1s^2 2s^2 2p^2$.



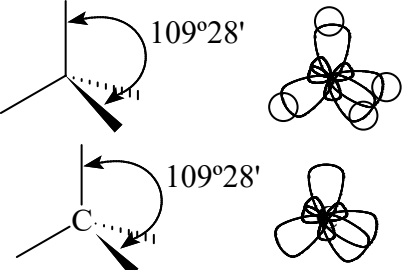
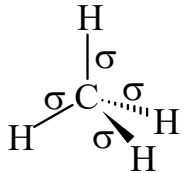
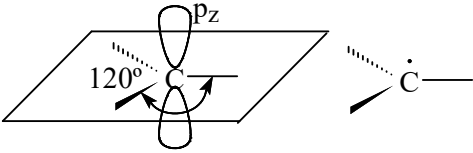
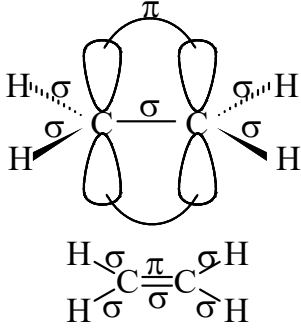
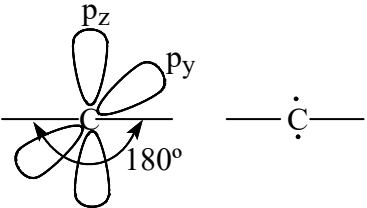
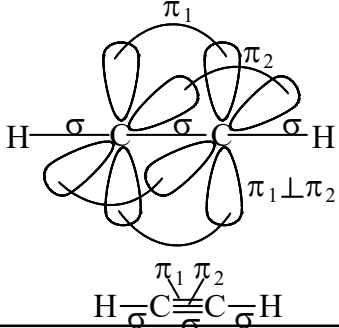
Tetracovalența atomului de carbon poate fi explicată prin fenomenul de hibridizare a orbitalilor. Prin hibridizare configurația electronică a atomului de carbon devine:



Hibridizare - combinarea liniară a orbitalilor atomici cu formarea unor noi orbitali hibridi.

- norii electronici devin mai excentrici (conformație bilobară );
- asigură o întrepătrundere mai bună la formarea legăturilor covalente;
- repartiția orbitalilor este mai simetrică, astfel ca forțele de respingere între atomii nelegați ai moleculelor devin mai puțin importante.

Tipurile de hibridizări ale atomului de carbon, configurația acestuia și exemple de compuși cu atomi de carbon hibridizați

Nr. de orbitali care participă la hibridizare	Tipul de hibridizare	Configurația	Exemplificare
<p>patru orbitali $(s^1 + p_x^1 + p_y^1 + p_z^1)$</p>	<p>$(sp^3)^4$ patru orbitali hibridi</p>	 <p>tetraedrică</p>	
<p>trei orbitali $(s^1 + p_x^1 + p_y^1)$</p>	<p>$(sp^2)^3 p_z$ trei orbitali hibridi și un orbital p_z nehibridizat</p>	 <p>plană trigonală p_z</p>	
<p>doi orbitali $(s^1 + p_x^1)$</p>	<p>$(sp)^2 p_y p_z$ doi orbitali hibridi și doi orbitali $p_y p_z$ nehibridizați</p>	 <p>liniară</p>	

Tipuri de legături covalente ale atomului de carbon

Legătura sigma, σ , formată prin întrepătrunderea coaxială a orbitalilor atomici (hibridizați sau nehibridizați) și formarea unui orbital molecular de legătură (OML) cu simetrie cilindrică și densitate de electroni de-a lungul axei de întrepătrundere.

Legătura σ se caracterizează prin:

- energie de legătură (depinde de natura atomilor);
- lungime (exprimată în Å; $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$);
- simetrie cilindrică;
- liberă rotație;
- unghiul dintre orbitalii hibridi este egal cu unghiul dintre legăturile chimice.

Legătura π , formată prin întrepătrunderea paralelă a orbitalilor atomici de tip p nehibridizați la cei doi atomi de carbon. În cazul legăturii π densitatea de electroni este situată deasupra și sub planul legăturii σ , într-un plan perpendicular pe aceasta. Într-o legătură π nu este posibilă libera rotație în jurul acesteia, ca în cazul legăturii σ .

Contribuie la formarea legăturilor duble (o legătură π și o legătură σ) și a legăturilor triple (două legături π și o legătură σ).

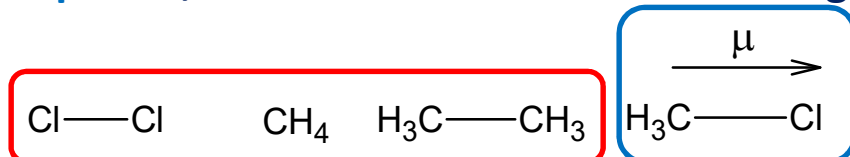
Legătura π se caracterizează prin:

- energie de legătură (depinde de natura atomilor);
- lungime de legătură (mai mică decât cea a legăturii σ);
- simetrie plană;
- nu permite libera rotație;
- se realizează de-a lungul unei legături σ .

Polaritatea legăturilor covalente. Efecte electronice inductive și mezomere

Polaritatea legăturilor covalente σ depinde de electronegativitatea celor doi atomi.

- legătura covalentă **nepolară** (cu polaritate scăzută) - cei doi atomi au electronegativități egale sau apropiate
- legătura covalentă **polară**, dacă cei doi atomi au electronegativități diferite.



O legătură covalentă polară se caracterizează prin moment dipolar diferit de zero.

Momentul dipol este o mărime vectorială ce se caracterizează prin:

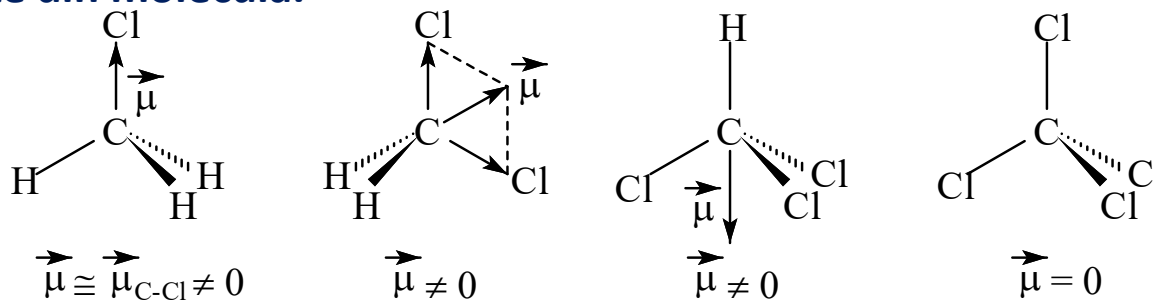
- direcție (de-a lungul legăturii),
- sens (spre atomul mai electronegativ) și
- valoare scalară ($\mu = e \cdot d$, e – mărimea sarcinii electrice și d – distanța care separă sarcinile electrice).

Unitatea de măsură pentru momentul dipolar este unitatea debye (D) definită astfel:

$$1 \text{ D} = 10^{-10} \text{ u.e.s.} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA})$$

Valoarea momentului dipolar reprezintă o mărime cantitativă a legăturii covalente polare.

Momentul dipolar al unei molecule este suma vectorială a momentelor dipolare ale legăturilor covalente din moleculă.



Pentru atomi de electronegativități diferite, sub influența unor câmpuri electrice exterioare, legătura σ poate fi polarizată până la scindarea ei ionică, însă

polarizabilitatea ei este relativ mică comparativ cu legătura π .

Polarizabilitatea este proprietatea unei legături de a se deforma sub influența unui câmp electric exterior. Este diferită de momentul dipolar (acesta e permanent în moleculele polare) și poate apărea inclusiv la moleculele nepolare (polarizabile).

Polarizarea legăturilor atomului de carbon are o importanță deosebită în chimia organică. În mini-tabelul periodic al elementelor de mai jos este reprezentată polaritatea legăturilor carbonului în funcție de electronegativitățile relative după Pauling și efectele inductive generate de astfel de legături.

$\delta^- \delta^+$ C-Y		C-H I = 0		$\delta^+ \delta^-$ C-X		
+I						-I
			H 2,15			
Li 0,95	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,90	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,80	Ca 1,0	Ga 1,5	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,80	Sr 1,0	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,55
Cs 0,80	Ba 1,0	Tl 1,5	Pb 1,7	Bi 1,8		

Modificarea hibridizării atomului de carbon (sau a altor heteroatomi) conduce la modificarea electronegativității acestuia. Atomii de carbon hibridizați sp (conțin 50% orbitali de tip s și 50% orbitali de tip p) vor fi mai electronegativi decât cei hibridizați sp^2 (33,33% orbitali s și 66,67% orbitali p) și aceștia, la rândul lor, mai electronegativi decât atomii de carbon hibridizați sp^3 (25% orbitali s și 75% orbitali p). Electronegativitatea atomilor de carbon, deci și afinitatea pentru electroni va crește în seria:

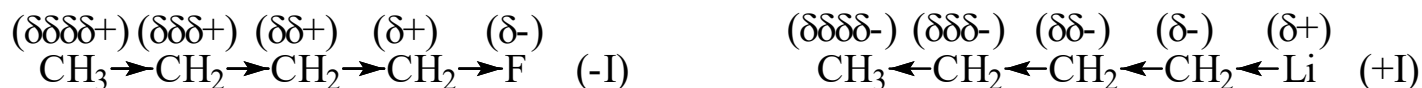
$$C_{sp^3} < C_{sp^2} < C_{sp}$$

Efecte electronice inductive (efecte de câmp)

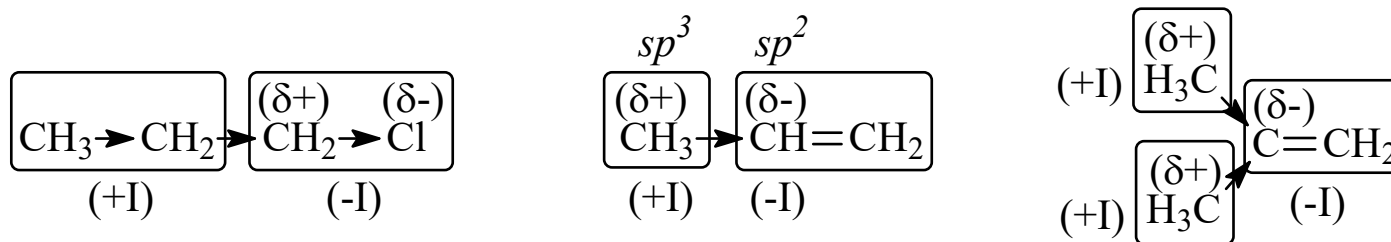
Polarizarea legăturilor covalente vecine cu o legătură covalentă polară, conduce la modificarea densității de electroni sau a sarcinii atomilor adiacenți acesteia. Transmiterea polarizării atât prin intermediul legăturilor covalente adiacente, cât și datorită efectului de câmp electrostatic, se denumesc **efecte inductive** sau **efecte de câmp**.

Ele se simbolizează printr-o săgeată (\rightarrow) îndreptată spre atomul mai electronegativ și prin convenție se consideră negative (-I) dacă determină o scădere a densității de electroni la atomii vecini și pozitive (+I) dacă determină o creștere a densității de electroni la atomii vecini. Din acest punct de vedere efectul inductiv (I) se clasifică în:

- efect inductiv atrăgător de electroni (-I, pentru legăturile covalente ale atomului de carbon cu atomi mai electronegativi decât acesta);
- efect inductiv respingător de electroni (+I, pentru legăturile covalente ale atomului de carbon cu atomi mai puțin electronegativi sau mai electropozitivi decât acesta).



Efectul inductiv este un efect electronic care se manifestă reciproc, grupa care execută formal efectul electronic va prezenta un efect inductiv de semn contrar cu grupa care conține legătura covalentă polară și care determină apariția efectului de câmp.



hibridizarea atomului de carbon

Efecte inductive atrăgătoare de electroni manifestă următoarele grupe funcționale:

-I: halogenii (-F, -Cl, -Br, -I), -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -PH₂, -PR₂,

efectul inductiv -I scade în seriile:

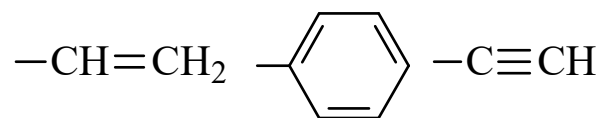
-F > -Cl > -Br > -I (de ce?)

-OH > -SH

-OH > -NH₂

sarcinile pozitive de la atomi cresc efectul -I: -NH₃[⊕] > -NH₂

grupe alchil nesaturate sau aril cu atomi de carbon hibridizați sp² și sp.



Efecte inductive respingătoare de electroni manifestă următoarele grupe funcționale:

+I: metale: -Li, -Mg-, -MgR, -Al<, -AlR₂; nemetale: -SiH₃, -BH₂, grupele alchil,

atomi cu sarcini negative: -O[⊖], -N[⊖]H

Efectul inductiv sau de câmp se manifestă nu numai asupra legăturilor σ, ci și asupra legăturilor π prin polarizarea acestora, adică deplasarea perechii de electroni ai legăturii π spre unul dintre cei doi atomi constituenți ai acesteia.

În moleculele ce conțin mai multe legături multiple (duble și/sau triple) în poziții relative avantajoase (conjugate) sunt posibile deplasări totale ale uneia din perechile de electroni π ce compun legătura multiplă (sub influențe electronice interne sau externe), aceste deplasări fiind numite **deplasări electromere** sau **mezomere**.

Efecte electronice mezomere (electromere)

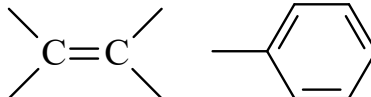
Efectele electronice care apar în moleculele cu legături multiple conjugate ca urmare a deplasării electronilor (π sau p) sub acțiunea unor grupe în pozițiile cele mai favorabile se numesc **efecte mezomere (M)** sau **electromere (E)** (**efecte de conjugare sau de rezonanță**).

Efectele mezomere se pot clasifica în:

- efect mezomer atrăgător de electroni (-M, pentru legăturile multiple la care participă atomi ce prezintă orbitali vacanți);
- efect mezomer respingător de electroni (+M, pentru legăturile multiple la care participă atomi ce au electroni neparticipanți).

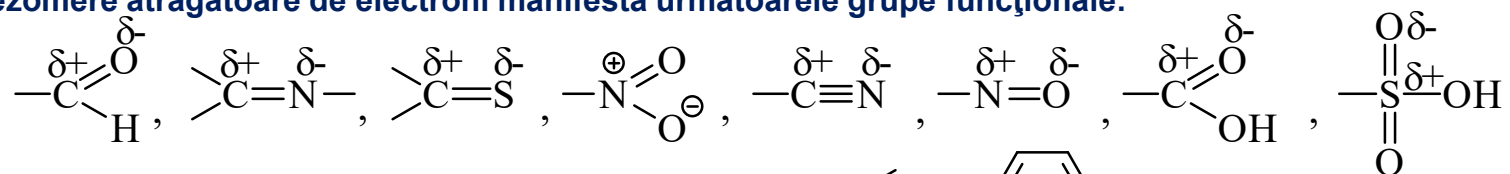
Efecte mezomere donoare de electroni manifestă următoarele grupe funcționale:

+M: Halogen \ddot{X} : (Cl, Br, I, nu si F), $\ddot{O}H$, $\ddot{O}R$, $\ddot{O}-CO-R$, $\ddot{N}H_2$, $\ddot{N}R_2$, $\ddot{S}H$, $\ddot{S}R$, $\ddot{P}H_2$

Sisteme cu duble legaturi si sisteme aromatice 

Grupe care au perechi de electroni neparticipanti \ddot{O}^- , $\ddot{N}H^-$, \ddot{C}^-

Efecte mezomere atrăgătoare de electroni manifestă următoarele grupe funcționale:



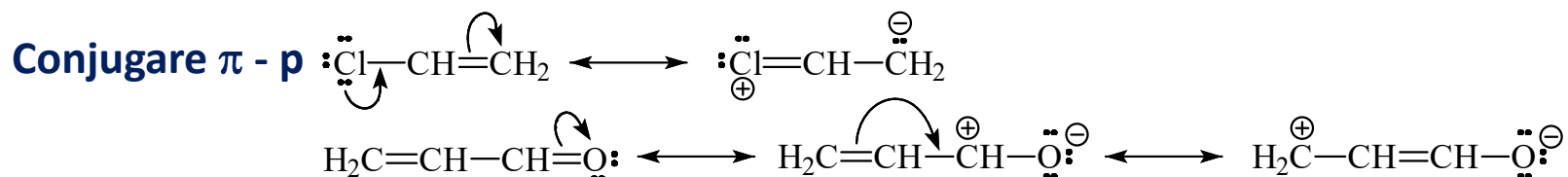
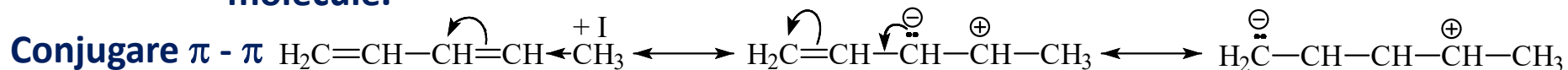
-M: Sisteme cu duble legaturi și sisteme aromatice $-\overset{\oplus}{C}-$, 

Atomi cu orbitali vacanți $-\overset{\oplus}{B}H_2$, $\overset{\oplus}{C}-$, $-\overset{\oplus}{P}H_2$, $-\overset{\oplus}{Si}H_3$, $-\overset{\oplus}{Si}R_3$, $-\overset{\oplus}{Al}R_3$, $-\overset{\oplus}{Mg}R$

În cazul sistemelor cu double legături sau aromatice, natura efectului depinde și de gruparea care se leagă de sistem

Sarcina parțial pozitivă indică o densitate scăzută de electroni (deficit de e^-) la atomul de carbon sau heteroatomul grupei ce prezintă efect mezomer atrăgător de electroni.

Conjugarea - Întrepătrunderea mai multor orbitali p atomici paraleli la nivelul întregii molecule.

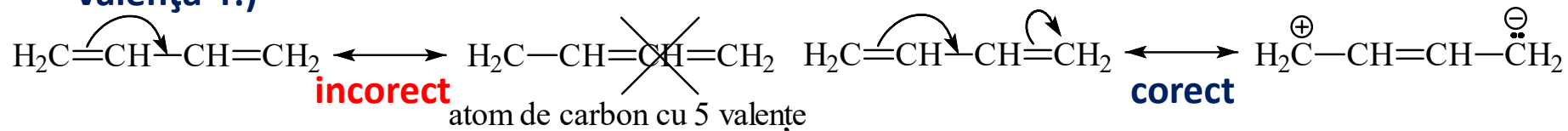


Reprezentarea efectelor electronice mezomere se face cu ajutorul structurilor limită.

Structurile limită reprezintă structuri electronice ale moleculelor cu sarcini electrice despărțite: negative (perechea de electroni este localizată la un atom) și pozitive (deficit de electroni determinat de prezența unui orbital vacant)

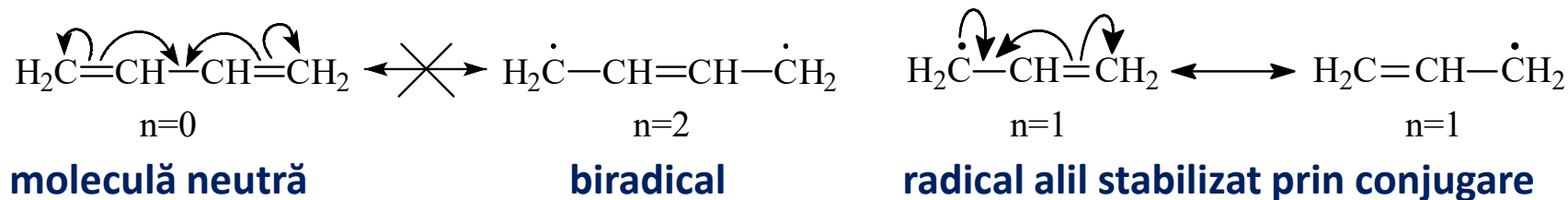
Reguli pentru reprezentarea structurilor limită:

1. Elementele din perioada a doua pot realiza maxim patru covalențe (at. de carbon are valența 4!)

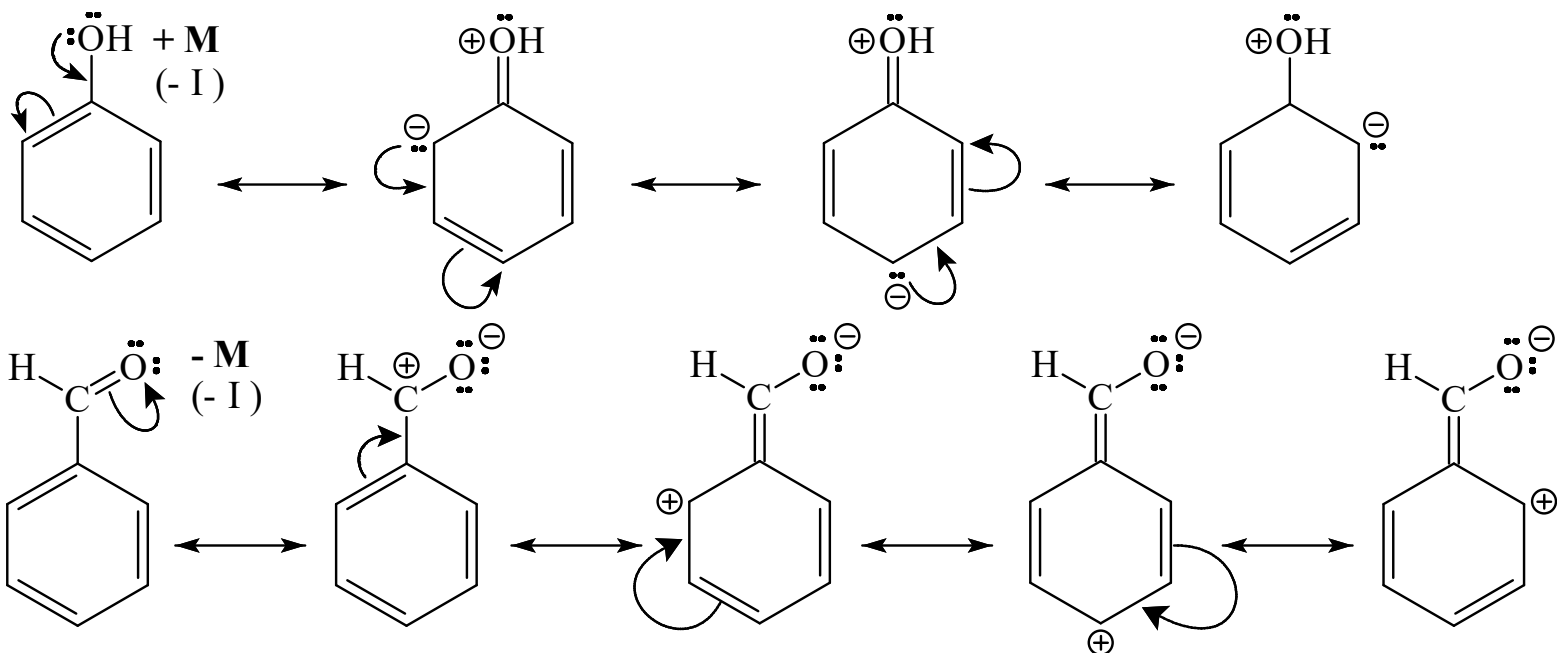


2. Deplasările de electroni reprezintă deplasări de sarcini negative.

3. Numărul de electroni neîmperechiați, n , trebuie să fie același.



Exemple de scriere a structurilor limită



Concluzie:

Efectul inductiv se referă la **electronegativitatea atomilor care participă la formarea legăturii** și este: atrăgător de electroni (-I) pentru atomii mai electronegativi decât carbonul și respingător de electroni (+I) pentru atomii mai puțin electronegativi (sau mai electropozitivi) decât carbonul.

Efectul electromer sau **mezomer** se corelează cu **gradul de ocupare al orbitalilor atomilor** și este: atrăgător de electroni (-M) pentru atomii care prezintă un orbital vacant și respingător de electroni (+M) pentru atomii care au electroni neparticipanți.

Acțiunea efectelor inductive și electromere asupra reactivității moleculelor trebuie privite în ansamblu: de exemplu grupele -OH, -Cl, -NH₂ prezintă efecte -I și +M, grupele -CHO, -COOH, -NO₂, -NO prezintă efecte -I și -M, iar grupa BH₂ prezintă efect +I și -M.

Definiții

Substratul = compusul organic care suferă transformarea, în general molecula care e “mai mare” (dar nu obligatoriu)

(engl. “substrate” or “reactant”)

Reactantul (*reactivul*) – compusul organic (sau nu), care poate fi comun mai multor reacții și care “provoacă” reacția

(engl. “reagent” – **a NU se folosi in limba română varianta “reagent”**)

Centri de reacție (aparțin substratului și/sau reactantului și sunt localizați la un atom sau o grupă de atomi)

Neutri:

Electrofili (deficit de electroni – orbital vacanți): BH_3 , CO_2 , HCOOH , SO_3

Nucleofili (exces de electroni – electroni neparticipanți): $:\text{NH}_3$, R-NH_2

Radicali (electroni neîmperecheați) $\text{Cl}\cdot$

Ionici:

Cationi (au sarcină pozitivă) CH_3^+ , Cl^+

Anioni (au sarcină negativă): R-O^- , Cl^-

Natura și proprietățile intermediarilor formați în reacțiile organice

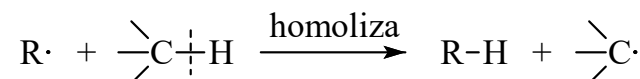
Intermediari apar doar în cazul reacțiilor al căror mecanism decurge în două etape. În funcție de modul de rupere al legăturilor, intermediarii formați pot avea caracter radicalic, ionic (cationic sau anionic) sau mixt (carbenele).

Datorită faptului că în mediul înconjurător un număr foarte mare de reacții decurg sub acțiunea luminii solare (reacții homolitice), intermediarii formați sunt radicalici sau radicali liberi.

Intermediarii radicalici sau **radicalii liberi** sunt molecule care prezintă un e^- neîmperecheat la un atom de carbon sau un alt heteroatom. În cazul atomului de carbon, acesta va adopta o hibridizare sp^2 , mai favorizată energetic decât o hibridizare sp^3 , în care electronul neîmperechiat este localizat pe orbitalul p nehibridizat.

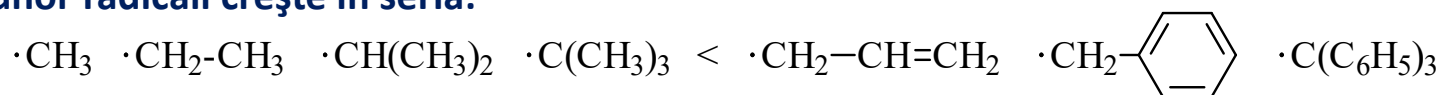
Scindarea homolitică a unei legături C – C sau C – H poate fi realizată: $\text{>C-H} \xrightarrow{\text{homoliza}} \text{>C}\cdot + \cdot\text{H}$

- termic, prin încălzire la temperaturi de 300-600°C;
- fotochimic ($h\nu$) prin iradiere cu o radiație electromagnetică în domeniu UV-VIZ la 200-600 nm;
- în prezența unui inițiator care prezintă un caracter radicalic.



Stabilitatea radicalilor depinde de natura atomului de carbon la care acesta prezintă caracterul radicalic. Grupele alchil ce determină efecte respingătoare de electroni (+I) vor determina o creștere a stabilității radicalilor. De asemenea stabilitatea acestora va crește semnificativ prin efectul de conjugare.

Stabilitatea unor radicali crește în seria:

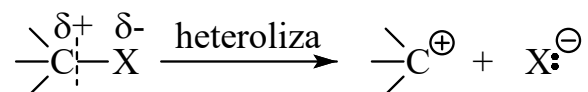


De ex., radicalul trifenilmetil sau tritil ($\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) este un radical liber stabil cu viață lungă.

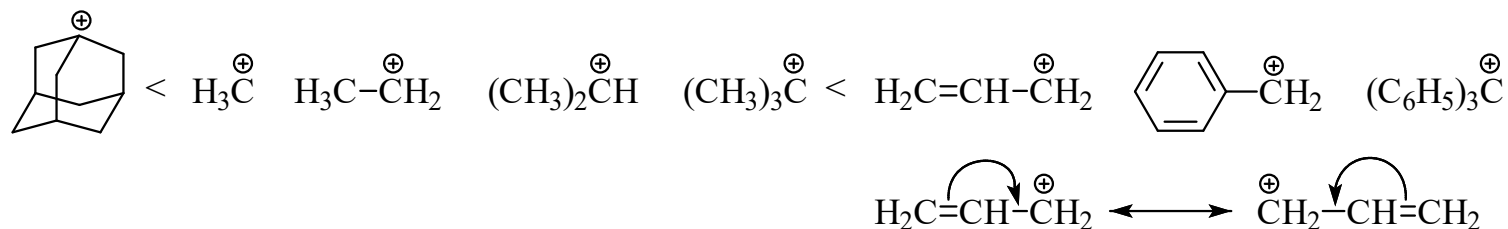
(efectul delocalizării electronilor)

Intermediarii ionici sunt specii moleculare cu caracter de ioni pozitivi sau negativi formați în urma unor scindări heterolitice a unei legături dintre un atom de C și un alt heteroatom.

Carbocationii sunt molecule organice care prezintă un orbital vacant la un atom de carbon și au caracter de ion pozitiv. Carbocationii se formează prin scindarea heterolitică a unor legături polare carbon – heteroatom, în care heteroatomul prezintă un caracter mai electronegativ decât atomul de carbon.

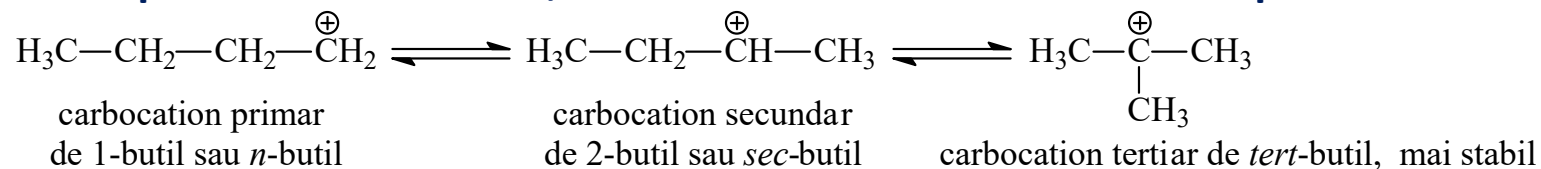


Atomul de carbon la care este localizată sarcina pozitivă va adopta o hibridizare sp^2 , mai favorizată energetic decât o hibridizare sp^3 , în care orbitalul vacant este un orbital de tip p , nehibridizat. Stabilitatea carbocationilor depinde de natura atomului de carbon (de regulă hibridizat sp^2) ce prezintă orbitalul vacant. Grupele alchil ce determină efecte respingătoare de electroni (+I) vor determina o creștere a stabilității carbocationilor prin micșorarea deficitului de sarcină la atomul de carbon ce conține orbitalul vacant sau sarcina pozitivă. De asemenea stabilitatea acestora va crește semnificativ prin efectul de conjugare. Stabilitatea carbocationilor crește în seria:



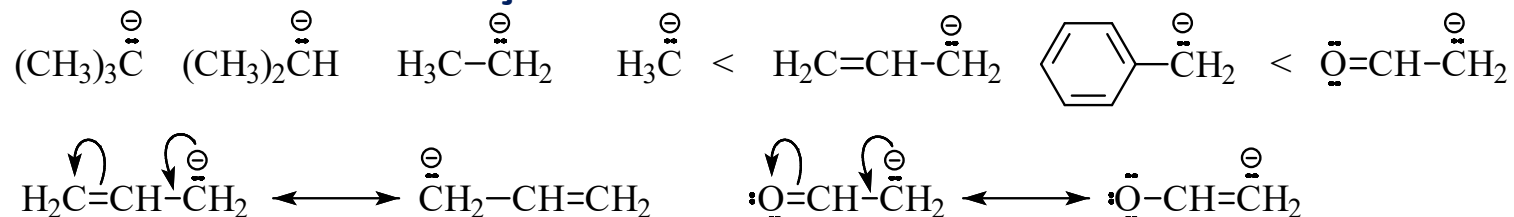
Dacă atomul de carbon care are orbitalul vacant nu poate adopta o hibridizare sp^2 (cu o geometrie plan – trigonală) datorită unei configurații rigide determinate de o structură ciclică ce impune o hibridizare sp^3 (cu o geometrie tetraedrică), atunci stabilitatea unui astfel de carbocation va fi mai mică chiar și decât a unui carbocation de metil, deși orbitalul vacant este localizat la un atom de carbon terțiar.

Carbocationii suferă **reacții de transpoziții anionotrope**. Acestea sunt reacții de echilibru între diferitele specii de carbocationi, carbocationul cel mai stabil având ponderea cea mai ridicată.

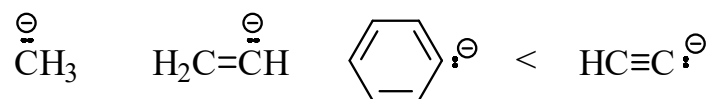


Carboanionii sau **carbanionii** sunt molecule organice care conțin o pereche de electroni neîmperechiați la un atom de carbon localizați într-un orbital hibridizat sp^3 , sp^2 sau pe un orbital p nehibridizat. Stabilitatea carboanionilor depinde de natura atomului de carbon la care este localizată perechea de electroni neîmperechiați. Grupele alchil, care determină efecte respingătoare de electroni (+I), vor determina o micșorare a stabilității carboanionilor, iar grupele cu efecte electronice atrăgătoare de electroni, inductive (-I) și/sau mezomere (-M) vor mări stabilitatea carboanionilor. De asemenea, ca și în cazul carbocationilor și radicalilor liberi, stabilitatea carboanionilor va crește semnificativ prin efectul de conjugare. Este de remarcat stabilitatea deosebită a carboanionilor conjugați cu sisteme nesaturate cu duble legături polare (cu efecte electronice -M și -I).

Stabilitatea carboanionilor crește în seria:



În funcție de hibridizarea atomului de carbon, stabilitatea carboanionilor crește în seria:



Carboanionii nu dau reacții de transpoziție similare carbocationilor.

Clasificarea sistematică a compușilor organici

Ca ramură a chimiei, **chimia organică** (definită în 1889 de Schorlemmer 1834-1892) este știința care se ocupă cu **studiul hidrocarburilor și ale derivaților acestora**.

Hidrocarburile - compuși ai carbonului cu hidrogenul, iar scheletul hidrocarbonat reprezintă elementul structural comun tuturor combinațiilor organice.

Funcție chimică → Grupă funcțională

➤ Prin **funcție chimică** se înțelege un **ansamblu de proprietăți caracteristice** pentru o anumită categorie de compuși, care conțin anumite elemente de structură bine definite. **Elementul de structură** care determină apariția funcției chimice poartă numele de **grupă funcțională**.

Grupă funcțională → Funcție chimică

➤ Prin **grupă funcțională** se înțelege o anumită grupă de atomi care determină, prin ansamblul lor, proprietățile chimice a unei clase de compuși organici. Ansamblul de proprietăți conferite de o grupă funcțională reprezintă o **funcțiune chimică**.

Compușii organici se clasifică după funcția chimică și după grupele funcționale prezente în aceasta. După **constituția lor grupele funcționale** se pot clasifica în:

- A) **Grupe funcționale omogene** - conțin doar atomi de carbon și hidrogen;
determină **funcția organică de hidrocarbură** și poate fi clasificată în:
- A1) **hidrocarburi saturate** (funcția de bază de hidrocarbură) - conțin legături simple C-C
- aciclice: alcani
- ciclice: cicloalcani
- A2) **hidrocarburi nesaturate** - conțin legături duble C=C: **alchene, poliene**
și triple legături C≡C: **alchine, poliine**
- A3 **hidrocarburi aromatice**, care prezintă conjugare aromatică: **arene**

B) **Grupe funcționale heterogene** - conțin și alte elemente: O, Hal, N, S, P, Metale, etc.

Acestea se notează cu R-X, unde R - radicalul hidrocarbonat și X - grupa funcțională.

- se clasifică după valența grupei funcționale.

Valența unei grupe funcționale - nr. de atomi de hidrogen de la același atom de carbon pe care îl poate înlocui grupa funcțională.

Conform acestei clasificări grupele funcționale se împart în:

B1) **Grupe funcționale monovalente** (R-X) - se definesc ca acele grupe funcționale care se leagă de radicalul hidrocarbonat prin intermediul unui heteroatom printr-o legătură simplă substituind de la acesta un singur atom de hidrogen.

Clasificarea sistematică a acestor grupe funcționale se face după grupele în care se află heteroatomii ce realizează legătura cu atomul de carbon al radicalului hidrocarbonat.

- grupa a VII-a: Hal R-F, R-Cl, R-Br, R-I derivați halogenați;

- grupa a VI-a: O R-OH derivați hidroxilici: alcooli R = Alch (alchil sau alifatic)
fenoli R = Ar (aril sau aromatic)

R-SH derivați tiolici: tioalcooli R = Alch (alchil sau alifatic)
tiofenoli R = Ar (aril sau aromatic)

R-SO₃H acizi sulfonici $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

R-S(O)-R sulfoxizi $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{R} \end{array}$

R-S(O₂)-R sulfone $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

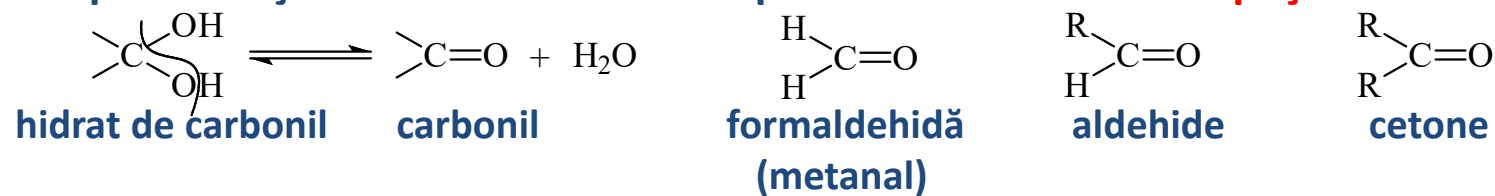
Conform denumirilor
vechi

S

- grupa a V-a: **N** $R-NH_2$, R_2NH , R_3N **amine**, $R_4N^+ A^-$ **săruri cuaternare de amoniu**
 $R-NH-OH$ **hidroxilamine**
 $R-NH-NH_2$ **hidrazine**
 $R-N=O$ **nitrozoderivați**
 $R-NO_2$ **nitroderivați**
 $R-N \equiv N^+] X^-$ **diazoderivați - aromatici** $C_6H_5-N \equiv N^+] X^-$ **săruri de diazoniu**
- **alifatici** $^-CH_2-N \equiv N^+$ **diazometan**
- $R-N=N-R$ **azoderivați**
- P** $R-PH_2$, R_2PH , R_3P **fosfine**
- $R \begin{array}{l} \diagdown \\ P-OH \\ \diagup \end{array} R$ **acizi fosfinoși**, $R-P \begin{array}{l} OH \\ \diagdown \\ OH \end{array}$ **acizi fosfonoși**
- $R_3P=O$ **fosfinoxizi**, $R \begin{array}{l} \diagdown \\ P=O \\ \diagup \\ OH \end{array}$ **acizi fosfinici**, $R \begin{array}{l} \diagdown \\ P-OH \\ \diagup \\ O \end{array}$ **acizi fosfonici**
- grupa a IV-a: **Si** $R-SiH_3$, R_2SiH_2 , R_3SiH , R_4Si , $R_3Si-SiR_3$ **silani**
- $R_3Si-O-SiR_3$ **siloxani** $R-\begin{array}{c} | \\ Si-O- \\ | \end{array}$
- $R_3Si-NH-SiR_3$ **silazani** $R-\begin{array}{c} | \\ Si-N < \\ | \end{array}$
- grupa a III-a: **B** $R-BH_2$, R_2BH , R_3B **borani**
 $R-B(OH)_2$ **acizi boronici**
- **compuși organometalici (ai metalelor grupelor principale și tranziționale)**
 RLi , R_2Be , R_3Al , R_2AlH , R_2Mg , R_2Cd , R_2Hg , **compuși ai Pt, Fe, Zn, Ti etc.**
 $R-MgX$ (**compuși organometalici sau reactivi Grignard**)

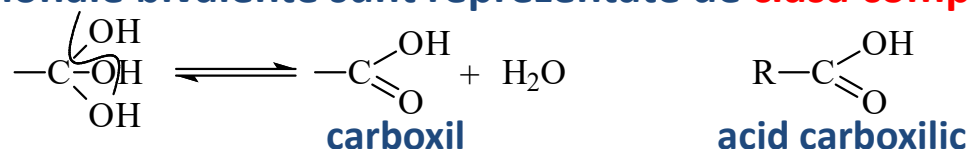
B2) Grupe funcționale bivalente - se definesc ca acele grupe funcționale ce se obțin prin înlocuirea a doi at. de H de la același at. de C al radicalului hidrocarbonat cu doi at. de O (sub formă de grupe OH), precum și acelea ce rezultă prin eliminarea unei molecule simple (de apă) dintr-o astfel de grupă funcțională.

Grupele funcționale bivalente sunt reprezentate de **clasa compușilor carbonilici**.



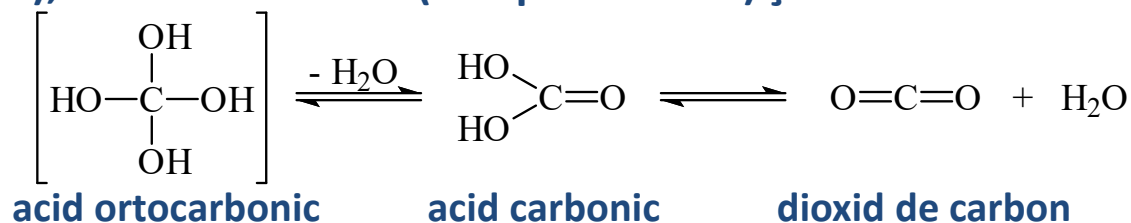
B3) Grupe funcționale trivalente - se definesc ca acele grupe funcționale ce se obțin prin înlocuirea a trei at. de H de la același at. de C al radicalului hidrocarbonat cu trei at. de O, precum și acelea ce rezultă prin eliminarea unei molecule de apă din aceasta.

Grupele funcționale bivalente sunt reprezentate de **clasa compușilor carboxilici**.



B4) Grupe funcționale tetravalente - se definesc ca acele grupe funcționale ce se obțin prin înlocuirea a patru at. de H de la același at. de C al radicalului hidrocarbonat cu patru at. de O, precum și acelea ce rezultă prin eliminarea uneia sau a două molecule de apă din aceasta.

Grupele funcționale tetravalente sunt reprezentate de **clasa acidului ortocarbonic** (compus ipotetic), **acidului carbonic** (compus instabil) și **dioxidului de carbon**.



În funcție de natura grupelor funcționale în molecula compusului organic, **funcțiile organice se clasifică** în:

1. **Funcția de hidrocarbură** - definește acei compuși care **conțin doar at. de C și H**;
2. **Funcția simplă** - definește acei compuși care **conțin una sau mai multe grupe funcționale monovalente identice**, fără ca ele să fie legate de același atom de carbon;
3. **Funcția compusă** - definește acei compuși care **conțin una sau mai multe grupe funcționale polivalente (bi-, tri-, tetravalente) identice** în moleculă;
4. **Funcția mixtă** - definește acei compuși care **au mai multe grupe funcționale diferite** în moleculă;
5. **Derivat funcțional** al unui compus organic – definește acel compus care se obține prin eliminare de apă între o grupă funcțională și o altă moleculă organică sau anorganică, și care prin hidroliză reformează compușii inițiali.

