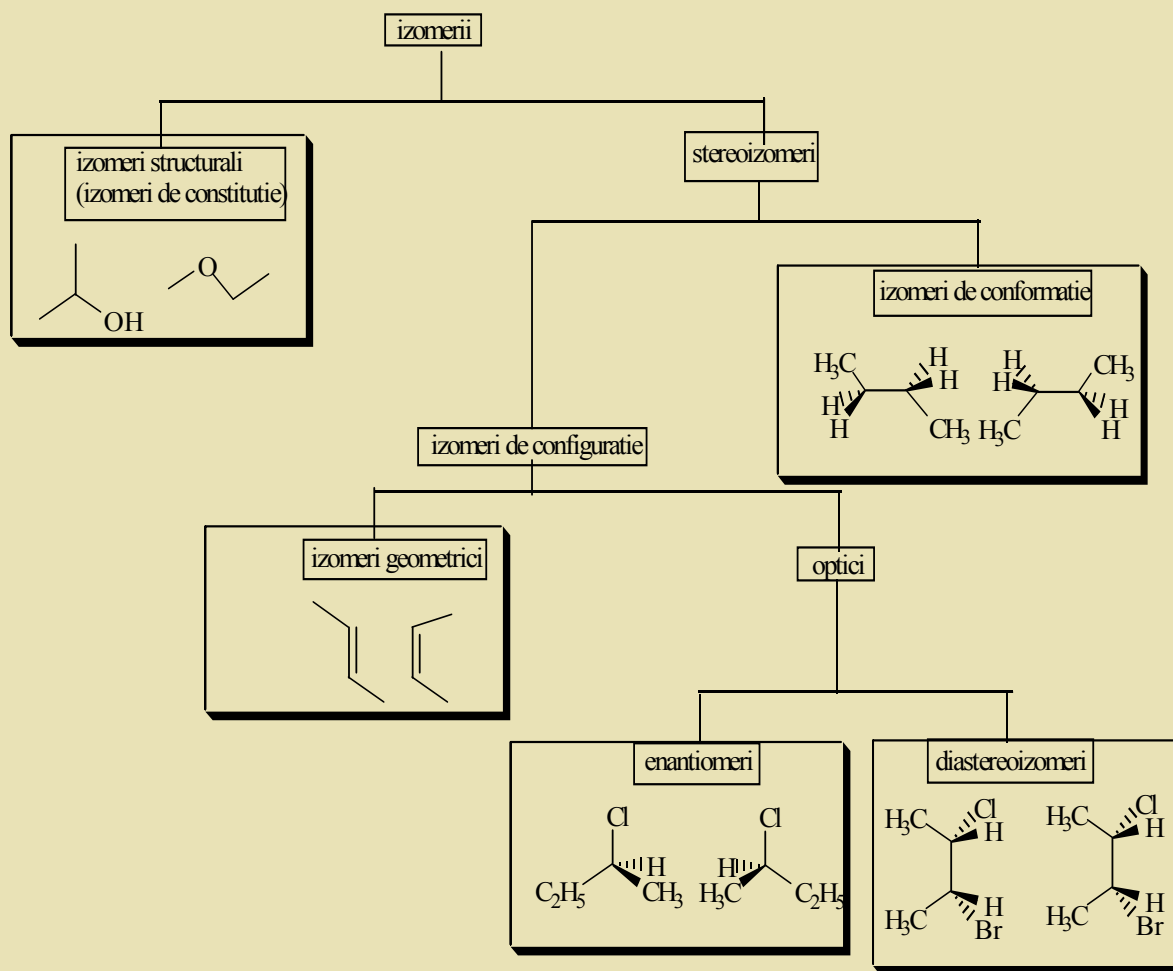


Izomeria

compusilor organici



Clasificarea izomerilor

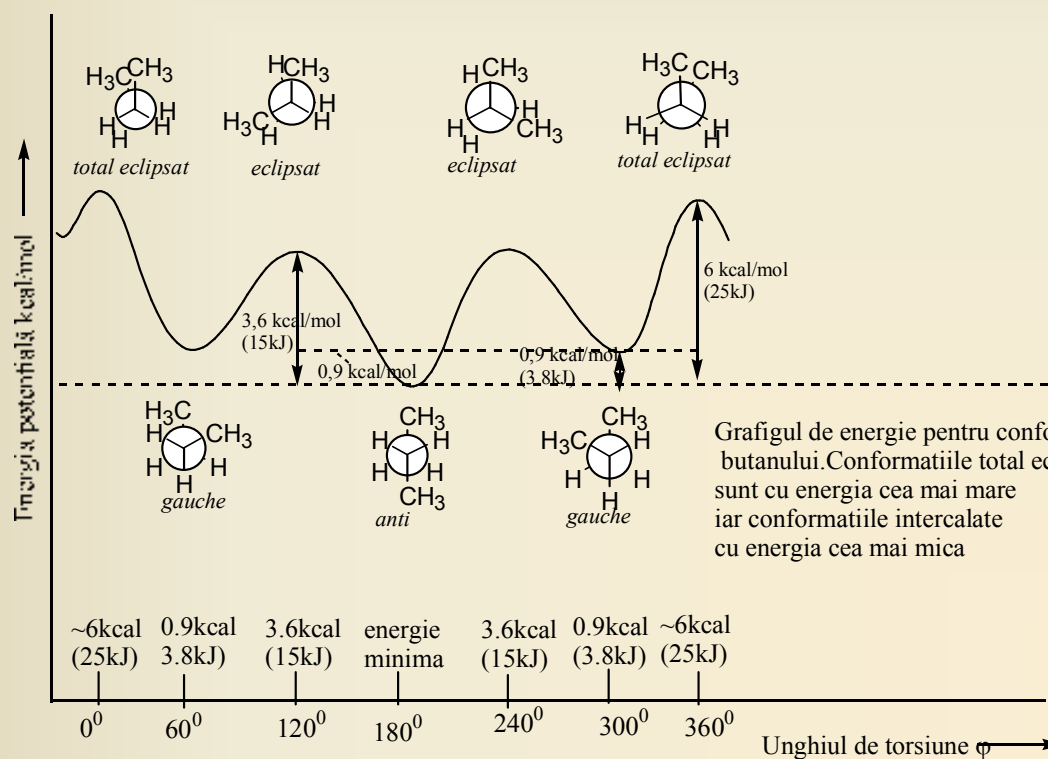


Stereoizomeria

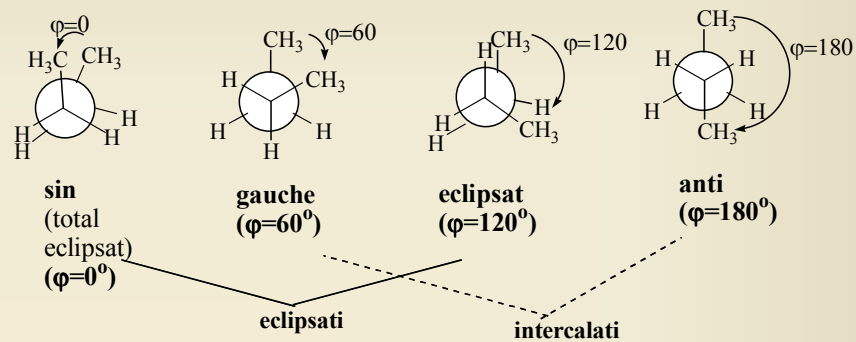
Izomeria de conformație
Izomeria de configurație



Graficul energetic al variației energiei în cursul unei rotații complete a butanului



Conformațiile butanului





Cele mai importante conformatii

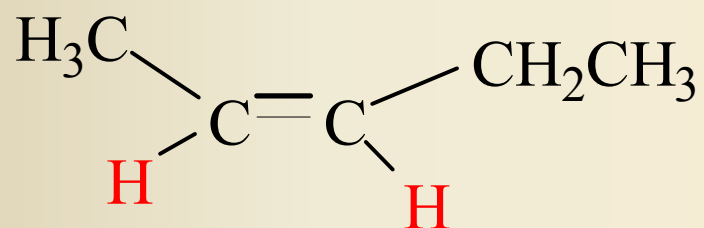
- ◆ **Sin-** conformația eclipsată cu grupările R la 0° una față de alta.
- ◆ **Gauche-** conformația intercalată cu grupările R situate la 60° una față de alta.
- ◆ **Anti-** o conformație intercalată cu grupările R la 180° una față de cealaltă.

Izomeria de configurație

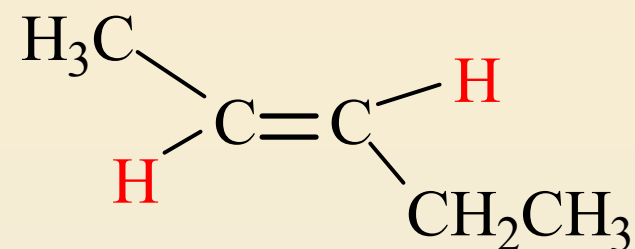
- ◆ Izomeria geometrică
- ◆ Izomeria optică



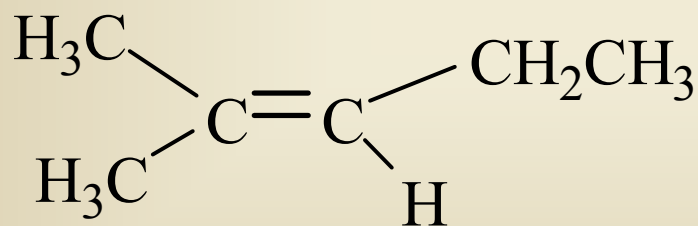
Izomeria geometrică



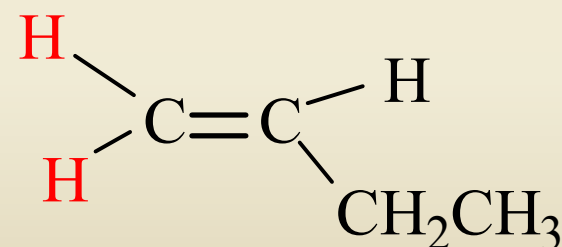
cis-2-pentena



trans-2-pentena



2-metil-2-pentena



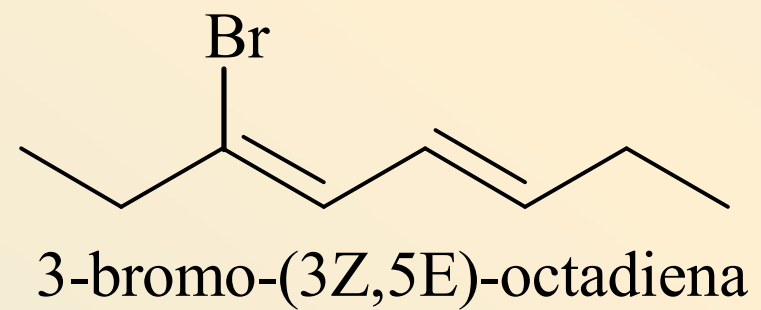
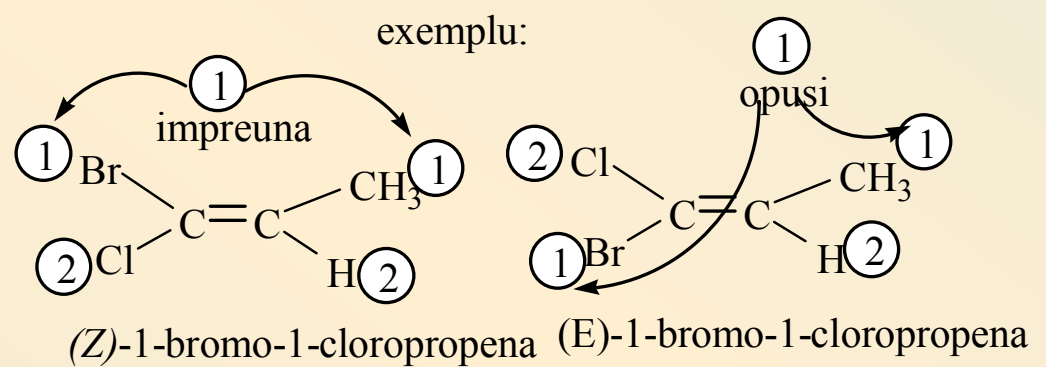
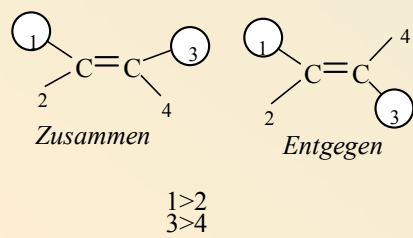
1-pentena

nu au izomeri *cis-trans*

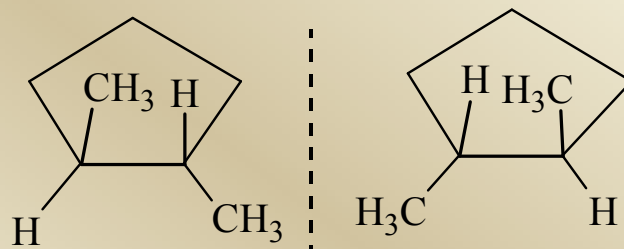


Nomenclatura E-Z pentru izomerii geometrici este introdusă de Cahn, Ingold și Prelog.

- ◆ Terminologia E-Z urmărește pașii:
- ◆ 1. Se atribuie prioritățile pentru cei doi substituenți de la fiecare capăt al dublei legături în funcție de numărul atomic Z al atomului legat de carbonul dublei legături.
- ◆ 2. Dacă cei doi atomi notați cu 1,3 (prioritari) sunt împreună, de aceeași parte a dublei legături (cis), configurația se numește Z, dacă cei doi atomi notați sunt opuși față de planul legăturii duble (trans), izomerul este E.

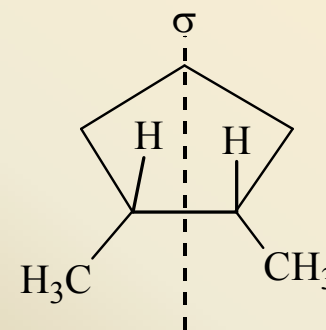


Izomeria geometrică a ciclurilor



trans-1,2-dimetilciclopropan

enantiomeri



cis-1,2-dimetilciclopentan (achiral)



Enantiomeria(izomeria optică)

- ◆ *Izomerii optici-* substanțe ce prezintă aceleași proprietăți fizice și chimice dar se deosebesc prin puterea de rotație a luminii polarizate. Aceste substanțe se numesc optic active, iar izomerii se numesc *antipozi optici* sau *enantiomeri*.
- ◆ *Enantiomerii* -izomeri care au aceleași proprietăți fizice și chimice; se deosebesc prin comportarea lor diferită față de un factor chiral: lumina polarizată, un reactant chiral, catalizator. -aceeași geometrie, dar se deosebesc prin aranjarea spațială chirală diferită a substituenților în spațiul tridimensional;
- respectă condiția obiect – imagine în oglindă, deci au configurații diferite.

Activitatea optică

- ◆ *Activitatea optică este proprietatea substanțelor de a roti planul luminii polarizate. Unele substanțe rotesc planul luminii polarizate spre dreapta – dextrogire (+), iar altele, rotesc planul luminii polarizate spre stânga – levogire(-)*
- ◆ *Activitatea optică depinde de:*
 - ◆ • *Structura cristalului (de exemplu, cuarțul a cărui activitate optică dispare prin topire)*
 - ◆ • *Structura moleculară (zahărul, acidul tartric își mențin proprietatea de a roti planul luminii polarizate în toate stările de agregare)*



Activitatea optică

- ◆ *Activitatea optică a unei substanțe se exprimă prin rotația specifică α unghiul cu care deviază planul luminii polarizate 1g substanță din 1cm³ lichid pentru o lungime de 1dm a stratului străbătut de raza de lumină.*
- ◆ *$[\alpha]_D^t = \alpha / ld$, unde: t = temperatura, α = unghiul de rotație, l = lungimea tubului în dm, d = densitatea substanței, D = lumina galbenă a lămpii de sodiu la $\lambda=589\text{nm}$.*



Chiralitatea

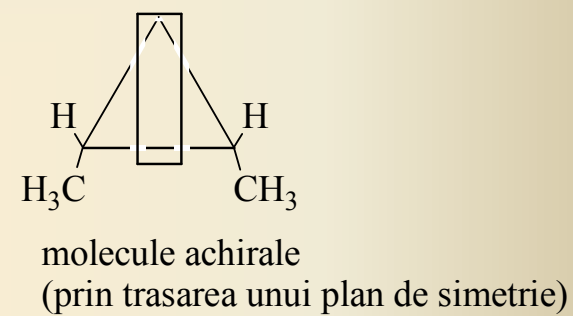
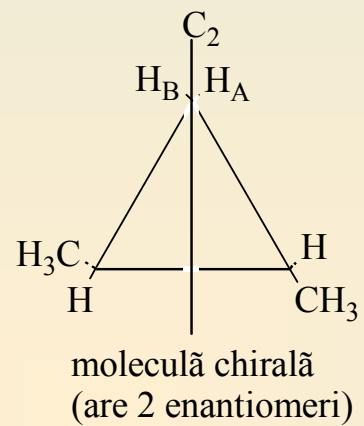
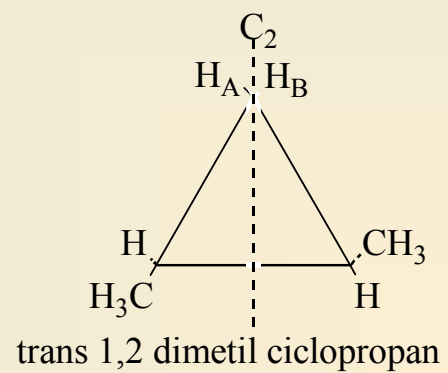
- ◆ *chiralitatea- proprietatea substanțelor de a fi nesuperpozabile cu imaginea lor în oglindă, prin mișcarea lor de rotație sau translație.*
- ◆ *Chiralitatea reprezintă condiția necesară și suficientă pentru apariția activității optice. Moleculele chirale sunt optic active, iar moleculele care nu respectă condiția obiect – imagine în oglindă sunt achirale.*
- ◆ *Chiralitatea moleculelor depinde de geometria acestora și se clasifică ținând cont de elementele de simetrie:*
 - ◆ ● *Plan de simetrie*
 - ◆ ● *Centrul de simetrie*
 - ◆ ● *Axă de rotație de ordin II*



Elemente de simetrie

- ◆ *Planul de simetrie este planul ce împarte moleculele în două părți simetrice, fiecare reprezentând imaginea de oglindire a celeilalte.*
- ◆ *Centrul de simetrie este punctul din care la distanțe egale se văd imagini simetrice.*
- ◆ *Axa de rotație – prin rotirea unei molecule cu 180° în jurul acelei axe apare o structură echivalentă și rotită cu încă 180° apare o structură identică.*



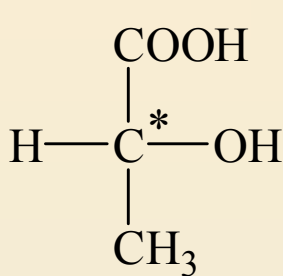


Tipuri de chiralitate

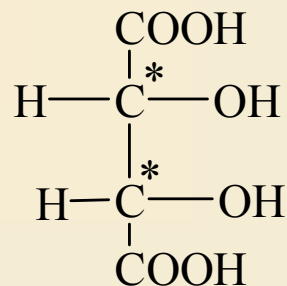
- ◆ 1. *Chiralitate centrală*
- ◆ 2. *Chiralitate axială*
- ◆ 3. *Chiralitate elicoidală*
- ◆ 4. *Chiralitate de tip „ansă” sau planară*



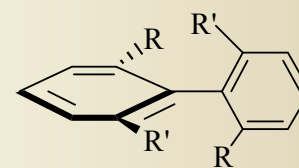
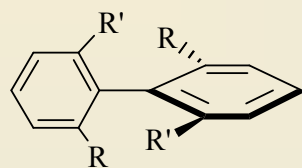
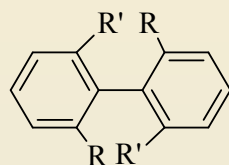
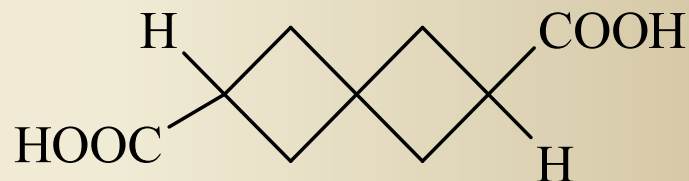
Exemple



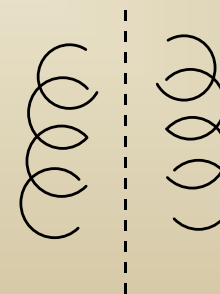
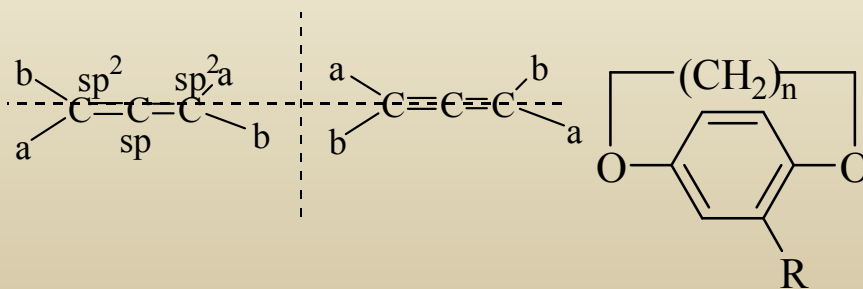
acid lactic



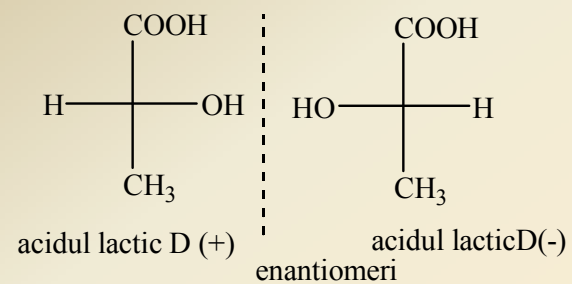
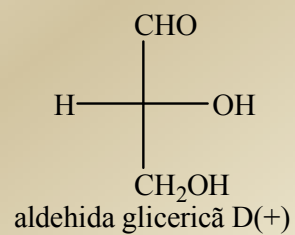
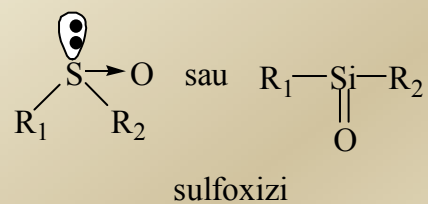
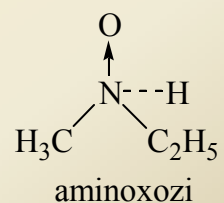
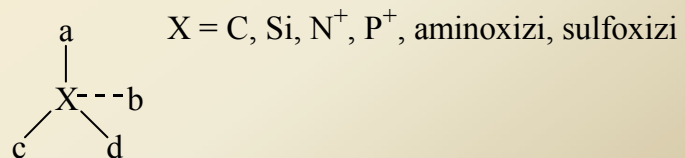
acidul tartric (mezo)



conformatii impiedicate

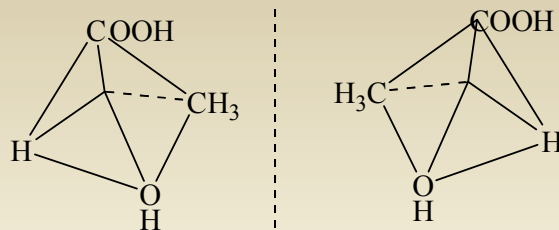


Chiralitatea centrală

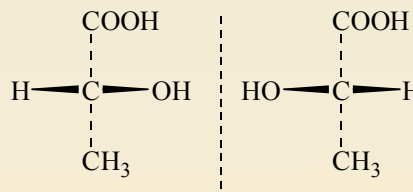
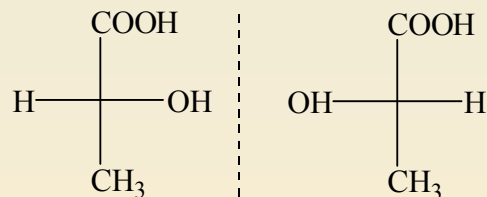


Formulele de reprezentare a enantiomerilor

- Formule de configurație tetraedrică, ce redau modelul steric real al moleculelor

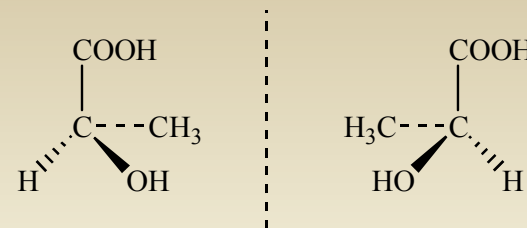


- Formule de proiecție Fischer



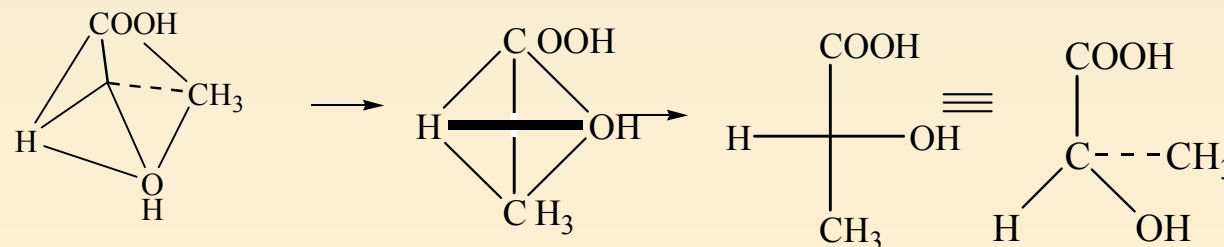
legături *pana*-substituenții din fața observatorului
legături *punctate*-substituenții din spatele planului de reprezentare

- Formule de perspectivă tetraedrică



- Formule de perspectivă

Trecerea de la formule de configurație tetraedrică la formule de proiecție Fischer



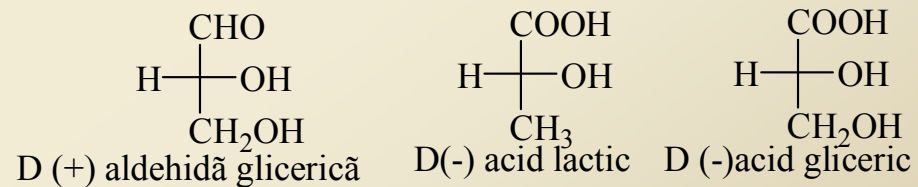
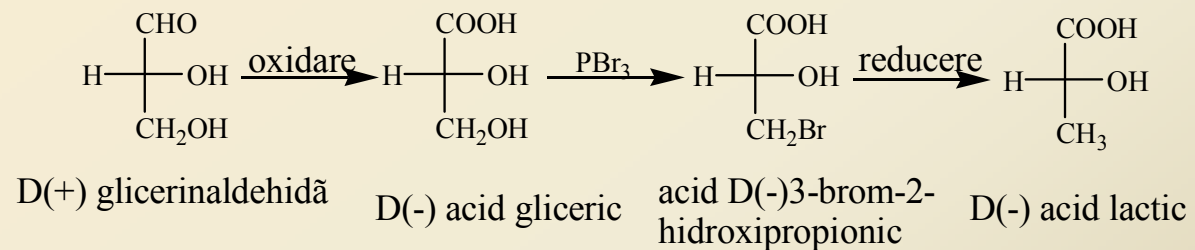
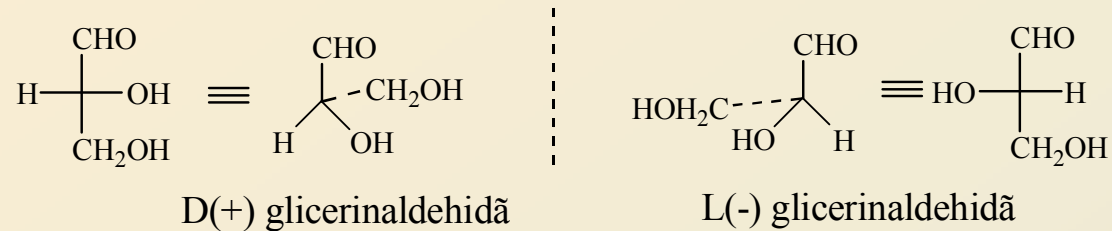
Convenții pentru notarea configurațiilor

- ◆ *1. Configurația relativă după convenția Fischer – Rosanoff (D,L)*
- ◆ *2. Configurația absolută la centrul de chiralitate (R,S)*



Configurația relativă după convenția Fischer – Rosanoff (D,L)

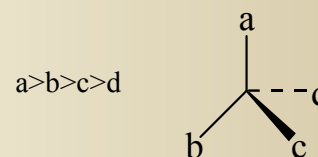
Configurațiile stabilite în raport cu substanța etalon (aldehida glicerică) – notate prin convenția **D, L**



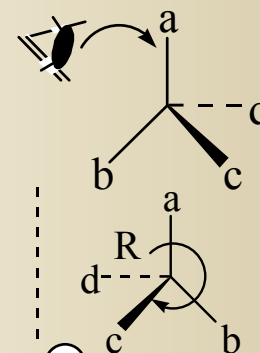
Configurația absolută la centrul de chiralitate (R,S)

Convenția R,S are la bază regulile:

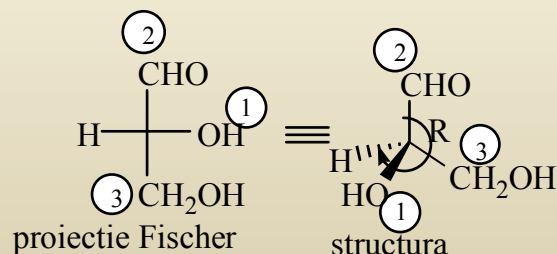
1. se stabilește prioritatea substituenților legați de centrul chiral (aceleași reguli ca la izomerii geometrici):



2. se privește tetraedrul astfel ca substituentul cu prioritate minimă să fie cel mai îndepărtat de observator; observatorul rotește privirea de la substituentul de prioritate maximă, prin cel mediu spre cel minim.

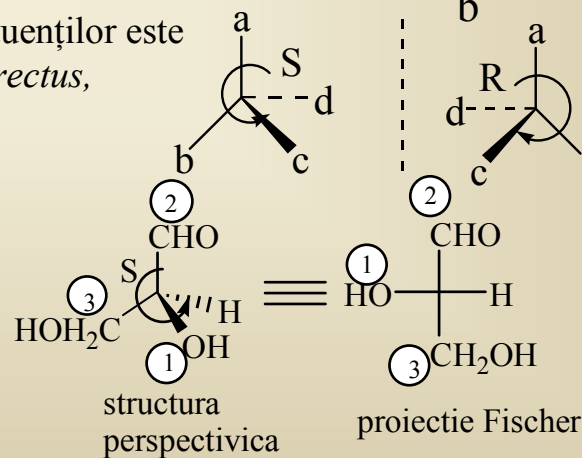


3. dacă sensul descreșterii priorității substituenților este în sensul rotirii acelor de ceas este configurație *rectus*, dacă este în sens invers – *sinister*.



(R)-(+)-glicerinaldehida

sau
D(+) glicerinaldehidă



(S)-(-)-glicerinaldehida

sau
L(-) glicerinaldehidă

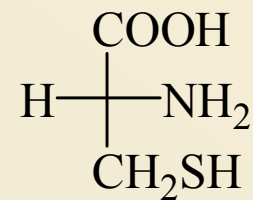
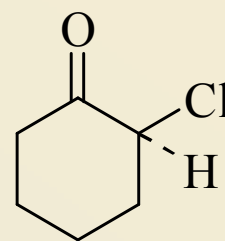
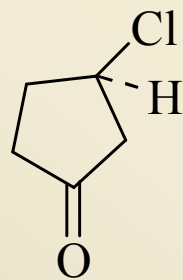
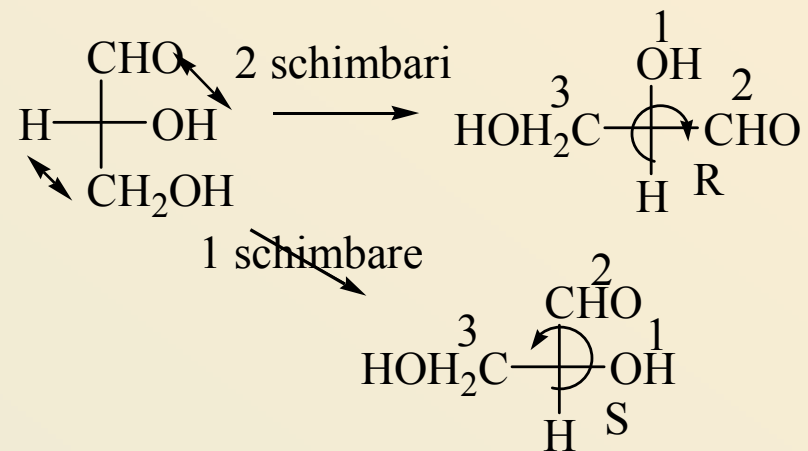
$-\text{OH} > -\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$



Conventia RS in cazul formulelor Fischer

- ◆ Folosirea formulelor de proiecție Fischer necesită respectarea, anumitor reguli deoarece ele sunt structuri convenționale de reprezentare în plan.
 1. Prin rotirea cu 180° în planul moleculei, ceea ce coincide cu un număr par de schimbări a locului a doi substituenți, se menține configurația.
 2. Prin rotirea cu 90° sau 270° în planul figurii, ceea ce coincide cu un număr impar de schimbări a locului a doi substituenți are loc schimbarea configurației
 3. Când substituentul de prioritate minimă nu este în partea de jos a liniei verticale, conform convenției Fischer este permisă schimbarea locului substituenților ținându-se cont că la o schimbare a locului a doi substituenți rezultă antipodul optic iar la două schimbări rezultă același enantiomer.

Exemple, exercitii



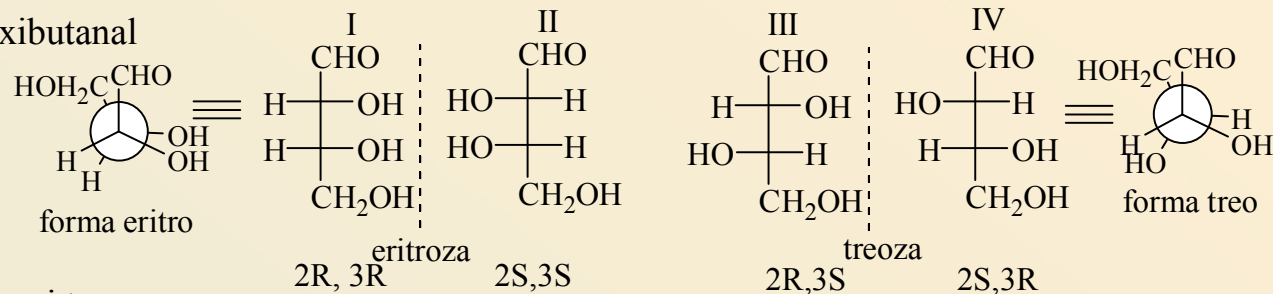


Izomeria optică la compușii cu două centre de chiralitate

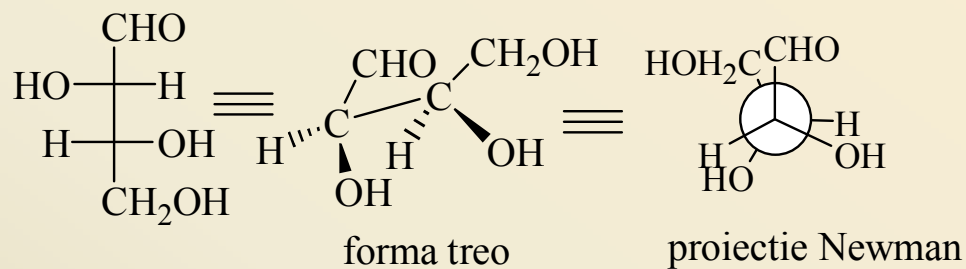
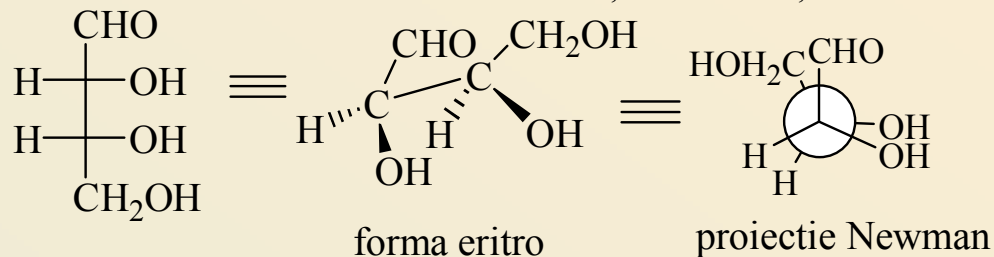
- ◆ 1.molecula are doi atomi de carbon asimetrici cu substituenți diferiți;
- ◆ 2.molecula are doi atomi de carbon asimetrici cu substituenți identici;

Izomeri optici cu doi atomi de carbon asimetrici cu substituenți diferiți

2,3,4 trihidroxibutanal



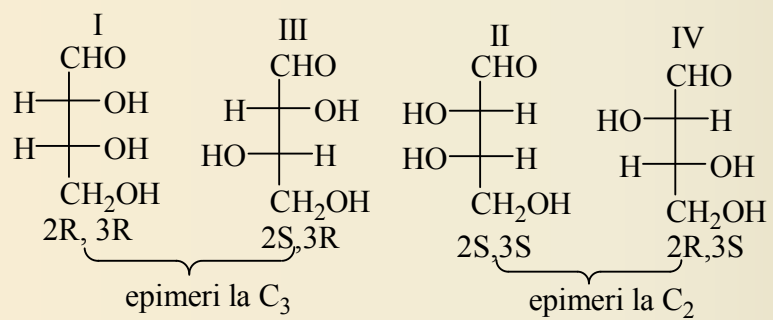
Forme eritro și treo



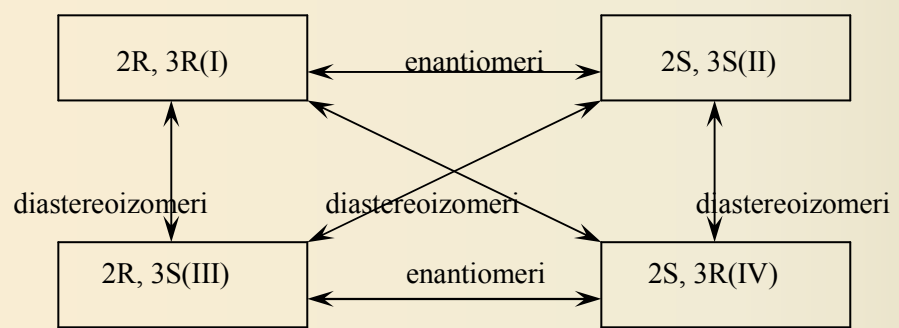
I și II sunt enantiomeri (eritro) | I + II în părți egale = racemic

III și IV sunt enantiomeri (treo) | III + IV în părți egale = racemic

I și II față de III și IV sunt **diastereoizomeri**

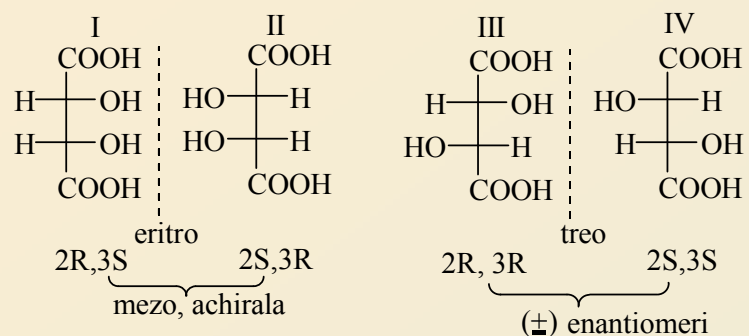


Relația stereochemică între diastereoizomeri (pentru 2,3,4 trihidroxibutanal)



Izomeri optici cu doi atomi de carbon asimetrice cu substituenți identici

acidul tartric (acidul 2,3 dihidroxisuccinic):



III = IV mezo chirală (eritro)

I și II sunt enantiomeri (treo) I + II în părți egale = racemic

I și II față de III (III = IV) sunt diastereoizomeri.

Activitatea optică

	I	II	III	IV
C ₂	+	-	+	-
C ₃	-	+	+	-
molecula	0	0	+	-

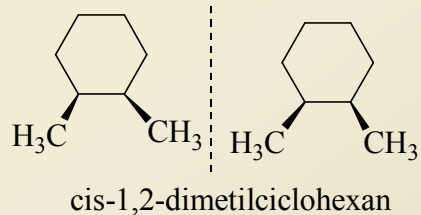
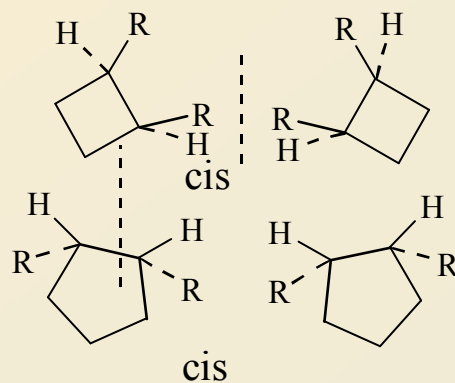
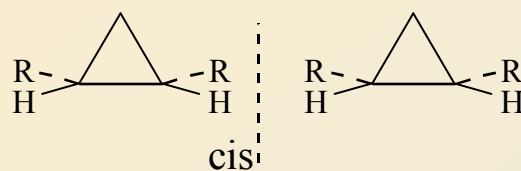


AMESTEC RACEMIC, FORMA MEZO

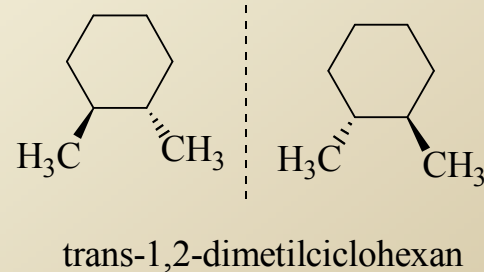
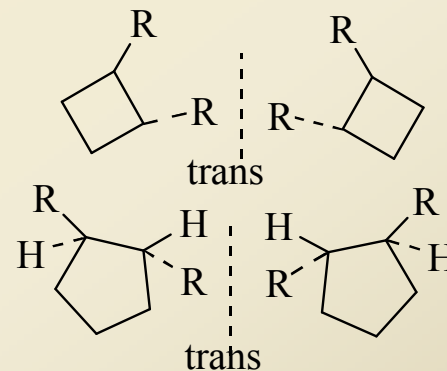
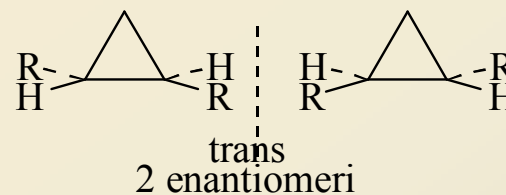
- ◆ **Racemicul:** amestec în părți egale a doi enantiomeri, care este optic inactiv prin compensare intermoleculară a celor doi enantiomeri. Poate fi scindat în enantiomeri.
- ◆ **Forma mezo** este forma optic inactivă prin compensare intermoleculară a celor două forme chirale care nu pot fi separate deoarece, având substituenți identici, în fiecare moment apar un număr egal din ambele structuri (cele două forme mezo), bariera de energie fiind mică.
- ◆ Pentru a identifica un racemic sau forma mezo se utilizează o metodă cromatografică și se procedează astfel: se folosesc două coloane cromatografice în care, pe lângă Al_2O_3 se introduce și o substanță chirală – lactoza. Trecând prin aceste coloane (racemicul și forma mezo) se observă că prin coloana prin care a trecut racemic, soluția nu rotește planul luminii polarizate.

Izomeria optică la compușii ciclici

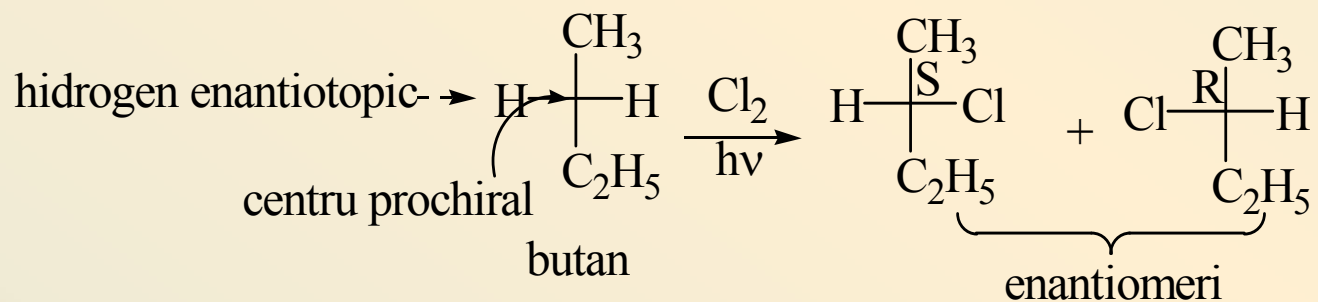
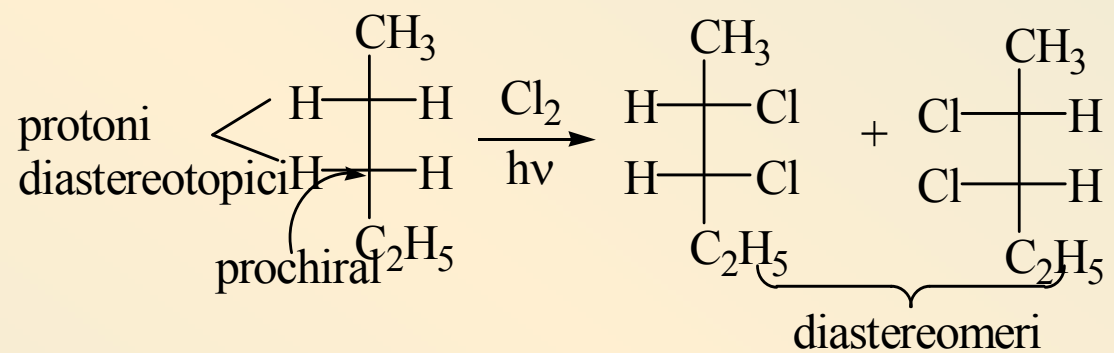
Structuri achirale



Structuri chirale



Prochiralitate



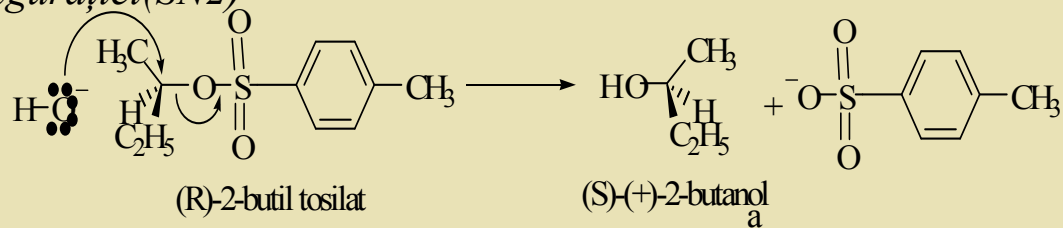


Reacții ce includ compuși optic activi

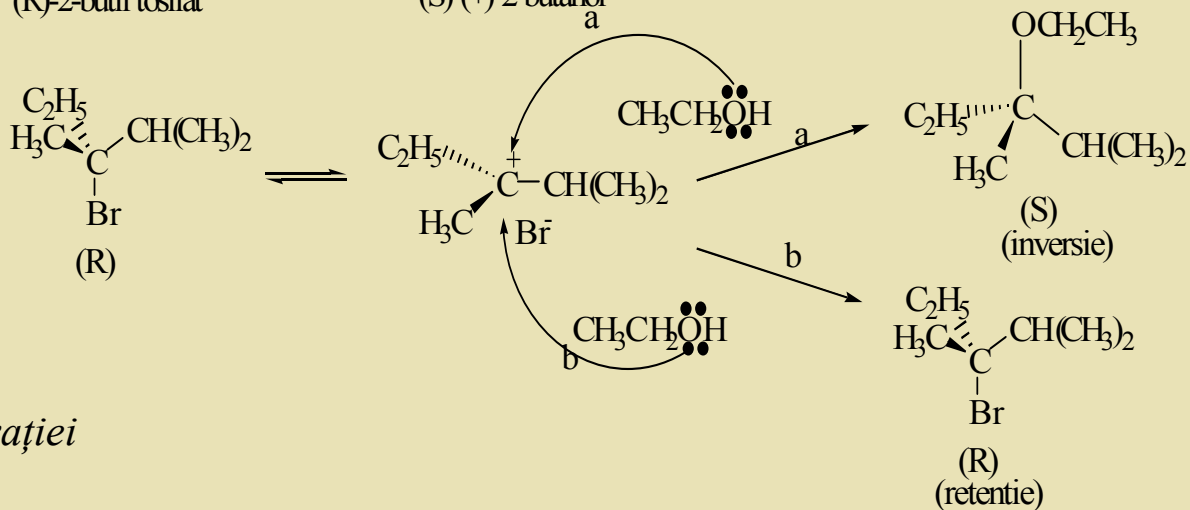
- ◆ ● reacții ce au loc la atomul de carbon chiral
- ◆ ● reacții ce nu au loc la atomul de carbon chiral
- ◆ ● reacții ce generează un nou atom de carbon chiral

Reacții ce au loc la atomul de carbon chiral

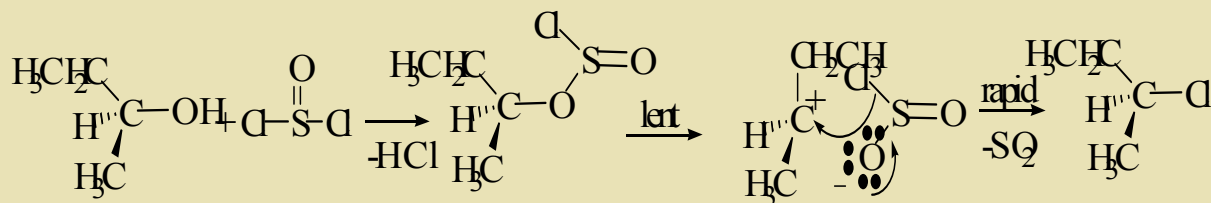
Inversia configurației (S_N2)



Racemizarea (S_N1)

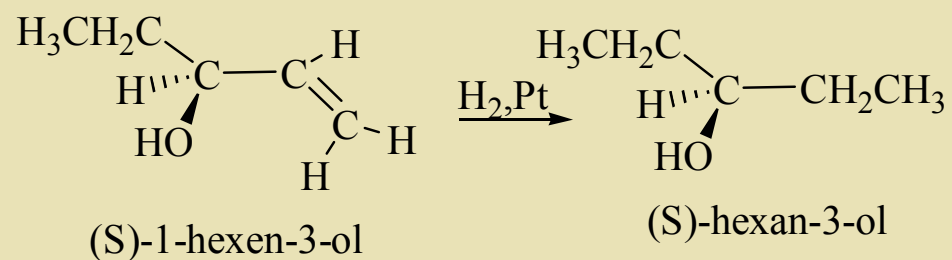


Retenția configurației



Racemizarea

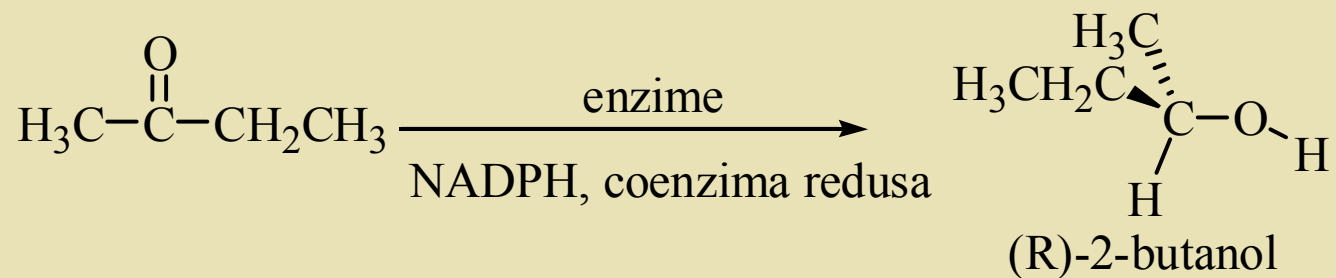
Reacții ce nu includ un atom de carbon chiral



Reacții ce generează un nou centru chiral

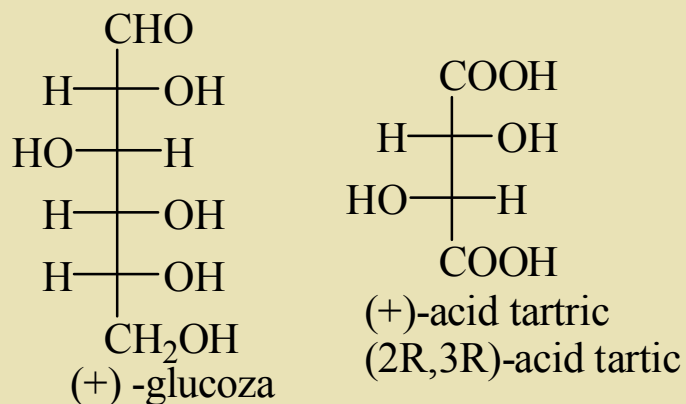
Pentru a obține un compus optic activ sunt necesare materiale de plecare, reactivi sau catalizatori optic activi

Inducția asimetrică: utilizarea unui reactiv sau catalizator optic activ pentru a transforma substanțele de plecare optic inactive în produși optic activi.



Rezoluția enantiomerilor

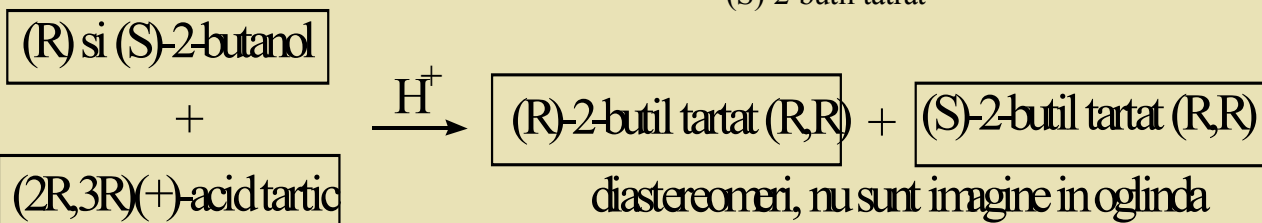
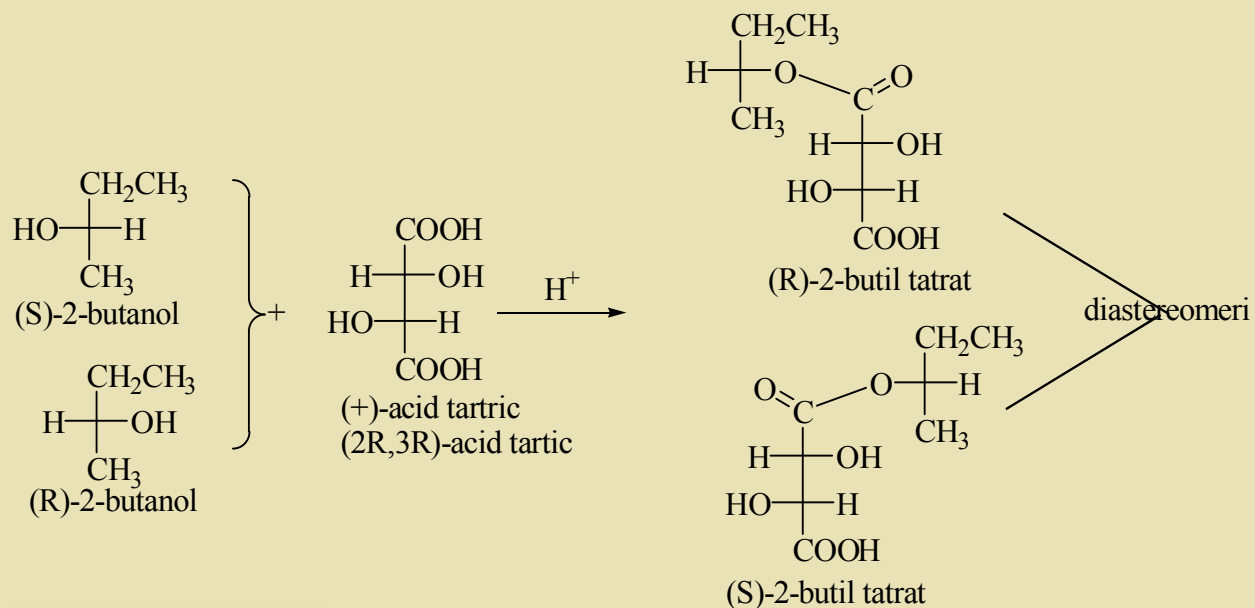
- ◆ Enantiomerii puri ai compușilor optic activi sunt deseori obținuți prin izolarea din surse biologice.
- ◆ Multe molecule optic active se găsesc ca un enantiomer pur în organismele vii (enantiomerul pur *d* (+)-acidul tartric, *d*(+)glucoza).

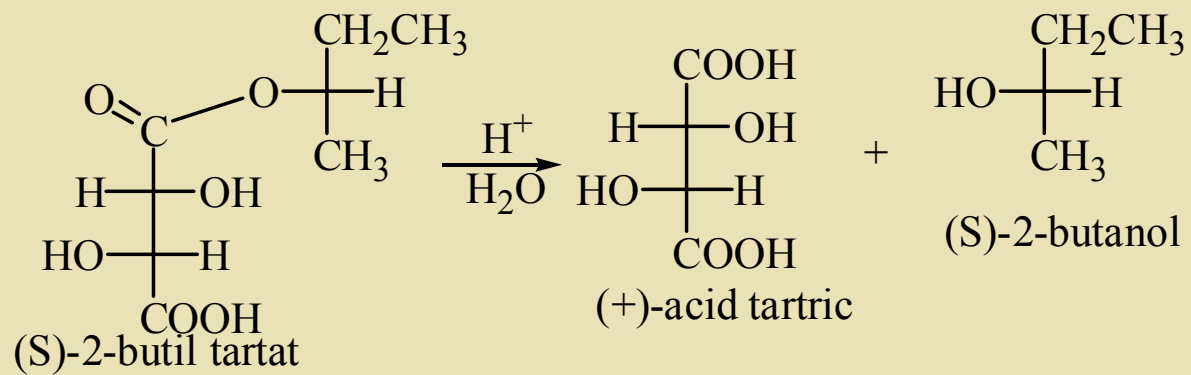
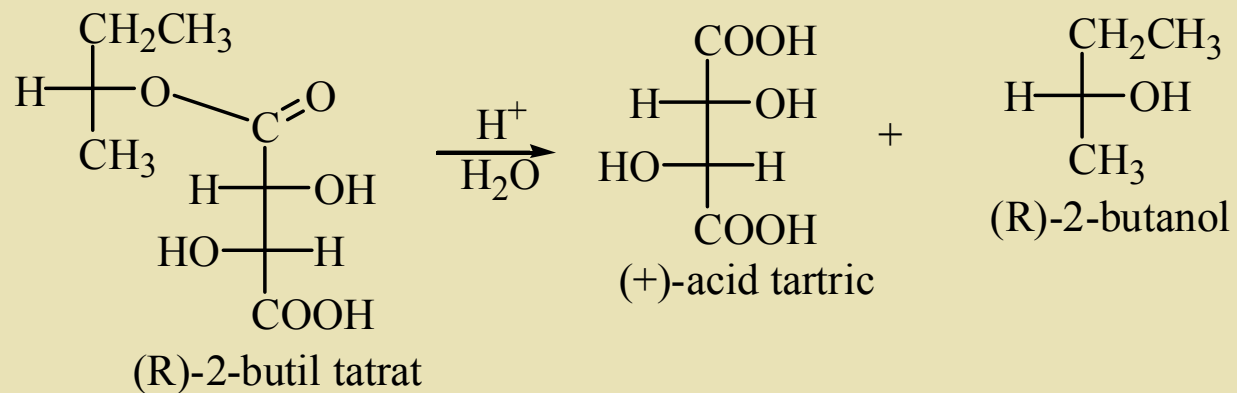


Separarea enantiomerilor se numește **rezoluție**.

Pentru rezoluția enantiomerilor este necesară o probă chirală: **agent de rezoluție**.

Rezoluția chimică a enantiomerilor






CLASIFICAREA COMPUȘILOR ORGANICI

- ◆ Din punct de vedere structural, pot fi clasificați în: **compuși aromatici** - conțin *cicluri aromatice* (benzen, naftalina, piridina) și **compuși alifatici** conțin *lanțuri* sau *cicluri* nearomatice de atomi de carbon.
- ◆ **Seria omologă** se definește ca o grupă de *compuși care conțin o aceeași grupare funcțională* sau ca grupă în care fiecare membru diferă de membrul următor cu masa moleculară mai mare, printr-o grupare metilen, CH_2 .
- ◆ **O grupare funcțională** este un atom sau o grupare de atomi ce imprimă moleculelor organice proprietăți chimice specifice (exemple, gruparea hidroxil, $-OH$, amino, $-NH_2$, carboxil, $-CO_2H$). Compuși organici mai pot fi clasificați, în: (1) hidrocarburi, (2) compuși conținând oxigen și (3) compuși conținând azot.





<i>Clasa de compuși</i>	<i>Structura generală</i>	<i>Gruparea funcțională</i>
Alcani	R-H	Nu au
Derivați halogenați	R-X	X= F,Cl, Br, I
Alchene	R-CH=CH-R'	Legătura dublă C=C
Alchine	R—C≡C—R'	Legătura triplă C≡C
Arene		Ciclul benzenic
Alcooli	R-OH	Gruparea hidroxil
Eteri	R-O-R'	Oxigen între două grupări alchil
Cetone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Gruparea carbonil
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Gruparea carbonil
Acizi carboxilici	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Gruparea carboxil
Esteri	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	Gruparea carboalcoxi
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Gruparea carboxamido
Amine	R-NH ₂	Gruparea amino
Nitrili	R—C≡N:	Gruparea cian
Nitroderivați	R-NO ₂	Gruparea nitro