

info:

prezentul curs de chimie organică are la bază volumele 1 și 2 din seria de 5 volume „Chimie Organică”, autori R. Bacaloglu, C. Csunderlik, (Lito UPT, 1980) și notele de curs C. Csunderlik, M. Medeleanu (2009-2012)

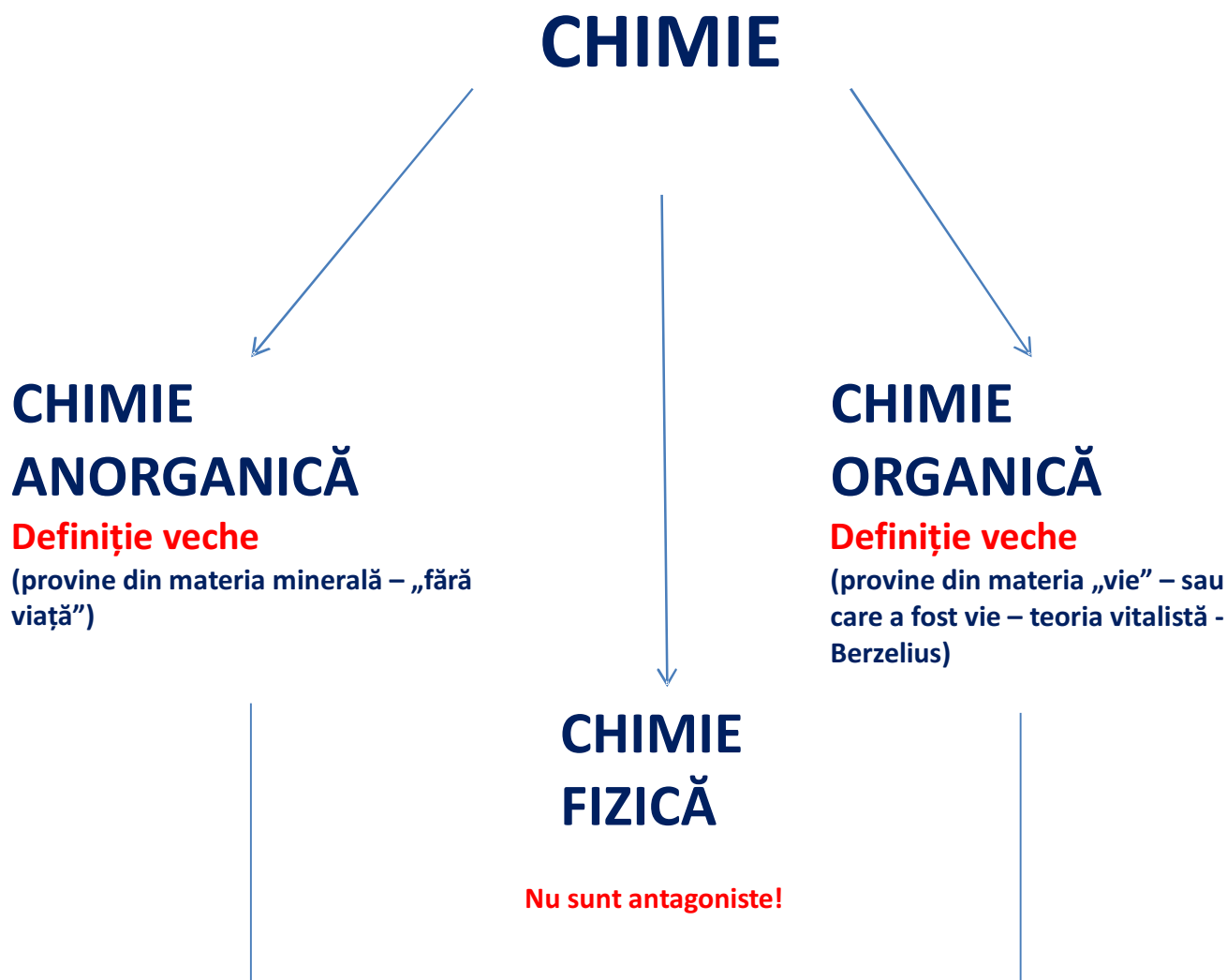
Bibliografie generală

- 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. Zecsim, **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/>

Introducere în chimia organică



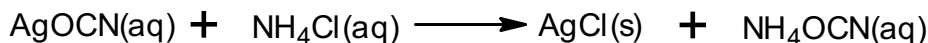
În realitate separația „Chimie Organică” \leftrightarrow „Chimie Anorganică” este mai mult didactică, deoarece principiile și legile care stau la baza lor sunt aceleași (a se vedea Chimia Generală – anul I). Ca o particularitate se remarcă faptul că substanțele organice sunt formate dintr-un număr restrâns de elemente (C, H, O, N, S, P, +) și se pot clasifica în serii care au proprietăți comune, structura de bază fiind catenele formate din legături de carbon. În realitate același lucru se poate face și cu substanțele tratate ca fiind anorganice (exista molecule formate din catene de S, Se, Te, N, etc.), clasificarea lor fiind făcută pe alte baze (în general luând în considerare elementul constituent de bază și proprietățile lui).

Activități umane legate de ceea ce acum se definește ca fiind domeniul chimiei organice sunt cunoscute de foarte multă vreme.

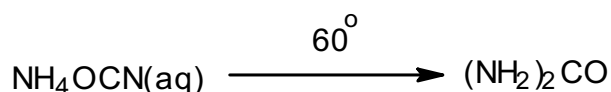
- arderea lemnului și a combustibililor fosili
- alimente – preparare, modificare
- compuși obținuți prin fermentație
- utilizarea unor extracte naturale ca și medicamente
- obținerea unor coloranți din plante sau animale

Un reper major în istoria chimiei este anul 1828 când un chimist german din Göttingen, Friedrich Wöhler (1800-1882) a reușit transformarea unui compus considerat anorganic, cianatul de amoniu în uree (compus considerat organic conform teoriei vitaliste a lui Berzelius).

Reacția dorită de Wöhler era:



Urma separarea prin filtrare și încălzirea soluției de cianat de amoniu la 60 de grade (evaporarea apei, dorită de cercetător). În realitate a avut loc o reacție chimică, compusul solid obținut a fiind o substanță deja cunoscută: ureea. Pe lângă transformarea realizată, Wöhler a mai observat că ureea și cianatul au aceeași compoziție (formula comună: $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$) dar proprietăți diferite. Astfel, pe lângă reacția propriu-zisă a fost semnalată și izomeria dintre cele două.



Structura compușilor organici

Apariția și descrierea izomeriei a necesitat o teorie pentru explicarea ei. Astfel a apărut teoria structurală care încerca să explice proprietățile substanțelor în strânsă legătură cu structura lor. Conceptul de „structură” este foarte cuprinzător și în general trebuie definite o serie de categorii structurale pentru a cuprinde proprietățile substanțelor. Astfel s-a constatat că determinarea structurii compușilor organici necesită parcurgerea a trei etape:

I Stabilirea compoziției compușilor organici constă în stabilirea și determinarea numărului și tipurilor atomilor constituenți în moleculă, și se realizează prin:

- cunoașterea elementelor sau speciilor atomice constituențe – prin analiză elementară calitativă
- cunoașterea conținutului procentual al elementelor – prin analiză elementară cantitativă
- cunoașterea formulei brute și formulei moleculare ce explică tipul și numărul elementelor din compusul organic.

Rezultatul este stabilirea în prima fază a *formulei brute* și apoi a *formulei moleculare*.

II Stabilirea constituției compușilor organici implică:

a) cunoașterea tipului, numărului și modului de legare a atomilor în moleculă

Aceasta se determină prin:

- metode chimice care constau în cunoașterea proprietăților chimice ale substanței respective și compararea cu proprietățile izomerilor deduși teoretic, proprietăți găsite în tabele, literatura de specialitate sau apreciate prin similitudine cu alte combinații din clase de compuși similari.

- metode fizico-chimice care utilizează studiul proprietăților electrice (constanta dielectrică, moment dipol, etc.), magnetice și spectroscopice. Dintre metodele spectroscopice sunt amintite: spectroscopia electronică (ultraviolet-vizibil, UV-VIZ), spectroscopia de vibrație rotație (infraroșu, IR și Raman), spectroscopia de rotație (microunde); la acestea se adaugă: spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN), spectrometria de rezonanță electronică de spin (RES – pentru compuși cu proprietăți paramagnetice (radicali liberi)) și spectrometria de masă (este în fapt o metodă fizico-chimică distructivă).
- b) stabilirea structurii electronice

In concluzie, prin constituția unui compus organic se înțelege modul de legare a atomilor în moleculă și tipul de legături dintre aceștia.

Constituția = Compoziție + Relație Chimică

III Cunoașterea configurației și conformației unui compus organic

Prin **configurația** unei molecule se înțelege **așezarea spațială a atomilor într-o moleculă în raport cu un centru sau o altă unitate de structură rigidă fără a ține seama de eventualele așezări (dispuneri) spațiale ce se pot obține prin torsiunea (rotirea) în jurul unor legături simple.**

Configurația = Constituție + Așezarea spațială

Prin **conformația** unei molecule se înțelege **așezarea spațială a atomilor care apare ca urmare a rotirii acestora sau a grupelor de atomi în jurul unor legături simple de tip σ .**

Prin parcurgerea celor trei etape se poate considera cunoscută structura unei substanțe organice (compus organic).

Realizarea practică a celor trei etape expuse mai sus:

I Compoziția unei substanțe organice

este stabilită prin parcurgerea a patru etape:

- analiza elementară cantitativă;
- analiza elementară calitativă;
- determinarea masei moleculare;
- determinarea formulei moleculare.

Aceste analize se efectuează în cazul compușilor organici chimic puri de unde necesitatea cunoașterii criteriilor de puritate

1.1. Criterii de puritate

Drept criterii de puritate pentru substanțe organice sunt utilizate:

- constante fizice: punct de topire p.t.(temperatura de topire la presiunea normală); punct de fierbere p.f.(temperatura de fierbere la presiune normală); densitate relativă d_4^{20} ; indice de refracție n_D^{20} (este de fapt o mărime moleculară)
- proprietăți fizico-chimice: constanta dielectrică, ϵ ; momentul dipol, μ ;
- proprietăți spectroscopice (spectre de IR, UV-Viz, etc.);
- proprietăți magnetice (spectre de RMN).

1.2. Metodele de purificare ale substanțelor organice au la bază proprietățile fizice ale acestora. Dintre metodele de purificare ale substanțelor organice sunt menționate :

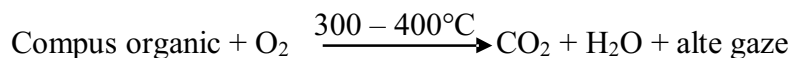
- recristalizarea;
- distilarea (simplă, fracționată, extractivă sau cu vapori de apă, în vid, moleculară);
- extracția;
- sublimarea;
- cromatografia preparativă

1.3. Analiza elementară calitativă și cantitativă a substanțelor organice

Analiza elementară calitativă și cantitativă are la bază mineralizarea substanței organice prin transformarea acesteia în compuși anorganici simpli, urmată de analiza acestora pe baza unor metode specifice utilizate în chimia anorganică. Pentru o substanță organică de puritate analitică, analiza elementară calitativă presupune trei etape succesive:

- a) Analiza preliminară are drept scop determinarea caracterului organic al substanței și a proprietăților sale fundamentale.

Natura organică a unei substanțe se determină prin ardere cu oxigen pur sau oxigen atmosferic. Cunoscându-se faptul că marea majoritate a compușilor organici ard, este urmărită comportarea compusului la încălzire, iar în cazul descompunerii acestuia se observă modul de topire sau volatilizare a acestuia, cu eventuale descompuneri (cu explozie uneori) în timpul topirii, etc.



Dacă arderea este incompletă, atunci rămâne în general carbon depus sub formă de negru de fum care se poate oxida cu azotat de potasiu:



În cadrul analizei preliminare sunt determinate constantele fizice și este efectuat un studiu al proprietăților fizice începând cu prezentarea fizică: aspect, culoare, miros; solubilitate; studiul cristalografic, etc.

- b) Analiza elementară calitativă are drept scop identificarea elementelor (atomii) constitutive ale substanței.
- c) Analiza elementară cantitativă are drept scop determinarea cantitativă prin conținutul procentual în fiecare element, adică în grame de element conținute în 100 g de substanță.

1.4. Interpretarea rezultatelor analizei elementare. Formule brute și formule moleculare

Rezultatul analizei elementare calitative este dat de formula procentuală: %C, %H, %N, %Hlg, %S, compoziția procentuală în hidrogen fiind afectată de cele mai mari erori de determinare.

Formula brută este o exprimare sau reprezentare grafică a compoziției substanței organice care indică atât natura atomilor (sau elementelor) constituenți cât și raportul dintre aceștia în întreaga masă a substanței organice.

Compoziție procentuală	Număr atomi gram în 100g substanță	Număr relativ de atomi gram	Formula brută
%C	$\frac{\%C}{A_C} = \frac{\%C}{12} = \text{nr.at.gram de C/100g subst.}$	$C = \frac{\text{nr.at.gr.C}}{\text{nr.at.gr.X}} = n_1$	$C_{n_1}H_{n_2}N_{n_3}O_{n_4}$
%H	$\frac{\%H}{A_H} = \frac{\%H}{1} = \text{nr.at.gram de H/100g subst.}$	$H = \frac{\text{nr.at.gr.H}}{\text{nr.at.gr.X}} = n_2$	
%N	$\frac{\%N}{A_N} = \frac{\%N}{14} = \text{nr.at.gram de N/100g subst.}$	$N = \frac{\text{nr.at.gr.N}}{\text{nr.at.gr.X}} = n_3$	
%O calculat prin diferență	$\frac{\%O}{A_O} = \frac{\%O}{16} = \text{nr.at.gram de O/100g subst.}$	$O = \frac{\text{nr.at.gr.O}}{\text{nr.at.gr.X}} = n_4$	

Unde X reprezintă specia de atomi care are cea mai mică valoare a numărului de atomi-gram/100 g de substanță.

Un exemplu pentru determinarea formulei moleculare pentru un compus organic, care în urma analizei elementare cantitative a prezentat următoarea compoziție: 65,0%C, 3,5%H și 9,6%N, este prezentat în tabelul următor:

Compoziție procentuală	Număr atomi gram în 100g substanță	Număr relativ de atomi gram	Formula brută
65,0 %C	$\frac{65,0}{12} = 5,4167 \text{ at.gram de C/100g subst.}$	$C = \frac{5,4167}{0,6857} = 8$	$C_8H_5N_1O_2$
3,5 %H	$\frac{3,5}{1} = 3,5000 \text{ at.gram de H/100g subst.}$	$H = \frac{3,5000}{0,6857} = 5$	
9,6 %N	$\frac{9,6}{14} = 0,6857 \text{ at.gram de N/100g subst.}$	$N = \frac{0,6857}{0,6857} = 1$	
21,9 %O calculat prin diferență	$\frac{21,9}{16} = 1,3688 \text{ at.gram de O/100g subst.}$	$O = \frac{1,3688}{0,6857} = 2$	

În cazul exemplului de mai sus X este N (azotul are 0,6857 at.gram la 100 g de substanță)

Determinarea masei sau greutății moleculare se poate realiza cel mai bine prin metoda spectrometriei de masă

Formula moleculară este o reprezentare grafică a compoziției unei substanțe organice care ne indică natura și numărul atomilor constituenți ai unei molecule. Este egală cu formula brută sau un multiplu întreg al formulei brute.

De exemplu cu formula brută: $(CH_2)_n$ și masa moleculară 84 se obține:

$$n = \frac{84}{12 + 2} = \frac{84}{14} = 6$$

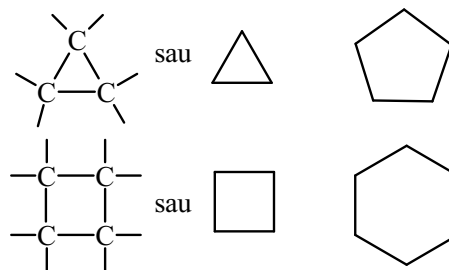
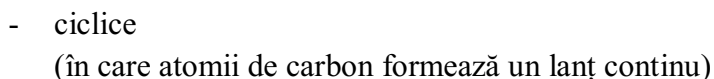
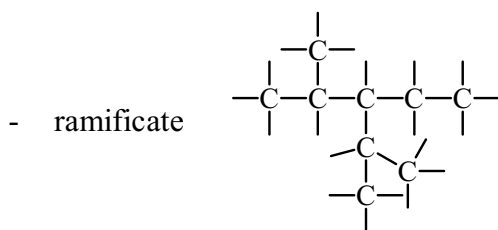
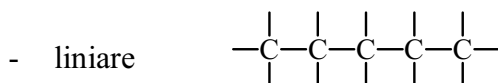
Prin urmare formula moleculară este C_6H_{12} . Mai departe avem nevoie de alte informații suplimentare pentru a putea determina cărei clase de compuși îi aparține substanța.

II Stabilirea constituției compușilor organici

Stabilirea constituției unei substanțe organice implică cunoașterea felului (tipului), numărului și modului de legare a atomilor în molecula acesteia.

Formula de constituție a unei substanțe organice poate fi determinată folosind ca bază de scriere a acesteia teoria structurii compușilor organici a lui Kekulé și postulatele de bază ale chimiei organice:

- 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);
- Valențele se completează reciproc, ceea ce înseamnă că în molecule neutre sau relativ stabile nu rămân atomi cu valențe libere
- Atomii de carbon se pot lega între ei formând catene:

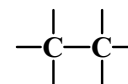


O clasificare a atomilor de carbon din catene, după ordinul atomilor, se poate face în funcție de numărul celorlalți atomi de carbon legați direct de aceștia. În acest sens se deosebesc:

- atomi de carbon de ordinul zero, notat cu C_0°
atomul de carbon nu este legat de nici un alt atom de carbon;

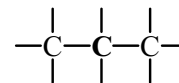


- atomi de carbon de ordinul I sau atom de carbon primar, notat cu $(C^I) C_1^\circ$

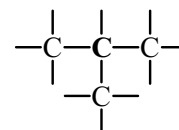


atomul de carbon este legat de un singur alt atom de carbon;

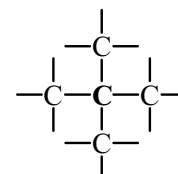
- atomi de carbon de ordinul II sau atom de carbon secundar, notat cu (C^{II}) C₂^o
atomul de carbon este legat de alți doi atomi de carbon;



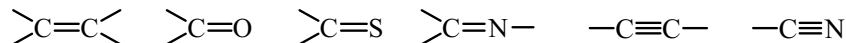
- atomi de carbon de ordinul III sau atom de carbon terțiar, notat cu (C^{III}) C₃^o
atomul de carbon este legat de alți trei atomi de carbon;



- atomi de carbon de ordinul IV sau atom de carbon cuaternar, notat cu (C^{IV}) C₄^o
atomul de carbon este legat de patru atomi de carbon;



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



Gradul (cifra) de nesaturare sau nesaturarea echivalentă reprezintă o valoare care ne indică numărul de perechi de atomi de hidrogen care lipsesc din molecula unui compus organic comparativ cu hidrocarbura saturată aciclică corespunzătoare cu același număr de atomi de carbon. Nesaturarea echivalentă se calculează cu formula:

$$N = \frac{2 + \sum_{i=2}^n n_i (v_i - 2)}{2}$$

unde n_i – reprezintă numărul de atomi din specia i care au valența v_i

Un compus organic care prezintă doar legături simple și catenă aciclică, are cifra de nesaturare $N=0$.

Un compus organic care are cifra de nesaturare $N=1$ (adică îi lipsește o pereche de atomi de hidrogen, astfel încât este necesară formarea unei legături suplimentare), prezintă în structură fie o dublă legătură, fie un ciclu; iar un compus organic care are cifra de nesaturare $N=2$, prezintă în structură o legătură triplă sau două duble legături sau o dublă legătură și un ciclu sau două cicluri. Cu creșterea valorii nesaturării echivalente, numărul elementelor structurale se diversifică foarte mult.

Izomerie

Pentru o formulă moleculară dată există un număr de mai mulți compuși chimici cu proprietăți considerabil diferite. Aceste substanțe au fost denumite **izomeri de constituție** (sau de structură conform unei formulări mai vechi). Numărul izomerilor crește foarte mult cu creșterea numărului atomilor de carbon. Astfel în seria alcanilor pentru CH₄, C₂H₆ și C₃H₈ există doar un singur izomer de constituție, pentru C₅H₁₂ – 3 izomeri, pentru C₈H₁₈ – 18 izomeri, iar pentru C₂₀H₄₂ – 366.319 izomeri de constituție.

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;
- 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.

În prezent se folosesc metodele fizico-chimice (spectroscopie de IR, UV-VIZ, spectrometrie de masă, spectrometrie de RMN, difracție de raze X, etc.); iar metodele chimice sunt aplicate doar parțial pentru determinarea formulei de constituție a unui compus organic.

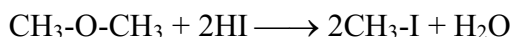
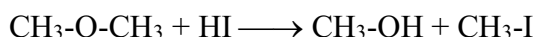
Exemplul 1. Pentru compusul cu formula moleculară C_2H_6O se cunosc următoarele date experimentale:

- reacționează cu sodiul metalic cu degajarea unui gaz. Reacționează și cu acidul iodhidric;
- este miscibil cu apa în orice proporție, iar soluția obținută este neutră;
- are $p_f=78,5^\circ C$

Se calculează cifra de nesaturare: $N = \frac{2 + 2(4 - 2) + 6(1 - 2) + 1(2 - 2)}{2} \Rightarrow N = 0$

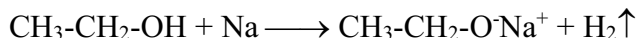
Pentru compusul saturat aciclic, cu formula moleculară C_2H_6O , se pot scrie două formule de constituție:

- CH_3-O-CH_3 corespunzătoare dimetileterului și CH_3-CH_2-OH corespunzătoare alcoolului etilic
- Eterul etilic reacționează cu acidul iodhidric,



dar nu reacționează cu sodiul metalic. Eterul etilic este un gaz cu $p_f = -24,8^\circ C$ și prezintă o solubilitate scăzută în apă.

- Pentru datele experimentale disponibile pledează structura etanolului, care reacționează atât cu sodiul metalic, cu degajare de hidrogen,



cât și cu acidul iodhidric, cu formarea iodurii de etil insolubilă în apă:



De asemenea este solubil în apă în orice proporție și este un lichid distilabil la presiune normală având $p_f=78,5^\circ C$.

FOR EVALUATION ONLY

Stabilirea structurii electronice a compușilor organici

Legături chimice în chimia organică

Proprietățile fizice și chimice ale elementelor (atomilor) sunt determinate de electronii de valență, electronii de pe ultimul strat (cel exterior), numărul acestuia fiind identic cu perioada în care se află elementul respectiv. Elementele din partea stângă a tabelului periodic sunt electropozitive și prezintă un caracter metalic. Acestea au câțiva (1-4 e⁻) electroni în plus față de stratul complet reprezentat prin configurația electronică a gazului rar precedent, și au tendința de a ceda acești electroni, ceea ce le conferă caracterul electropozitiv. Elementele poziționate în partea dreaptă a tabelului periodic au un deficit de electroni față de configurația electronică a gazului rar următor și au tendința de a accepta electroni pentru a-și completa octetul (realizarea configurației electronice a gazului rar următor). Aceste elemente sunt electronegative și prezintă un caracter nemetalic.

Legăturile chimice se realizează prin tendința de completare a configurației electronice a unui gaz rar și depind de natura atomilor care interacționează. În funcție de modul de realizare a acestor legături se poate face următoarea clasificare:

1. Prin transfer de electroni între atomi cu electronegativități diferite se formează **legătura ionică**. Dacă legătura se formează prin transferul a doi electroni de la un atom ce prezintă o pereche de electroni neparticipanți la un atom ce prezintă un orbital vacant, aceasta se numește **legătură semi ionică** sau **coordinativă**.
2. Prin punere în comun de electroni între atomi cu electronegativități egale sau apropiate, și care prezintă un număr mare de electroni de valență se formează **legătura covalentă**, iar prin punere 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**.

Legătura ionică se realizează prin transfer de electroni și se formează atunci când bilanțul energetic al proceselor de cedare și acceptare a electronilor este favorabil. Se creează astfel o electrovalență sau o relație ionică, particulele ioni, cationi (ioni pozitivi) și anioni (ioni negativi) sunt atrase prin forțe electrostatice.

Un exemplu de legătură ionică este formarea fluorurii de sodiu: $\text{Na} \cdot + \cdot \ddot{\text{F}}: \longrightarrow \text{Na}^{\oplus} + :\ddot{\text{F}}:^{\ominus}$

Legătura ionică conferă următoarele proprietăți substanțelor care o conțin: puncte de topire și de fierbere ridicate și o solubilitate bună în solvenți polari (apă, alcooli).

Legătura covalentă se realizează prin punerea în comun a doi electroni, câte unul de la fiecare specie de atomi care participă la realizarea legăturii.

Un exemplu de legătură covalentă este formarea moleculelor de hidrogen și de clor:

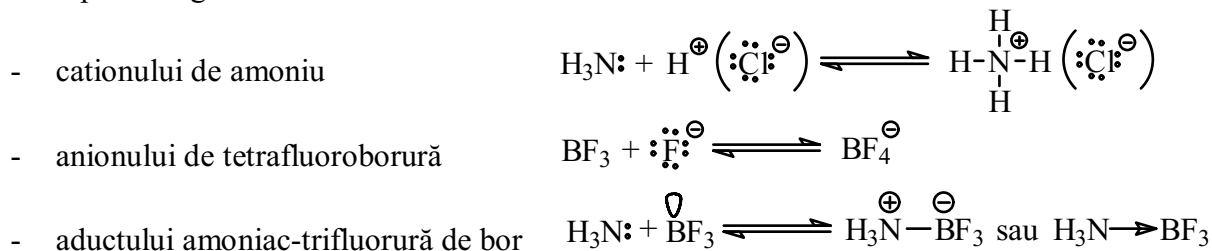


configurație de dublet (He) configurație de octet (Ne)

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

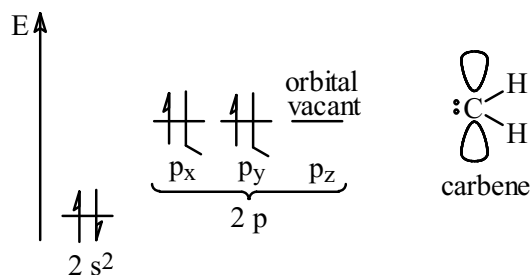
Legătura coordinativă (sau semi ionică) se realizează prin transferul a doi electroni de la un atom ce prezintă o pereche de electroni neparticipanți la un atom ce prezintă un orbital vacant.


Un exemplu de legătură coordinativă este formarea:



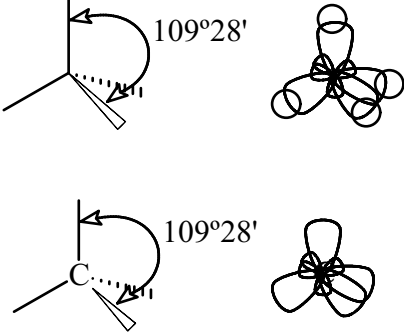
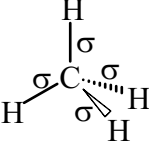
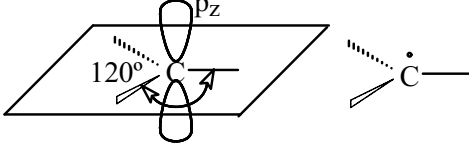
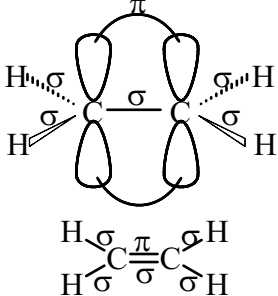
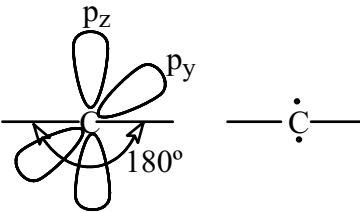
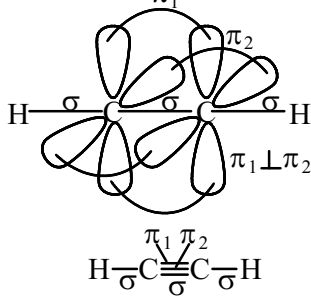
Tipuri de legături covalente la atomul de carbon

Atomul de carbon are numărul atomic $Z = 6$ și următoarea structură electronică: $1s^2 2s^2 2p^6$. Ocuparea ultimului strat (stratului de valență) cu electroni este redată prin diagrama energetică de mai jos.



Această configurație este regăsită doar în carbene, **compuși organici foarte reactivi** care apar ca intermediari în reacțiile chimice organice, compuși în care atomul de carbon este dicoordinat, și nu explică tetracovalența atomului de carbon în compușii organici. Tetracovalența atomului de carbon poate fi explicată prin fenomenul de hibridizare a orbitalilor. Prin hibridizare se înțelege combinarea liniară a orbitalilor atomici cu formarea unor noi orbitali hibridi în care norii electronici devin mai excentrici (având tot o conformație bilobată ) pentru a asigura o întrepătrundere mai bună la formarea legăturilor covalente, iar repartiția orbitalilor este mai simetrică, astfel ca forțele de respingere între atomii nelegați ai moleculelor devin mai puțin importante. Prin hibridizare configurația electronică a atomului de carbon devine: $2s^2 2p_x^1 p_y^1 p_z^1 \xrightarrow{\text{promovare}} 2s^1 2p_x^1 p_y^1 p_z^1$ (corect ar fi $(sp^3)^1$ pentru fiecare din orbitalii descriși anterior, unde sp^3 reprezintă tipul de combinare a orbitalilor)

În tabelul următor sunt prezentate tipurile de hibridizări ale atomului de carbon, configurația acestuia și exemple de compuși cu atomi de carbon hibridi.

Nr. de orbitali care participă la hibridizare	Tipul de hibridizare	Configurația	Exemplificare
patru orbitali ($s^1 + p_x^1 + p_y^1 + p_z^1$)	$(sp^3)^4$ 4 orbitali hibrizi	 <p style="text-align: center;">tetraedrică</p>	
trei orbitali ($s^1 + p_x^1 + p_y^1$)	$(sp^2)^3 p_z$ trei orbitali hibrizi și un orbital p_z nehibridizat	 <p style="text-align: center;">plană trigonală</p>	
doi orbitali ($s^1 + p_x^1$)	$(sp)^2 p_y p_z$ doi orbitali hibrizi și doi orbitali $p_y p_z$ nehibridizați	 <p style="text-align: center;">liniară</p>	

La atomul de carbon se disting două tipuri de legături covalente:

1. 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;

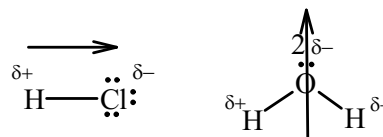
- lungime (exprimată în Å; 1 Å = 10⁻¹⁰ m);
 - simetrie cilindrică;
 - liberă rotație;
 - unghiul dintre orbitalii hibridi este egal cu unghiul dintre legăturile chimice.
2. Legătura π, formată prin întrepătrunderea paralelă a orbitalilor atomici de tip *p* nehibridizați la cei doi atomi de carbon. În 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. Legătura π se caracterizează prin:
- energie de legătură (depinde de energia legăturii σ existentă deja între cei doi atomi);
 - 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 (electromere)

Polaritatea legăturilor covalente σ depinde de electronegativitatea celor doi atomi care participă la formarea legăturii. Dacă cei doi atomi au electronegativități egale sau apropiate, legătura covalentă σ este nepolară sau cu polaritate scăzută, iar dacă cei doi atomi au electronegativități diferite, legătura covalentă σ este polară.

Exemple de legături covalente nepolare: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ $\text{Cl}-\text{Cl}$ $\text{Br}-\text{Br}$

Exemple de legături covalente polare (cu momentul dipolar trasat):

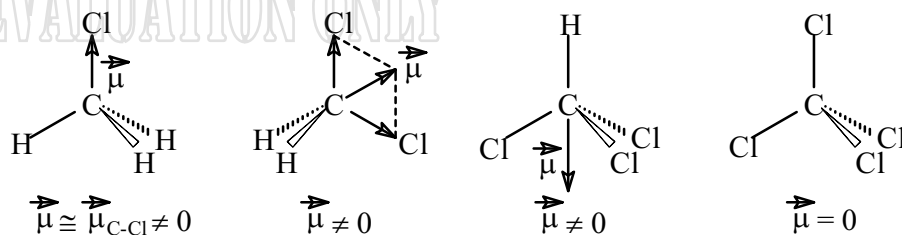


În cazul legăturilor covalente polare, perechea de electroni a legăturii nu mai este dispusă simetric între cei doi atomi, ea fiind atrasă spre atomul mai electronegativ. Astfel, se poate considera că atomul mai electronegativ care primește o sarcină parțial negativă, iar celălalt atom mai electropozitiv dobândește o sarcină parțială pozitivă. Modificarea densității de electroni este notată cu δ⁺ (la atomul electropozitiv) și δ⁻ (la atomul electronegativ).

O legătură covalentă polară se caracterizează prin moment dipolar diferit de zero. Aceasta este o mărime vectorială ce se caracterizează prin direcție (de-a lungul legăturii), sens (spre atomul mai electropozitiv) 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 D = 10⁻¹⁰ u.e.s. · 10⁻⁸ cm = 10⁻¹⁸ u.e.s. · cm, unde 10⁻¹⁰ u.e.s. reprezintă ordinul de mărime al sarcinii electrice pentru electron/proton, iar 10⁻⁸ cm este ordinul de mărime al distanțelor interatomice. 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.

FOR EVALUATION ONLY



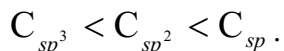
Pentru atomi de electronegativități diferite, sub influența unor câmpuri electrice exterioare, legătura σ poate fi polarizată până la scindarea ei ionică, însă polarizabilitatea ei este relativ mică comparativ cu legătura π .

Polarizarea legăturilor atomului de carbon are o importanță deosebită în chimia organică. În 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.

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

Legăturile atomului de carbon cu toate elementele mai electronegative situate în grupe mai mari decât acesta și în perioade mici (încadrate în chenar cu linie continuă) sunt polarizate în favoarea acestor elemente ($\overset{\delta^+}{C}-\overset{\delta^-}{X}$, unde $X = F, Cl, Br, I, O, N, S, P$), iar elementele cu electronegativitate apropiată (ușor mai mare sau mai mică) de cea a carbonului pot forma legături polarizate în ambele sensuri (încadrate în chenar cu linie punctată) în funcție de contextul moleculelor formate. Legăturile atomului de carbon cu toate celelalte elementele din grupele principale ($\overset{\delta^-}{C}-\overset{\delta^+}{Y}$, unde $Y = \text{metale}, B, Si$) și elementele din grupele tranziționale mai electropozitive vor fi polarizate în favoarea atomului de carbon, însă astfel de legături apar mai rar în compușii organici și sunt mai puțin stabile. Legăturile carbonului cu hidrogenul pot fi considerate practic nepolare, valoarea momentului dipol fiind de 0,4D. Valorile electronegativității elementelor prezentate în tabel corespund unor molecule neutre. Prezența unor sarcini negative sau pozitive va scădea, respectiv va crește electronegativitatea atomului respectiv, iar prezența în moleculă a unor atomi care au sarcini parțiale va determina efecte similare, însă proporționale cu mărimea sarcinii.

Modificarea hibridizării atomului de carbon (sau a altor heteroatomi) conduce la modificarea electronegativității acestuia. Cunoscând că energia electronilor situați pe orbitalii de valență de tip s , mai apropiați de nucleu, este mai mică decât energia electronilor situați pe orbitalii de valență de tip p , este evident că o creștere a proporției de electroni s va conduce la creșterea electronegativității. Astfel, atomii de carbon hibridizați sp (care conțin 50% orbitali de tip s și 50% orbitali de tip p) vor fi mai electronegativi decât cei hibridizați sp^2 (33,33% orbitali de tip s și 66,67% orbitali de tip p) și aceștia, la rândul lor, mai electronegativi decât atomii de carbon hibridizați sp^3 (25% orbitali de tip s și 75% orbitali de tip p). Electronegativitatea atomilor de carbon, deci și afinitatea pentru electroni și implicit efectul inductiv atrăgător de electroni (-I) manifestat asupra legăturilor vecine, va crește în seria:



Polarizarea legăturilor covalente vecine cu o legătură covalentă polară, ce conduce la modificarea densității de electroni sau a sarcinii atomilor adiacenți acesteia, și transmiterea polarizării prin intermediul legăturilor covalente adiacente, cât și datorită efectului de câmp electrostatic, se numesc **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:

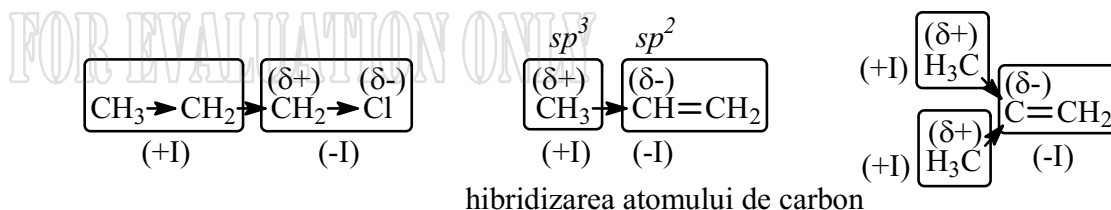
- efect inductiv atrăgător de electroni (-I, pentru legăturile covalente ale atomului de carbon cu atomi mai electronegativi decât acesta);
- efect inductiv respingător de electroni (+I, pentru legăturile covalente ale atomului de carbon cu atomi mai puțin electronegativi sau mai electropozitivi decât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

Exemple de efecte inductive în molecule:



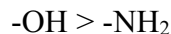
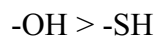
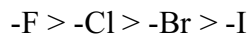
Efectul inductiv sau de câmp scade semnificativ cu distanța dintre legătura polară și atomul asupra căruia se manifestă, fiind activ până la al patrulea atom de carbon și dispărând după 6 până la 8 legături simple.

Ca o observație, trebuie menționat faptul că nu elementele au efecte inductive, ci legăturile pe care le formează între ele și cu radicalii hidrocarbonați manifestă acest tip de efecte electronice. 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. De exemplu grupa metil va prezenta un efect inductiv respingător de electroni (+I), în opoziție cu efectul inductiv atrăgător de electroni (-I) al grupei clorometil, iar grupa metil (cu atomul de carbon hibridizat sp^3) va prezenta un efect inductiv respingător de electroni (+I), în opoziție cu efectul inductiv atrăgător de electroni (-I) al grupei vinil (cu atomii de carbon hibridizați sp^2 , mai electronegativi decât atomul de carbon hibridizat sp^3).



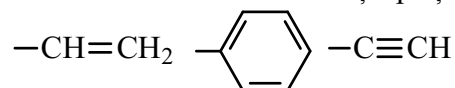
Efecte inductive atrăgătoare de electroni manifestă următoarele grupe funcționale:

-I: halogenii (-F, -Cl, -Br, -I), -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -PH₂, -PR₂,
efectul inductiv -I scăzând în seriile:



sarcinile pozitive de la atomi cresc efectul -I: $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 > -\text{NH}_2$

grupe alchil nesaturate sau aril care au în componentă atomi de carbon hibridizați sp^2 și sp .



Efecte inductive respingătoare de electroni manifestă următoarele grupe funcționale:

+I: metale: -Li, -Mg-, -MgR, -Al<, -AlR₂; nemetale: -SiH₃, grupele alchil,
atomi cu sarcini negative: $-\overset{\ominus}{\text{O}}:$, $-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}$

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 legături multiple (duble și/sau triple) sunt posibile deplasări totale ale uneia din perechile de electroni π ce compun legătura multiplă, aceste deplasări fiind numite **deplasări electromere sau mezomere**.

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).

Ca și în cazul efectelor inductive, 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).

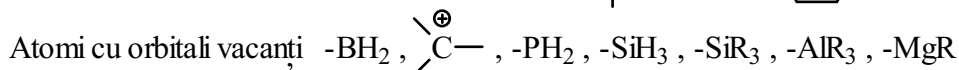
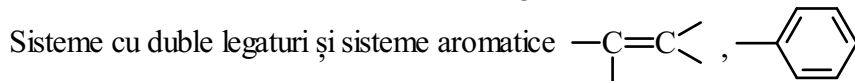
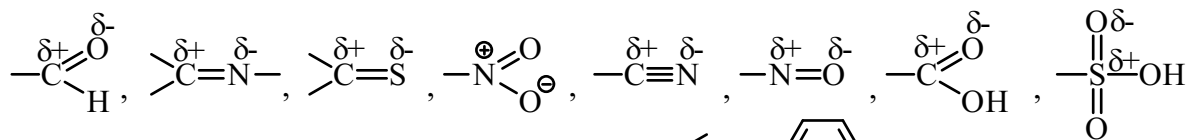
Efecte mezomere donoare de electroni (+M:) manifestă următoarele grupe funcționale:

Halogen $-\overset{\ominus}{\text{X}}:$ (Cl, Br, I, nu și F), $-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{H}$, $-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{R}$, $-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{CO}-\text{R}$, $-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}_2$, $-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{R}_2$, $-\overset{\ominus}{\text{S}}\text{H}$, $-\overset{\ominus}{\text{S}}\text{R}$, $-\overset{\ominus}{\text{P}}\text{H}_2$

Sisteme cu duble legături și sisteme aromatice $-\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}_6\text{H}_5$

Grupe care au perechi de electroni neparticipați $-\overset{\ominus}{\text{O}}:$, $-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}$, $\overset{\ominus}{\text{C}}-$

Efecte mezomere atrăgătoare de electroni ($-M$) manifestă următoarele grupe funcționale

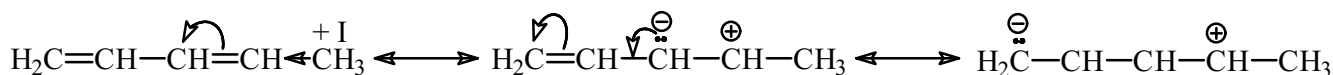


Sarcina parțial pozitivă indică o densitate scăzută de electroni (deficit de electroni) la atomul de carbon sau heteroatomul grupei ce prezintă efect mezomer atrăgător de electroni.

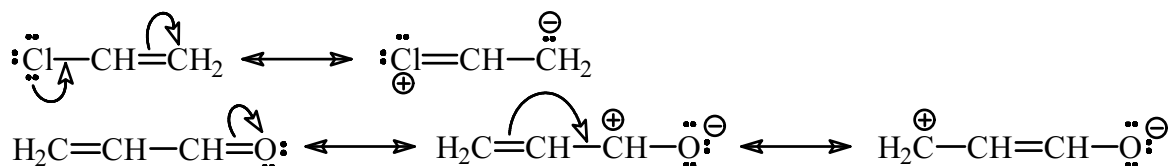
Conjugarea

Întrepătrunderea mai multor orbitali p atomici paraleli la nivelul întregii molecule se numește **conjugare**.

Conjugare $\pi - \pi$



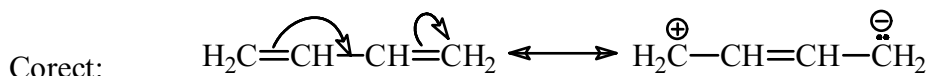
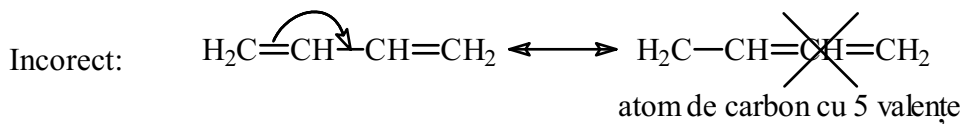
Conjugare $\pi - p$



Reprezentarea efectelor electronice mezomere și inductive se face cu ajutorul structurilor limită. Structurile limită reprezintă structuri electronice ale moleculelor cu sarcini electrice negative (perechea de electroni este localizată la un atom) și pozitive (deficit de electroni determinat de prezența unui orbital vacant) despărțite și localizate la atomii constituenți ai moleculei, sub influența efectelor electronice mezomere.

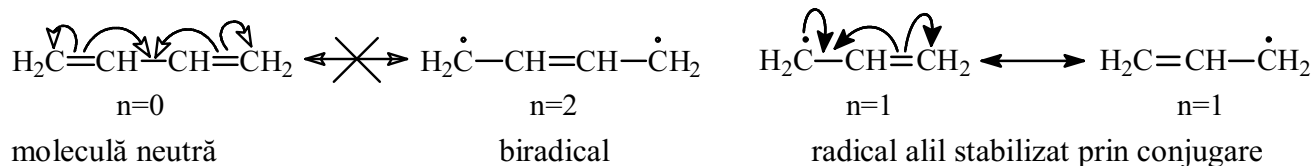
Reguli pentru reprezentarea structurilor limită:

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

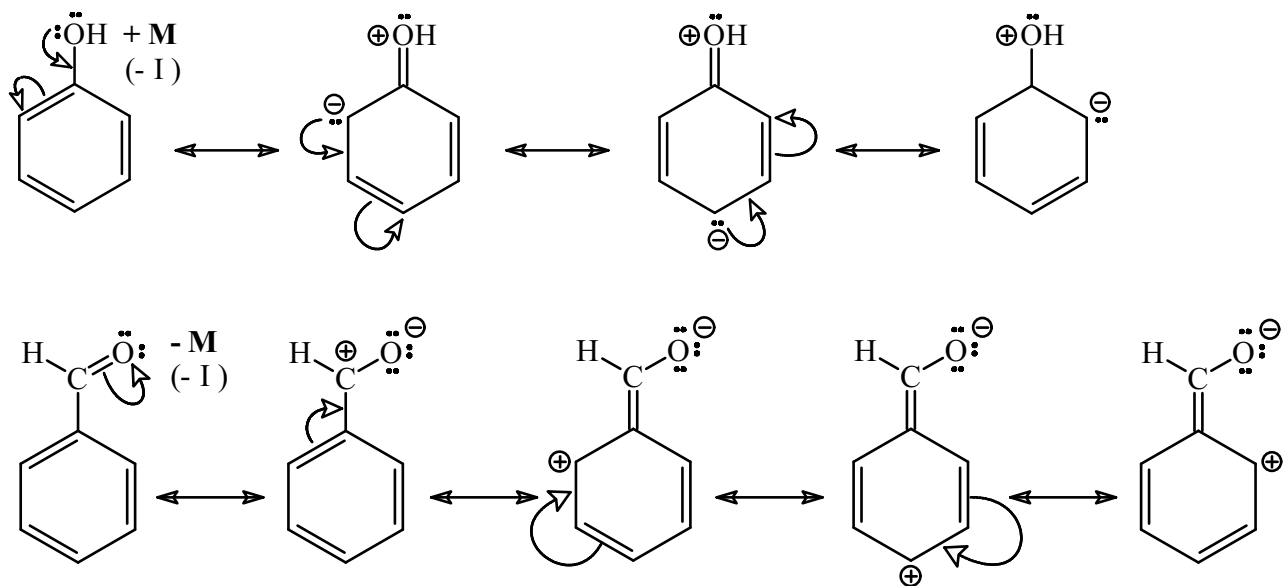


2. Deplasările de electroni reprezintă deplasări de sarcini negative.

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



Exemple de scriere a structurilor limită:



În 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 utile în studiul reacțiilor organice

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 în limba română varianta “reagent”)

- **Reactanții:**

- 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^-

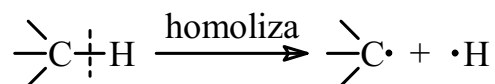
Natura și proprietățile intermediarilor formați în reacțiile organice

Intermediari apar doar în cazul reacțiilor al căror mecanism decurge în două etape. În funcție de natura homolitică sau heterolitică a mecanismului de reacție, intermediarii formați pot avea caracter radicalic sau ionic (cationic sau anionic).

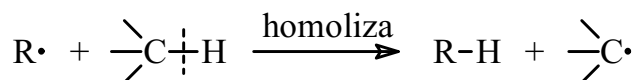
Intermediarii **radicalici** sau **radicalii liberi** sunt molecule care prezintă un e^- neîmperecheat la un atom de carbon sau un alt heteroatom. În cazul atomului de carbon, acesta va adopta o hibridizare sp^2 , mai favorizată energetic decât o hibridizare sp^3 , în care electronul neîmperecheat este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

Scindarea homolitică a unei legături C – C sau C – H poate fi realizată:

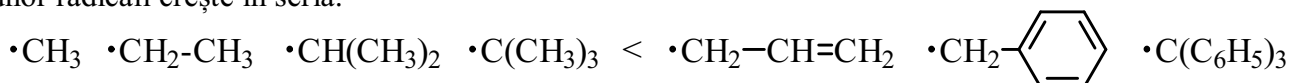
- termic, prin încălzire la temperaturi de 300-600°C;
- fotochimic ($h\nu$) prin iradiere cu o radiație electromagnetică în domeniu UV 200-600 nm;



- 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:



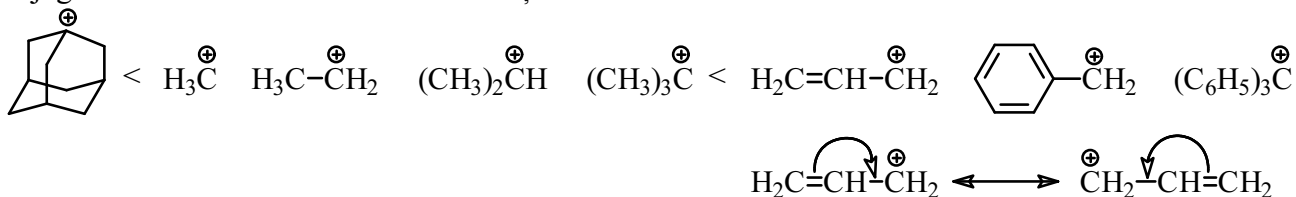
De ex., radicalul trifenilmetil sau tritil ($\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) este un radical liber stabil cu viață lungă.

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.

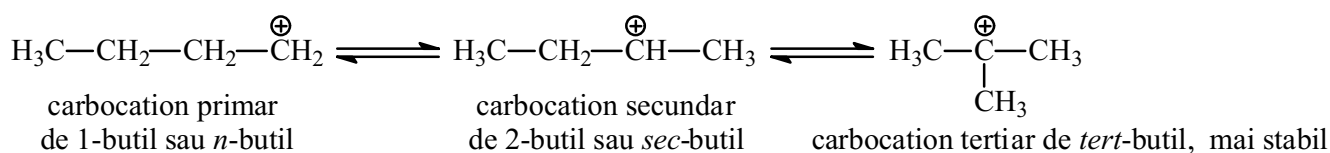


Atomul de carbon la care este localizată sarcina pozitivă va adopta o hibridizare sp^2 , mai favorizată energetic decât o hibridizare sp^3 , în care orbitalul vacant este un orbital de tip p , nehibridizat. Stabilitatea carbocationilor depinde de natura atomului de carbon (de regulă hibridizat sp^2) 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:



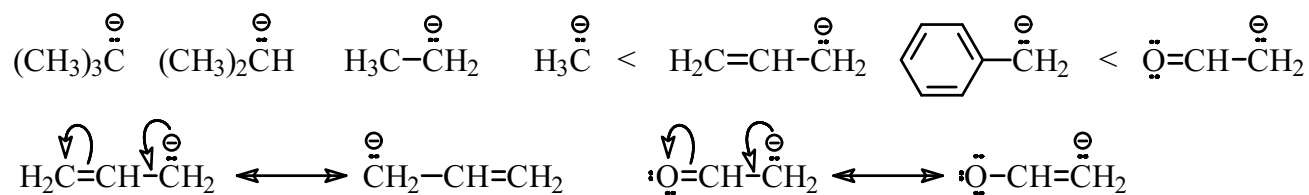
Dacă atomul de carbon care are orbitalul vacant nu poate adopta o hibridizare sp^2 (cu o geometrie plan – trigonală) datorită unei configurații rigide determinate de o structură ciclică ce impune o hibridizare sp^3 (cu o geometrie tetraedrică), atunci stabilitatea unui astfel de carbocation va fi mai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

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 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:

