

9. Structura compușilor organici. Izomerie (Anexă)

Precizat pentru prima oară de Butlerov (1861) conceptul de structură chimică este definit de felul și numărul relațiilor reciproce existente între atomii unei molecule, în ultimă instanță de modul de legare a acestora. Într-o structură chimică a unei substanțe și proprietățile sale fizice și chimice există o relație univocă.

Moleculele formate din același fel și număr de atomi în care relațiile reciproce dintre aceștia sunt diferite se numesc **izomere** (*izo*-același, *mer*-parte, limba greacă). De cele mai multe ori izomerii sunt indivizi chimici diferiți între ei, cu proprietăți fizice și chimice bine individualizate.

Teoria clasică a structurii se referă numai la izomerii ce iau naștere prin legarea diferită a atomilor între ei în cadrul unei molecule fără a ține seama de aranjarea spațială a acestora (**izomeri de constituție**). Odată cu definirea legăturii chimice ca o forță (vector caracterizat prin dreaptă suport, orientare în spațiu, modul-intensitate, etc.) prin progresele realizate în cadrul teoriei electronice a legăturilor chimice a fost posibilă evidențierea și interpretarea corectă și a altor tipuri de izomerie. Se confirmă astfel o serie de modele mai vechi (van't Hoff, Bell, 1874) privind tetravalența atomului de carbon (geometria tetraedrică) și se pun bazele stereochemiei (*stereospațiu*), capitol important al teoriei structurii care se referă în egală măsură și la relația existentă între reactivitatea compușilor organici și aranjarea în spațiu a atomilor moleculei.

O detaliere a geometriei moleculelor a fost posibilă și datorită progreselor realizate în tehnicile de investigare a acestora (spectre de raze X, IR, UV, VIZ, RMN, RES, etc.). Corelarea datelor experimentale cu rezultatele calculului de orbitali moleculari a condus la elucidarea unor aspecte esențiale privind legătura chimică (efecte electronice, distanțe interatomice, etc.) și reactivitatea compușilor organici.

În figura 9-1 sunt prezentate relațiile existente între diversele tipuri de izomeri.

9.1 Izomerie de constituție (de structură)

Din cele precizate anterior reiese clar faptul că pentru a stabili identitatea unei substanțe/ molecule se impune cunoașterea structurii acesteia. În acest scop chimia organică dispune de diverse tehnici. **Analiza elementală** evidențiază **formula brută/empirică**, corelarea acesteia cu diverse proprietăți fizice (masa moleculară, densitate, date spectrale, etc.) și chimice (analiză funcțională, reactivitate, etc.) permite stabilirea **formulei moleculare** și în final **structurale** prin selectarea corectă a unei structuri,

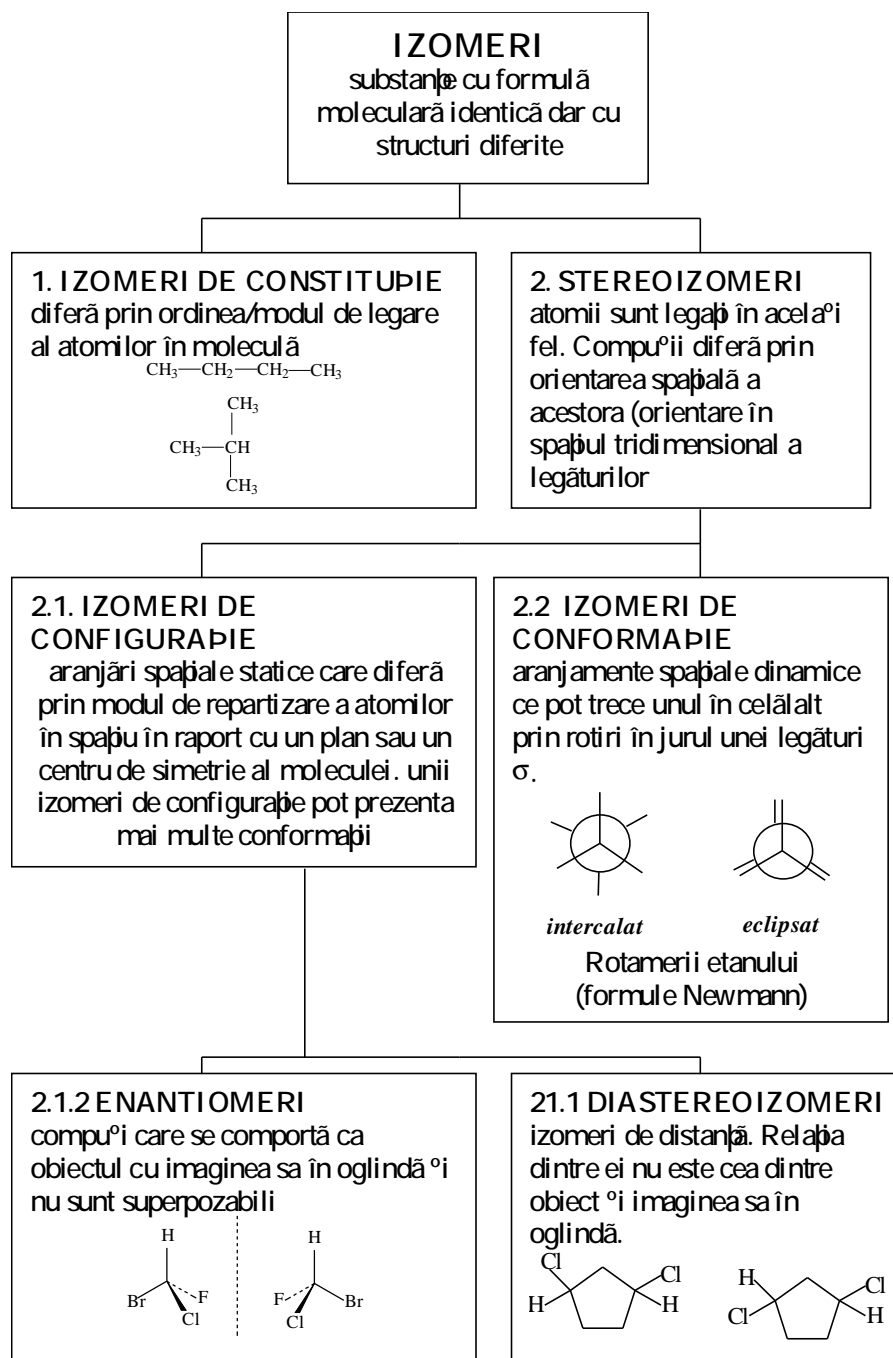
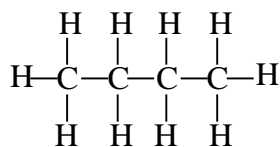


Fig.9-1 Relații între diversele tipuri de izomeri

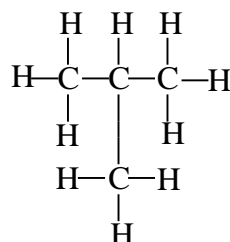
din multiplele alternative teoretic posibile care justifică ansamblul proprietăților fizico-chimice ale substanței.

Dintre tipurile de izomeri de structură amintim:

- izomeri de catenă:

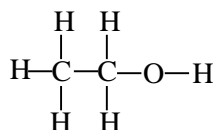


Butan



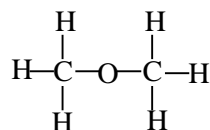
Izobutan

- izomeri de funcțiune:



Etanol

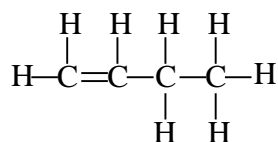
pf = 78.5°



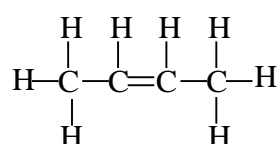
**Metoxi-metan
(dimetileter)**

pf = 23°

- izomeri de poziție:



**1-Butena
(but-1-ena)**



**2-Butena
(but-2-ena)**

Reprezentarea grafică a formulelor structurale este posibilă utilizând formule Kekule, formule condensate sau formule simplificate realizate prin linii frânte (conform fig. 9-2).

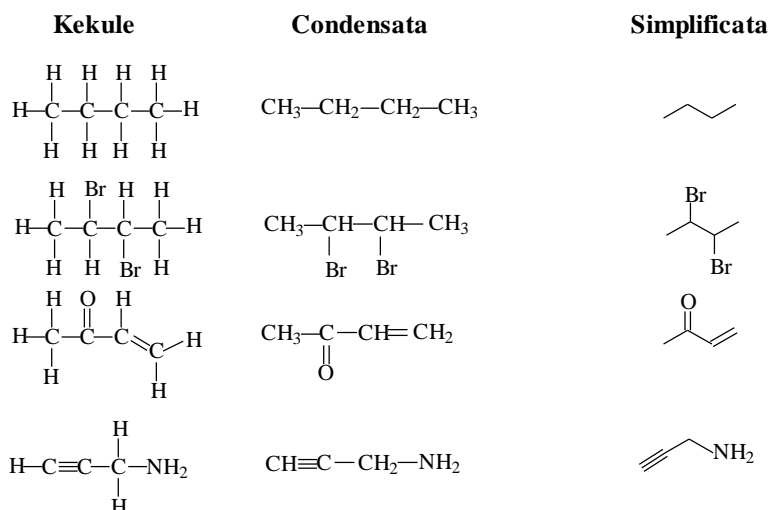


Fig. 9-2 Alternative de reprezentare grafică a structurii compușilor organici

Uneori pentru structuri simple se poate recurge la formulări ce sugerează modelul tetraedric (formule de configurație):

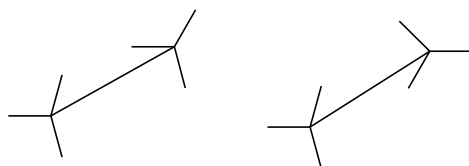


unde linia continuă reprezintă lanțul atomilor de carbon aflat în planul hârtiei, cea punctată atomii aflați în spatele acestuia, respectiv legăturile îngroșate atomii aflați în fața planului hârtiei.

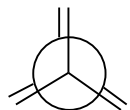
9.2 Stereoizomeri. Izomeri de conformație. Conformerii

Doi atomi de carbon hibridizați sp^3 legați printr-o legătură σ se pot roti împreună cu toți substituenții în jurul legăturii C-C. Faptul conduce la realizarea succesivă a unei infinități de aranjări spațiale, fiecare din ele reprezentând conformația unui izomer steric. Din multitudinea conformațiilor posibile moleculele adoptă cu precădere structurile mai sărace în energie care prezintă stabilitate maximă. Principalele alternative grafice de reprezentare a conformerilor sunt:

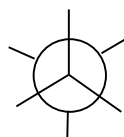
- formule perspective axiale:



- formule de proiecție Newmann:



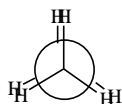
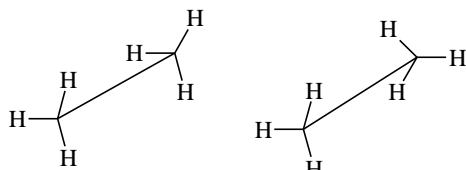
eclipsat



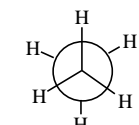
intercalat

În figura 9-3 sunt prezentate conformațiile unor alcani liniari.

Conformatia etanului

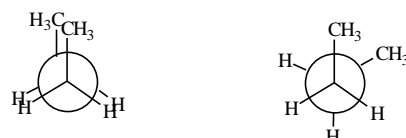


eclipsat



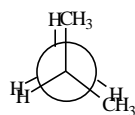
intercalat

Conformatia butanului

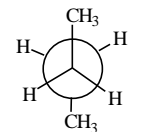


*sin-eclipsat
sin-periplanar*

*sin-intercalat
sinclinal
gauche*

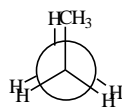
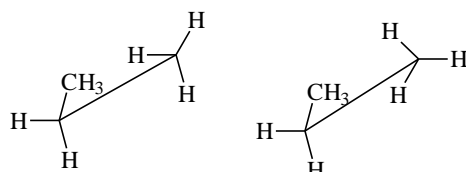


*anti-eclipsat
anticlinal*

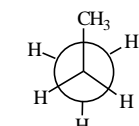


*anti-intercalat
anti-periplanar*

Conformatia propanului



eclipsat



intercalat

Fig. 9-4 Conformația unor alcani liniari

Se constată că din infinitatea conformațiilor posibile se detașează două situații limită: o conformație eclipsată ($\omega=0^\circ$) și o conformație intercalată ($\omega=60^\circ$) mai probabilă datorită energiei minime.

În cazul cicloalcanilor unghiurile dintre valențele atomului de carbon tetraedric (hibridizat sp^3) ar trebui să fie de 109.5° . Acest fapt ar implica realizarea unor tensiuni semnificative odată cu închiderea ciclului (devieri situate între 24.73° în cazul ciclopropanului și -23.26° pentru ciclooctan). Tensiuni minime se înregistrează la ciclopentan și ciclohexan - hidrocarburile ciclice cu stabilitate maximă (Baeyer - 1885).

În realitate detensionarea ciclurilor mai mari de 3 atomi se realizează prin devieri semnificative de la planaritatea moleculei (figura 9-5), iar în cazul ciclopropanului prin realizarea unor legături de-a lungul unei linii curbe în afara ciclului -legături tip banană.

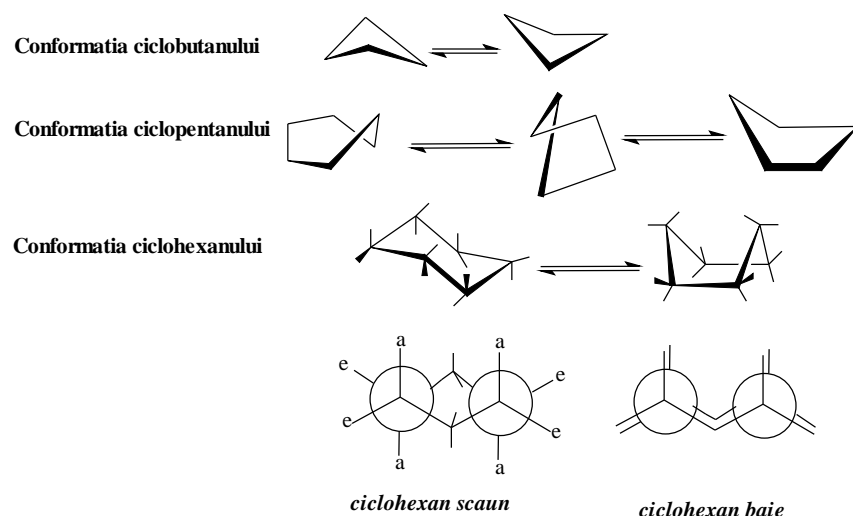


Fig. 9-5 Conformații posibile ale unor cicloalcani

În ciclohexanul scaun cele două resturi de etan posedă o conformație intercalată în timp ce în forma baie una eclipsată, mai puțin probabilă. Conformația scaun este lipsită de tensiuni angulare, unghiurile între valențe fiind cele dictate de hibridizarea sp^3 a atomului de carbon. Se constată că toate grupările CH_2 se află în aranjări intercalate cu alternanța legăturilor ecuatoriale (e) respectiv axiale (a) în cazul ciclohexanului nesubstituit, fapt ce elimină posibilitatea apariției altor tensiuni din considerente sterice. Diferențierea legăturilor C-H în axiale și ecuatoriale sugerează apariția unor

izomeri de conformație și în cazul ciclohexanului monosubstituit datorită orientării diferite a substituentului (figura 9-6).

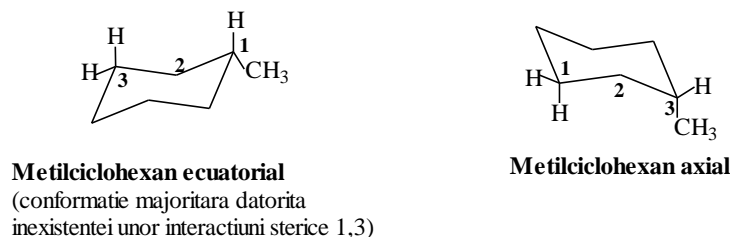


Fig. 9-6 Izomeri de conformație ai metil ciclohexanului

Subliniem faptul că formulele Newmann sunt frecvent utilizate în ultimi ani pentru precizarea conformației unor compuși organici care prin structura lor pot fi considerați formal ca derivând din etan sau ciclohexan prin înlocuirea unor atomi de hidrogen sau carbon cu heteratomi sau grupări funcționale. Faptul este exemplificat prin câte o conformație posibilă în cazul α -hidroxiacizilor, α -aminoacizilor și α -glucopiranozei în figura 9-8.

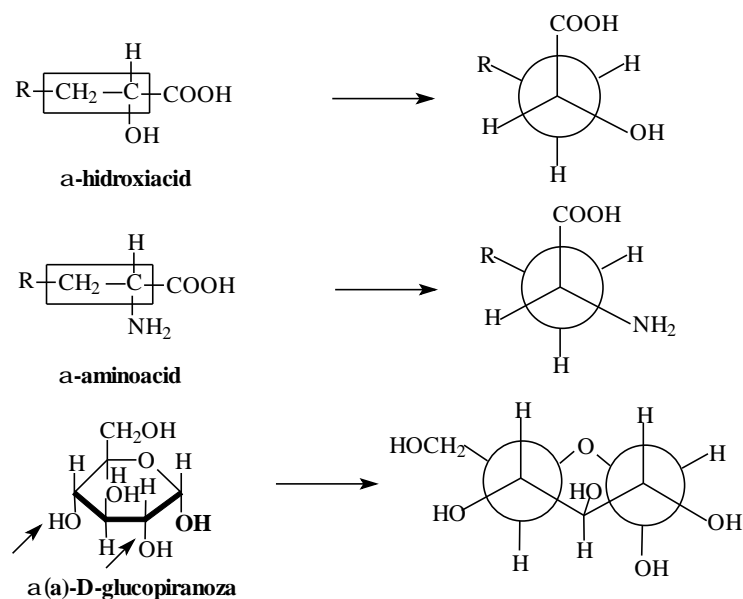


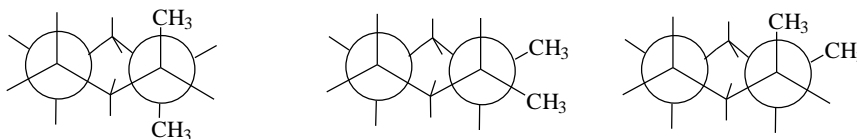
Fig. 9-7 Conformații posibile în cazul α -hidroxiacizilor, α -aminoacizilor și α -glucopiranozei sugerate grafic prin formule Newmann

9.3 Izomeri de configurație.

9.3.1 Diastereoizomeri

Așa cum s-a menționat izomeria de configurație apare datorită modului diferit de aranjare al atomilor în spațiu în raport cu un plan sau centru de referință din cadrul moleculei. În compușii disubstituiți ai cicloalcanilor (figura 9-8) sunt posibile două orientări spațiale rigide în raport cu planul de referință: izomerul *cis* când ambii substituenți se află de aceeași parte a planului (la distanță mică) și izomerul *trans* când cei doi substituenți se află unul de o parte iar celălalt de cealaltă parte a planului (la distanță mare).

1,2 - Dimetilciclohexan



Conformație
Configurație

a,a
trans

e, e
trans

e, a
cis

Biciclo [2, 2, 2] octan

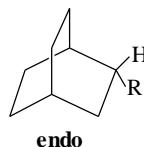
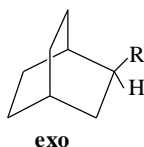


Fig. 9-8 Stereoizomeri ai 1,2-dimetil ciclohexanului și biciclo[2, 2, 2] octanului

Izomerii geometrici cis-trans sunt **diastereoizomeri** sau izomeri de distanță. Se constată că unui izomer de configurație (trans) îi corespund doi izomeri de conformație (a, a respectiv e, e). În cazul alcanilor biciclici și policiclici cu punte pot apare de asemenea diastereoizomeri: izomerul *exo* (substituentul se află de aceeași parte cu puntea și izomerul *endo* (substituentul este orientat în partea opusă punții).

Izomeria cis-trans apare frecvent și în cazul alchenelor când planul de referință este cel al dublei legături (fig. 9-9).

Compușii 1, 1, 2, 2 tetrasubstituiți ai etenei prezintă de asemenea o izomerie geometrică. În acest caz o relație univocă configurație-nomenclatură este posibilă prin utilizarea nomenclaturii E, Z.

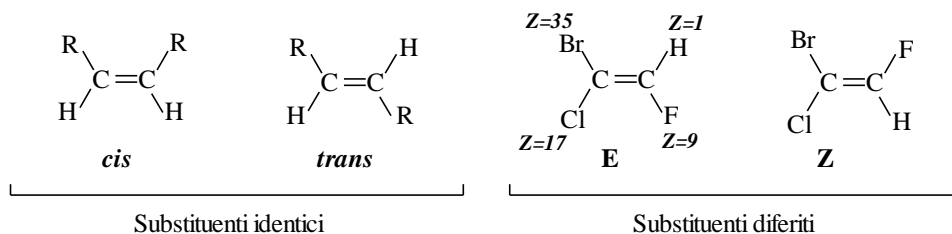


Fig. 9-9 Stereoizomeri ai etenei substituie

Se definește prioritatea substituenților conform următoarelor reguli:

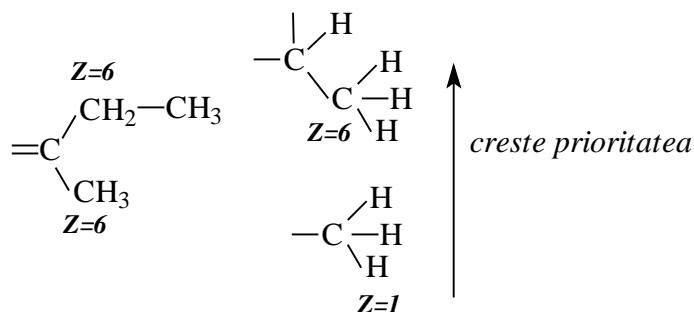
- prioritatea unui substituent este dată de valoarea numărului atomic Z. Examinând substituenții etenei din figura 9-9 se constată că în cazul carbonului 1 prioritate maximă prezintă atomul de brom iar în cazul celui de-al doilea carbon cel de fluor.

- Se definește izomer Z (*zusammen* - împreună) structura în care substituenții cu prioritate maximă / minimă de la fiecare atom de carbon se află la distanță minimă (Br - F, respectiv Cl-H).

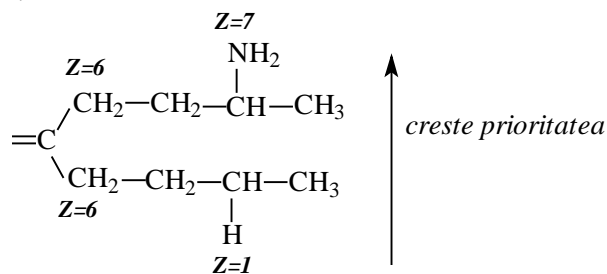
- Izomerul E (*entgegen* - opus) este reprezentat de configurația în care substituenții cu prioritate maximă / minimă se află la distanță maximă (Br-F, respectiv Cl-H).

• Pentru cazuri mai complicate se stabilesc următoarele regului:

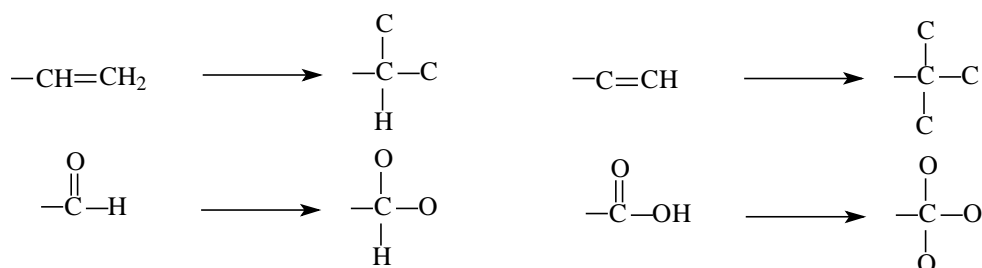
- atunci când apar ca primi substituenți la atomul de carbon hibridizat sp^2 atomi cu număr atomic identic, stabilirea priorității se face în raport cu atomii următori:



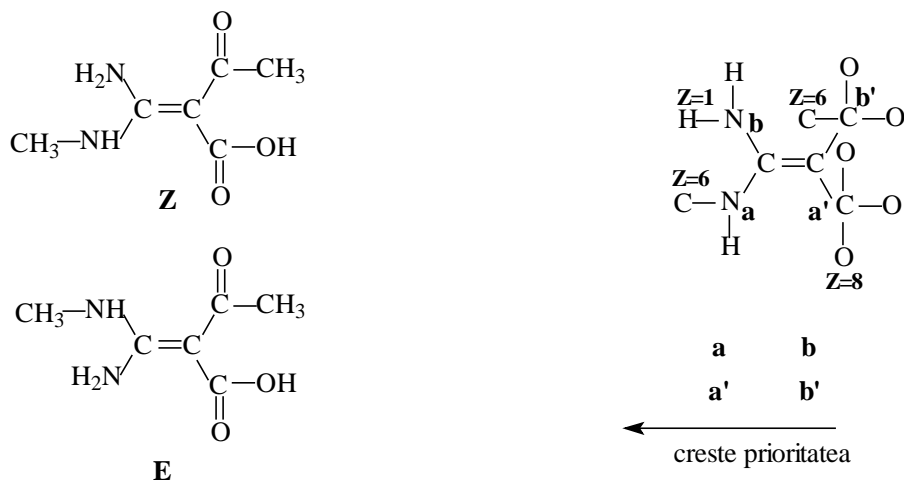
Același raționament poate fi continuat și pentru cazurile în care diferențierea a doi substituenți se poate realiza doar după un număr mai mare de legături:



• dublele și triplele legături sunt considerate ca legături individuale:



Astfel în cazul 1-amino 1-N-metil-amino, 2-acetil, 2-carboxi etenei sunt posibili izomerii:



Configurațiile *endo* și *exo* apar și la alte structuri ciclice, care formal pot fi considerate ca derivând de la cicloalcani.

9.3.2 Enantiomeri

Un alt tip de stereoizomeri îl reprezintă acela **obiect-imagine în oglindă** (*mirror image stereoisomerism*). În acest caz moleculele stereoizomere se află între ele în același raport ca mâna stângă cu mâna dreaptă, nefiind superpozabile prin mișcări de rotație sau translație în spațiu (figura 9-10). Relația de enantiomerie (*enantios* -opus, greacă) între moleculele chirale (*chiara*-mână) arată că ele nu pot fi suprapuse peste imaginea lor în oglindă.

- **Molecule chirale**

O serie de reacții chimice conduc la izomeri de configurație nesuperpozabili cu imaginea lor în oglindă. În figura 9-11 se prezintă producerea de reacție rezultată la bromurarea fotochimică a butanului. Așa cum se constată cei doi izomeri de configurație nu sunt indetici nefiind superpozabili; moleculele lor sunt chirale.

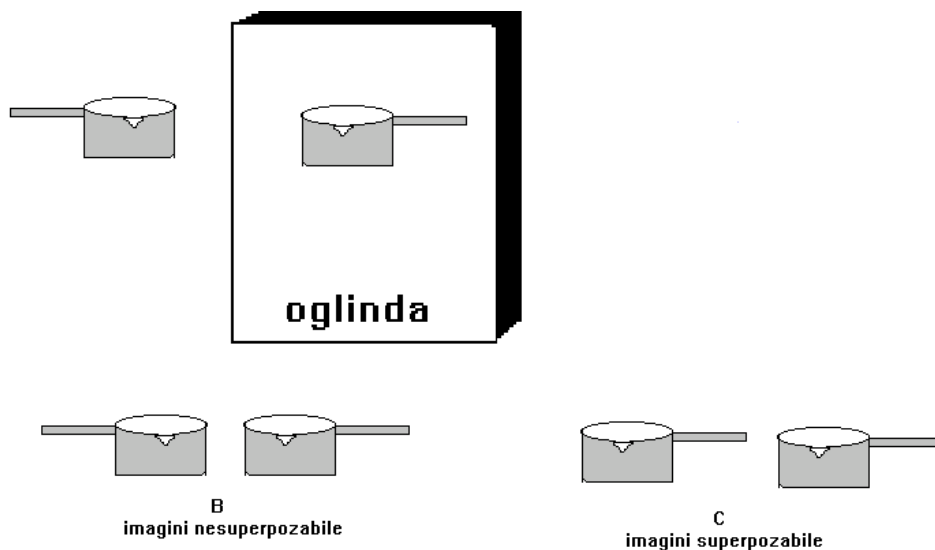


Fig. 9-10 Relații de enantiomerie. Structuri chirale

În opoziție cu moleculele chirale, ca cea a 2-bromobutanului compuşii ce posedă structuri superpozabile cu imaginea lor în oglindă se numesc **achirale**.

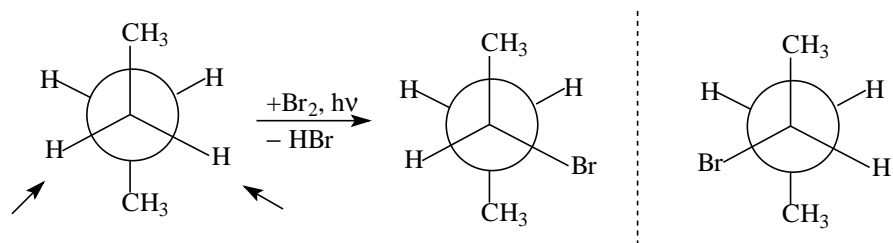


Fig. 9-11 Formarea 2-bromobutanului prin înlocuirea unui hidrogen de la carbonul secundar din butan prin reacție fotochimică cu bromul

Toate exemplele de molecule chirale menționate conțin un atom de carbon legat de substituenți diferiți. Acesta se numește carbon asimetric sau stereocentru. Centrele de acest tip sunt notate cu un asterisc (*). Moleculele ce posedă stereocentri sunt totdeauna chirale. Structurile chirale pot fi distinse de cele achirale prin examinarea simetriei moleculei. Toate moleculele chirale nu au un plan de simetrie. Dacă un atom de carbon posedă cel puțin 2 substituenți identici moleculea admite un plan de simetrie determinat de atomul de carbon și ceilalți doi substituenți diferiți. Ea este achirală (figura 9-12).

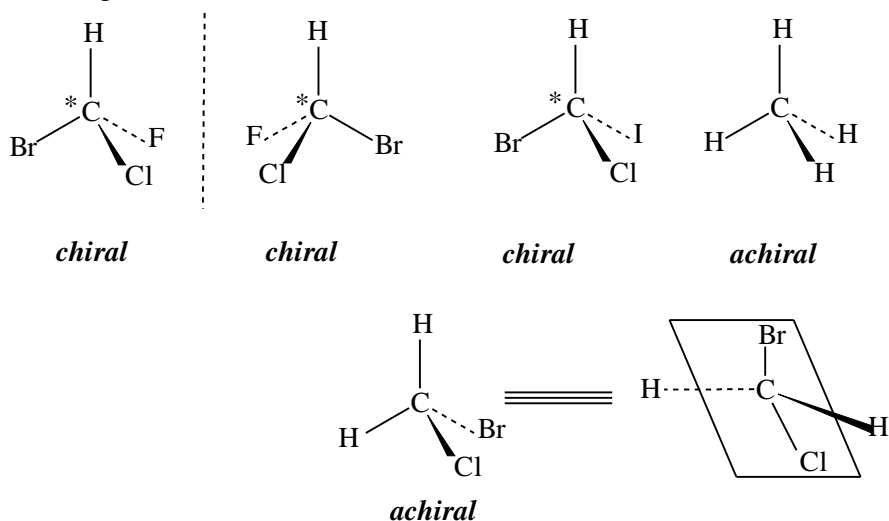


Fig. 9-12 Molecule chirale și achirale

Tipuri de chiralitate

- **Chiralitate centrală** - caracterizează moleculele care au unul sau mai multe centre chirale (carbon asimetric).

- **Chiralitate axială** - se raportează la o axă intermediară care poate deveni axă de chiralitate. În figura 9-13 sunt prezentați conformerii sin-intercalați ai butanului care sunt molecule chirale. Chiralitatea de axă mai apare la alene, spirani, derivați o, o'-disubstituiți ai bifenilului, etc.

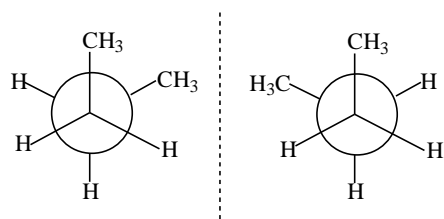


Fig. 9-13 Conformeri sin - intercalați ai butanului

- **Chiralitate planară** - se întâlnește în molecule de tip ansa (ansa-mâner, latină) conform figurii 9-14.

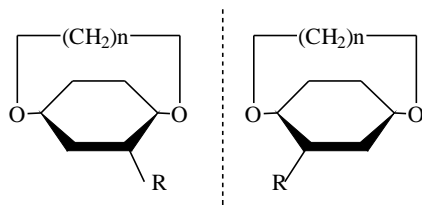


Fig. 9-14 Molecule tip ansa cu chiralitate planară

- **Chiralitate elicoidală** - se datorează formei de elice a moleculei fiind o consecință a chiralității de axă. Scheletul moleculei poate fi ca un filet spre dreapta, respectiv spre stânga. Un exemplu elocvent îl constituie configurația proteinelor.

Activitatea optică

Activitatea optică reprezintă proprietatea unei substanțe de a roti planul luminii polarizate atunci când aceasta se refractă/trece prin ea. Pentru o bună înțelegere a acestui fenomen se impune precizarea următoarelor noțiuni:

- **lumină monocromatică** - reprezintă radiații electromagnetice de tip luminos cu lungime de undă constantă;
- **lumină polarizată** (lumină plan polarizată) - este o lumină monocromatică la care toți vectorii electrici oscilează într-un singur plan, iar toți vectorii magnetici într-un alt plan perpendicular pe primul;
- **planul luminii polarizate** este planul descris de vectorul electric cu direcția de propagare.

- **substanțe optic active** - au proprietatea de a roti planul luminii polarizate atunci când aceasta se refractă prin ele. Pot fi **dextrogire(+)** -când rotesc planul luminii polarizate spre dreapta (*dexter*-dreapta, lat.) respectiv **levogire (-)**-când rotesc planul luminii polarizate spre stânga (*levos* - stânga, lat.). În toate cazurile activitatea optică poate fi corelată cu asimetria unei structuri. Ea poate fi: **permanentă** când se datorează asimetriei moleculei (se păstrează în soluții, topitură, etc.) sau **temporară** -dacă asimetria este proprie doar sistemului de cristalizare. În acest caz ea dispare la topirea substanței sau la dizolvare, odată cu dispariția asimetriei sistemului (ex. cuarț (+) și (-), blendă (+) și (-), etc.).

- **enantiomeri, izomeri optici , antipozi optici** - izomeri de configurație ce rotesc planul luminii polarizate în sensuri diferite dar cu unghiuri egale. Moleculele acestora sunt chirale.

- **amestec racemic**- amestec echimolecular a doi enantiomeri, optic inactiv prin compensarea intermoleculară. De exemplu la bromurarea butanului cei doi enantiomeri rezultați sunt sub formă de racemic(fig. 9-11).

Rotația optică se măsoară cu polarimetrul. Schematic modul de realizare este prezentat în figura 9-15.

Activitatea optică fiind o proprietate a moleculelor, fiecare moleculă chirală va roti planul luminii polarizate cu o valoare constantă. Activitatea optică a unei substanțe se exprimă prin rotația specifică $[\alpha]$.

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

unde:

- D-radiația monocromatică -linia galbenă a sodiului;
- t-temperatura;
- l - lungimea stratului de soluție parcurs de lumina polarizată (dm);
- c-concentrația soluției în g/l

- **puritatea optică** - o substanță formată dintr-un singur enantiomer se numește optic pură. În acest sens un racemic are puritatea zero.

$$\% \text{ puritate optica} = \frac{[\alpha]_D^t \text{ proba}}{[\alpha]_D^t \text{ enantiomer pur}} \cdot 100$$

În esență puritatea optică exprimă excesul unui enantiomer în amestec.

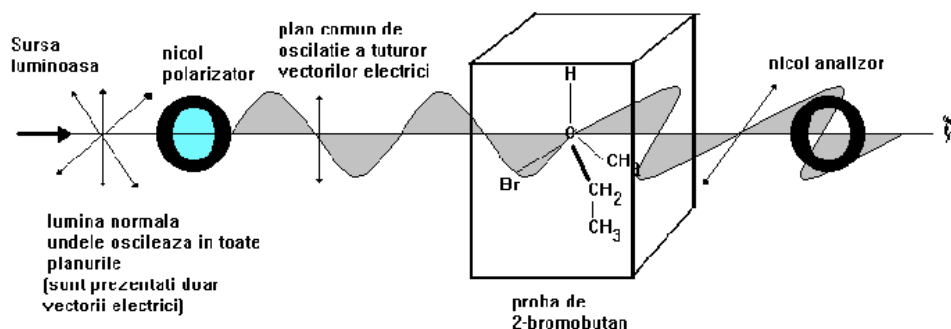


Fig. 9-15 Măsurarea rotației optice în cazul (-) 2 -bromo butanului cu polarimetrul

Configurație absolută -stereocentri R-S (convenția CIP - Cohn, Ingold, Prelogg)

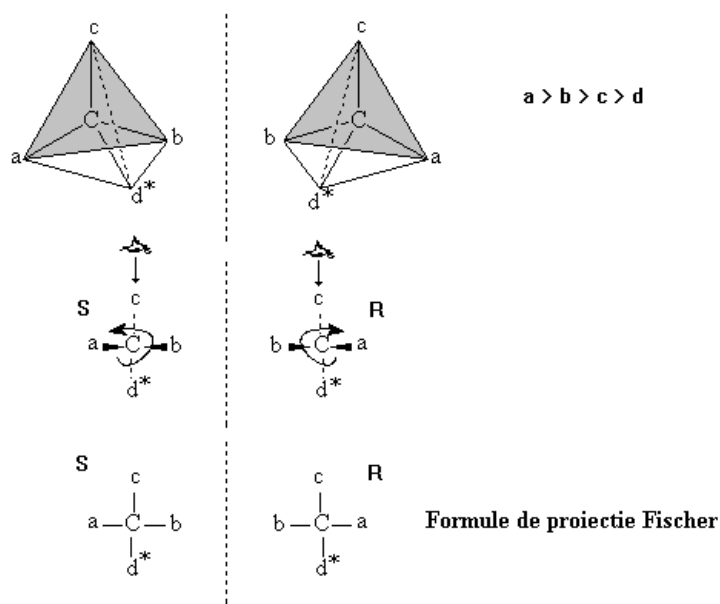
Difracția cu raze X permite determinarea configurației absolute dar precizarea activității optice este posibilă doar pe baza determinărilor experimentale. Din acest motiv se impune realizarea unei nomenclaturi adecvate în vederea corelării univoce a configurației cu aceasta. Pentru precizarea configurației în cazul unui stereocentru tetraedric se procedează astfel:

- se stabilește prioritatea substituenților (vezi cap. 9.3.1);
- se privește fața tetraedrului opusă substituentului de prioritate minimă.
- pe fața tetraedrului aflată în fața ochilor stabilim sensul de deplasare în direcția descreșterii priorității substituenților (fig. 9-16);
 - dacă deplasarea se realizează spre dreapta (în sensul acelor de ceasornic) izomerul poartă denumirea **R**;
 - dacă deplasarea se realizează spre stânga (în sensul opus acelor de ceasornic) izomerul poartă denumirea **S**;

Formule de proiectie Fischer

Utilizarea modelului tetraedric este incomodă. Convenția Fischer simplifică mult alternativa grafică de prezentare (vezi fig. 9-16). Dacă stereocentru se află în planul hârtiei atunci substituenții aflați pe orizontală (muchia continuă) se află în fața acesteia, iar cei aflați pe verticală (muchia punctată) se află în spate.

Rezultă că la rotirea tuturor substituenților pe fața tetraedrului opusă substituentului cu prioritate minimă (în jurul legăturii c-d) configurația atomului de carbon nu se schimbă (fig. 9-17).



* substituentul cu prioritate minimă trebuie plasat obligatoriu în partea de jos a tetraedrului

Fig. 9-16 Alternative grafice de reprezentare a configurației unui stereocentru

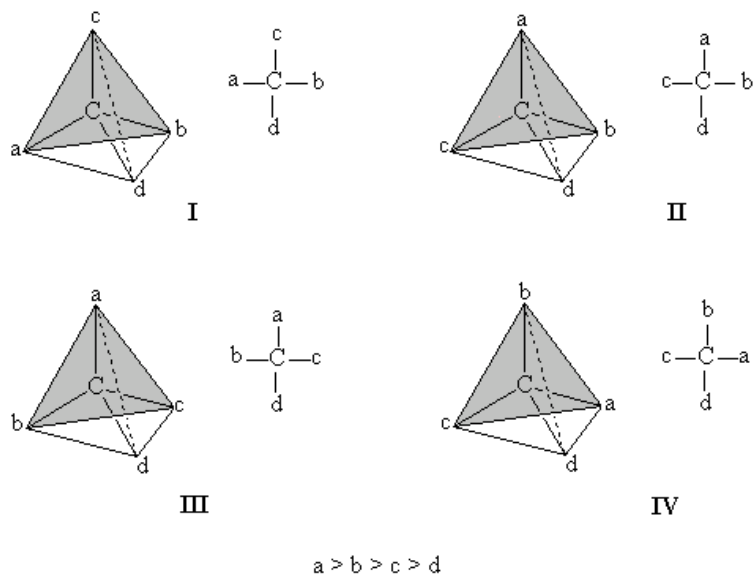


Fig. 9-17 Efectul inversării substituenților asupra configurației

În formulele de proiecție Fischer aceasta înseamnă două schimbări succesive ale substituenților. Schimbarea locului numai a doi substituenți duce la inversarea configurației (configurațiile I și II din fig. 9-17).

Prin tradiție în cazul glicerinalhidei au fost propuse pentru cei doi enantiomeri formulele prezentate în figura 9-18, configurații dovedite ulterior ca fiind cele reale prin spectre de raze X. Se constată ușor că D(+) glicerinalhida posedă un stereocentru R, iar L(-) glicerinalhida posedă un stereocentru S.

Din cele menționate rezultă că și formulele Fischer pot fi folosite în vederea determinării configurației absolute.

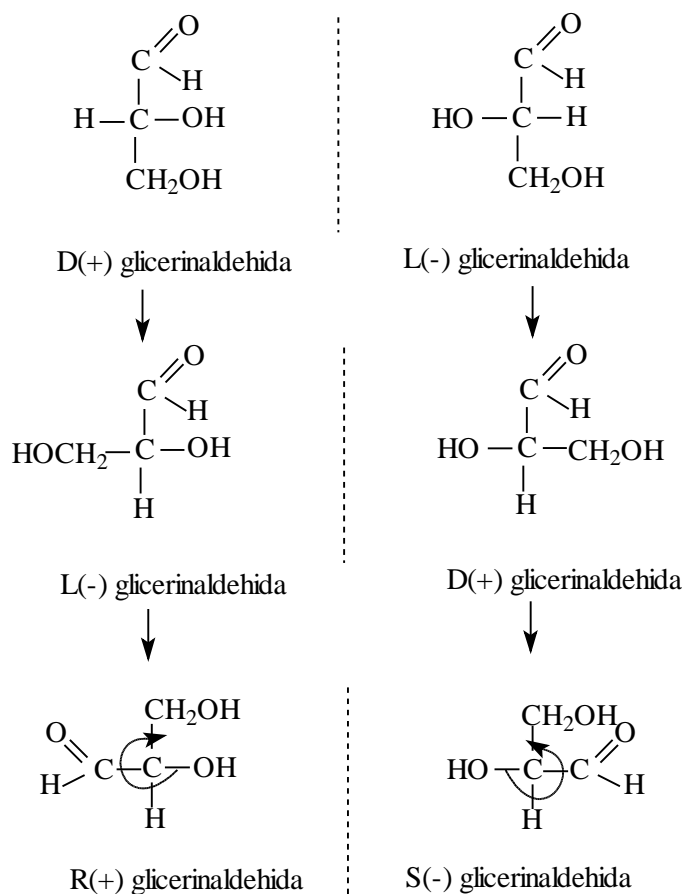


Fig. 9-18 Transformări formale ale configurației glicerinalhidei

- **Moleculă cu mai mulți stereocentri**

În cazul; prezenței într-o moleculă a mai multor stereocentri fiecare dintre aceștia într-un caz real pot avea fie configurația R fie configurația S. Este posibilă deci existența a mai multor stereozomeri. O parte din moleculele acestora se vor afla între ele în raport de enantiomerie (conform tabelului 9-1).

Tabelul nr. 9-1

Configurații posibile pentru moleculele cu 2 respectiv 3 stereocentri

Compus nr.	I	II	III	IV
C ₁ *	R	S	R	S
C ₂ *	S	R	R	S
	enantiomeri		enantiomeri	
	<i>diastereoizomeri eritro</i>		<i>diastereoizomeri treo</i>	

Compus nr.	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
C ₁ *	R	S	R	S	R	S	R	S
C ₂ *	R	S	S	R	R	S	S	R
C ₃ *	R	S	S	R	S	R	R	S
	enantiomeri		enantiomeri		enantiomeri		mezo	

Denumirile de *eritro* și *treo* provin de la enantiomerii eritrozei și treozei (fig. 9-19).

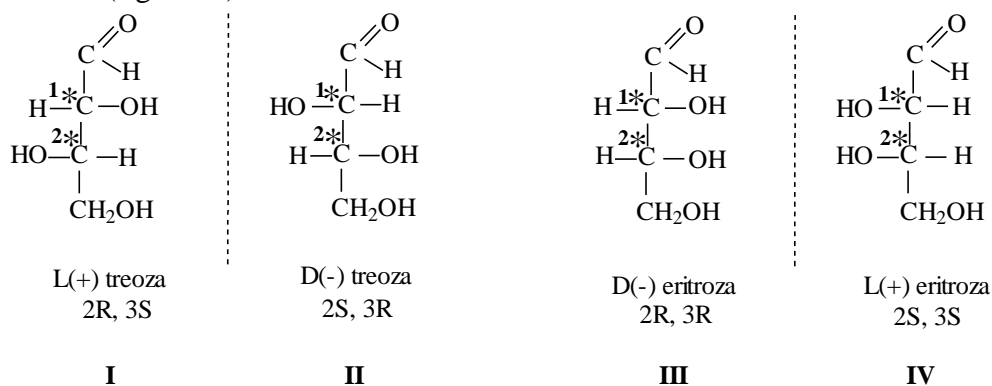


Fig. 9-19 Stereoizomerii aldo-treozei

Diastereoizomerii sunt izomeri de distanță; în configurația eritro substituții de prioritate minimă de la cei doi atomi de carbon chirali se află la distanță minimă în timp ce în forma treo la distanță maximă. În cazul moleculelor cu mai mulți atomi de carbon chirali activitatea optică reprezintă suma algebrică a activităților optice proprii fiecărui stereocentru. Examinând situația stereoizomerilor prezentați în tabelul 9-1 și figura 9-19 se constată următoarele:

- dacă o moleculă conține n atomi de carbon chirali sunt posibili 2^n izomeri optici; (4 pentru $n=2$, respectiv 8 pentru $n=3$);
- stabilirea configurației absolute în cazul compușilor I-IV din figura 3-19 implică efectuarea unor modificări formale de așa manieră încât fiecare din cei doi atomi de hidrogen (de prioritate minimă) să se afle pe verticală (în spatele planului hârtiei):

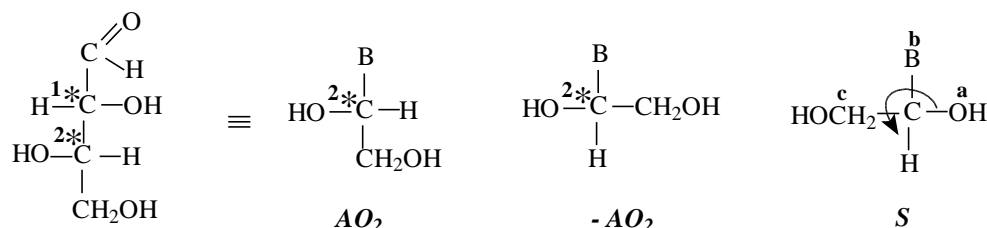
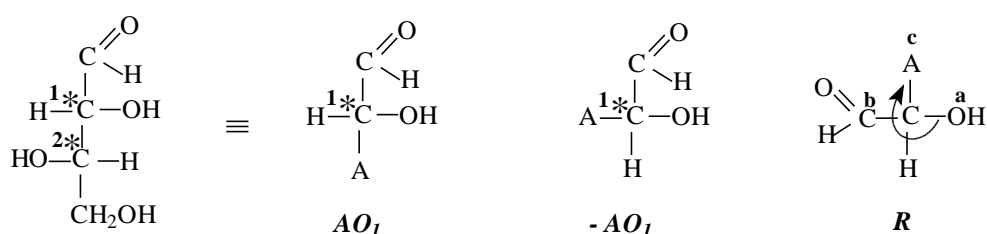


Fig. 9-20 Stabilirea configurației absolute a unui izomer eritro

- dacă se admite că $|\alpha_1| > |\alpha_2|$ unde α_1 este rotația proprie lui C_1^* respectiv α_2 a lui C_2^* , atunci pentru izomerii din figura 9-19 activitatea optică se prezintă astfel:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{I}(+)} &= \alpha_1 - \alpha_2; \\ \alpha_{\text{II}(-)} &= -(\alpha_1 - \alpha_2); \\ \alpha_{\text{III}(+)} &= (\alpha_1 + \alpha_2); \\ \alpha_{\text{IV}(-)} &= -(\alpha_1 + \alpha_2);\end{aligned}$$

Evident $\alpha_{\text{I}(+)} \neq \alpha_{\text{III}(+)}$ și $\alpha_{\text{II}(-)} \neq \alpha_{\text{IV}(-)}$ iar compușii I, IV respectiv II, III nu sunt enantiomeri configurațiile lor nefiind în aceeași raport ca obiectul cu imaginea în oglindă.

• Dacă $C_1 \equiv C_2$ (fig. 9-21) atunci $\alpha_1 = \alpha_2$ deci compușii I și II nu sunt optic activi prin compensare intramoleculară, aceste forme fiind denumite *mezo* (prezentând un plan de simetrie).

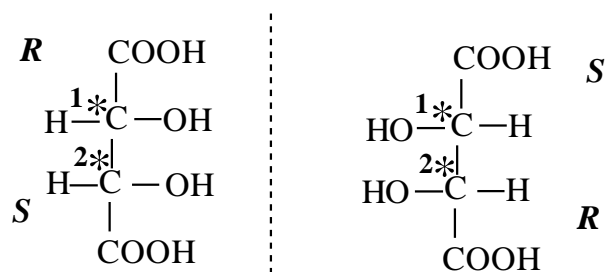


Fig. 9-21 Acid tartric - diastereizomeri mezo

Este interesant de precizat faptul că izomerii E -Z (respectiv cis-trans) ai cicloalcanilor substituiți reprezintă diastereoizomeri ciclici. ^ai în acest caz pentru fiecare stereocentru se poate stabili configurația absolută R-S. (fig. 9-22). Astfel compușii I și II respectiv III și IV sunt enantiomeri ai unor diastereoizomeri chirali.

^ai în cazul diastereoizomerilor ciclici pot apare forme mezo (fig. 9-23) dar numai pentru conformerilor eclipsați (baie) care pot prezenta structuri simetrice (admit plan de simetrie).

Stereochimia reacțiilor chimice

Înainte de a discuta despre stereochimia reacțiilor chimice se impune clarificarea unor noțiuni:

- **compuși prochirali** - compus achirali sau chirali care conțin în moleculă un element virtual de chiralitate (centru sau plan) prin a cărui modificare rezultă un centru chiral.
- **atomi/grupe stereotopice** - un atom de carbon dintr-un compus prochiral ce poate deveni chiral printr-o transformare chimică. De exemplu o grupare CH_2 din molecula n-butanului care prin substituție generează butanul 2-substituit (moleculă chirală).
- **protoni enantopici** - atomi de hidrogen prin a căror înlocuire rezultă enantiomeri (atomii de hidrogen din gruparea CH_2 menționată anterior).

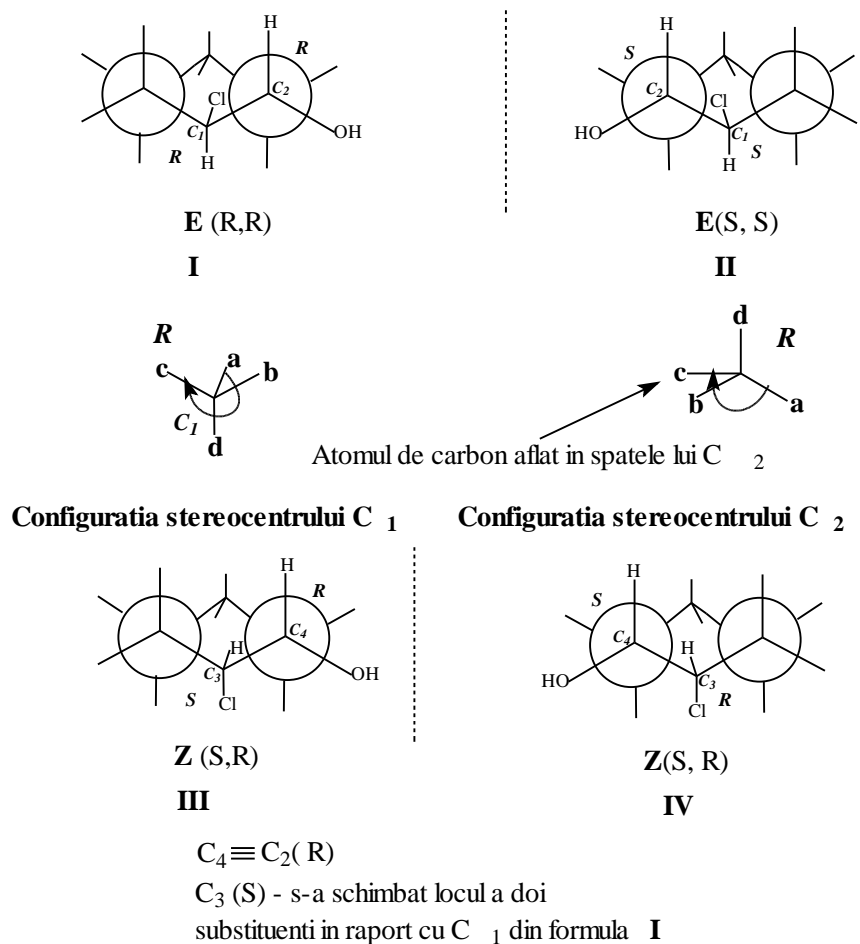


Fig. 9-22 Relația de diastereoizomerie între E și Z 1-cloro2-hidroxi ciclohexan (conformer scaun)

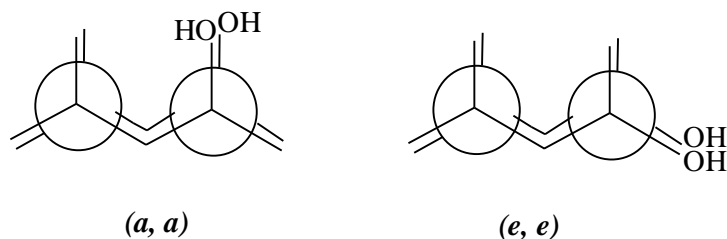


Fig. 9-23 Mezo-dia stereoisomeri ai 1, 2-dihidroxi ciclohexanului (conformer baie)

- **protoni diastereotopici** - protonii unei grupări CH_2 învecinați într-o moleculă cu un centru chiral. Prin înlocuirea lor rezultă diastereoizomeri (de exemplu în 2-hidroxi-butan atomii de hidrogen legați de carbonul C_3 sunt diastereotopici).

- **fețe stereotopice/diastereotopice** - atomul de carbon hibridizat sp^2 cu o geometrie trigonală. Atacul poate fi realizat cu egală probabilitate pe cele două fețe ale planului. Dacă prin acest atac rezultă o moleculă chirală fețele se numesc **stereotopice**, iar dacă rezultă diastereoizomeri **diastereotopice** (față Si \Rightarrow enantiomer S, față Re \Rightarrow enantiomer R).

În continuare vom trata succint câteva aspecte legate de stereochimia reacțiilor chimice.

- **Transformări chimice ale unui centru chiral**

Substituația nucleofilă monomoleculară $\text{S}_{\text{N}}1$

Așa cum rezultă din mecanismul de reacție prezentat în figura 9-24 hidroliza atât a 1S-cloro-1-fenil etanului (α -S-cloroetilbenzen) **I** cât și a 1R-cloro-1-fenil etanului (α -R-cloroetilbenzen) **II** conduce la α -hidroxi-etil benzen sub formă de racemic.

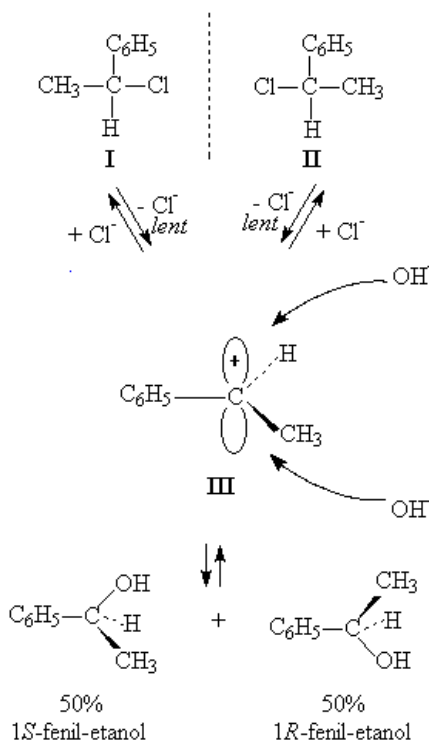


Fig. 9-24 Hidroliza 1-cloro-1-fenil etanului prin substituție nucleofilă mononucleară SN_1

Aceasta deoarece eliminarea lentă a anionului de halogen conduce la un singur cation achiral **III** care poate fi atacat rapid într-o etapă ulterioară de gruparea OH- pe ambele fețe conducând la 1-fenil etanol ca racemic.

Substituția nucleofilă dimoleculară SN_2 (inversia Walden)

În acest caz procesul decurge prin apariția unei stări de tranziție. Așa cum se vede în figura 9-25 atacul nucleofil al grupării OH- asupra 2R-cloro butanului **I** conduce lent la starea de tranziție **II** care apoi generează 2S-hidroxi butanul **III**. În mod analog dacă se pornește de la 2S-cloro butan rezultă 2R-hidroxi butanul. Acest proces ce decurge cu schimbarea configurației este cunoscut sub numele de *inversie Walden*.

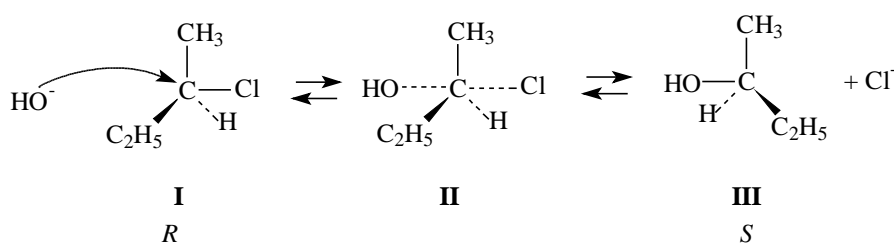


Fig. 9-25 Hidroliza 2R-cloro butanului prin mecanism dimolecular

Reducerea derivaților iodurați cu HI

Dacă în urma unei reacții chimice la care participă o moleculă chirală (optic activă) dispare centrul chiral, produșii de reacție sunt optic inactivi (fig. 9-26).

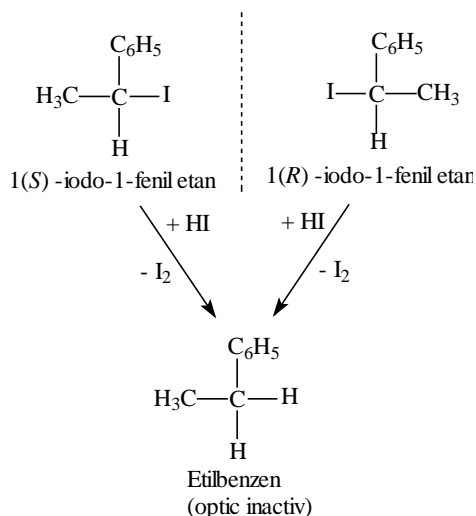


Fig. 9-26 Reducerea 1-iodo-1-fenil etanului cu acid iodhidric

Transformări chimice cu participarea unor compuși prochirali prin atac la un carbon stereotopic

O reacție interesantă de acest tip o constituie bromurarea fotochimică (SR) a etil benzenului. În acest caz un proton enantopic de la carbonul 1 al restului etil este înlocuit cu brom. Procesul decurge cu formarea unui intermediar radicalic plan ce posedă două fețe stereotopice. Din reacție rezultă 1-bromo-1-fenil etanul ca amestec racemic (fig. 9-27).

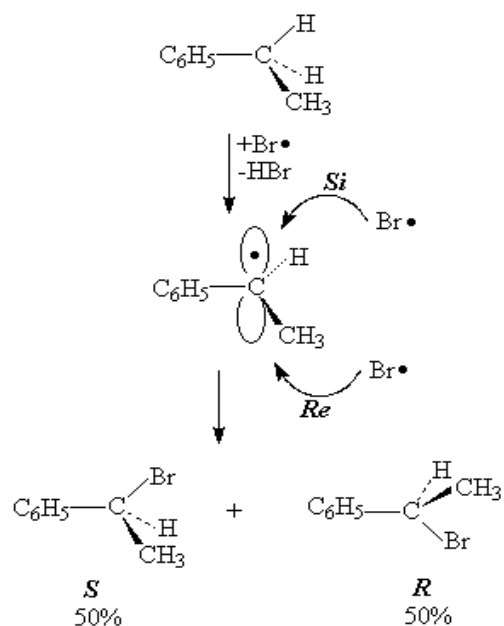


Fig. 9-27 Bromurarea etilbenzenului la α -brom etilbenzen

Transformări chimice prin substituirea unui proton stereotopic

În această categorie de reacții se înscriu bromurarea fotochimică a 1(S) -bromo-2-cloro-1-fenil etanului (fig. 9-28). Și în acest caz procesul decurge cu formarea unui intermediar radicalic plan ce posedă două fețe stereotopice. Din reacție rezultă 1,2-dibromo-2-cloro 1-fenil etan sub forma a doi stereoizomeri 1S, 2S, respectiv 1S, 2R.

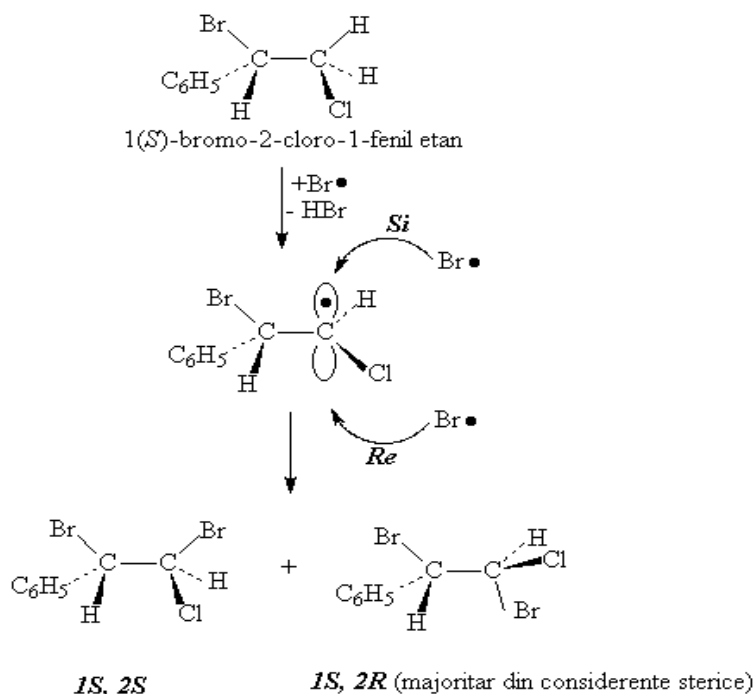


Fig. 9-28 Bromurarea radicalică a 1-bromo-2-cloro 1-fenil etanului

Transformări chimice cu participarea unor molecule prochirale ce posedă fete stereotopice sau diastereotopice

• **Adiția nucleofilă a HCN la gruparea carbonil**

Așa cum rezultă din fig. 9-29 din reacție rezultă cu probabilitate egală S și R cianhidrină ca amestec racemic. Comportări analoge prezintă și zaharidele generând prin adiție nucleofilă intramoleculară anomeri α și β .

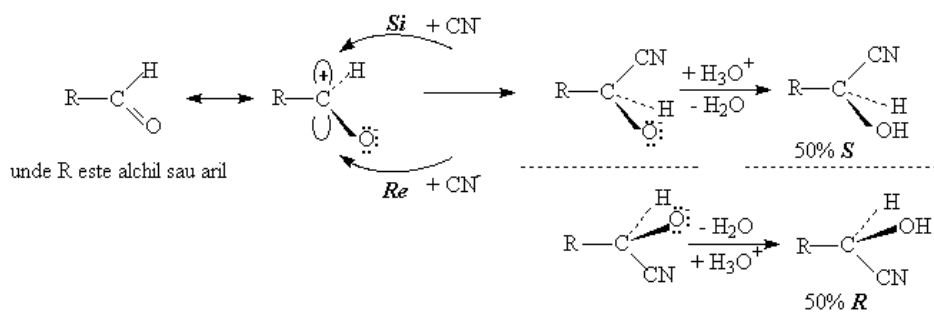


Fig. 9-29 Adiția HCN la compuși carbonilici

Oxidarea alchenelor la dioli

În funcție de alternativa utilizată din reacție pot rezulta diverși diastereoizomeri (fig. 9-30). Astfel dacă oxidarea se realizează cu KMnO_4 în mediu bazic se obțin *cis*-dioli. La o transformare în etape cu formarea intermediară a epoxidului urmată de hidroliză rezultă însă *trans*-diolul (reacții stereoselective).

• **Racemici**

Racemicii reprezintă amestecul echimolecular a doi enantiomeri. Ei sunt optic inactivi prin compensare intermoleculară.

Formarea racemicilor din compuși achirali

Așa cum s-a văzut în sintezele prezentate în figurile 9-24 și 9-27 pornind de la compuși achirali au rezultat enantiomeri sub forma unor amestecuri racemice. Sintezele de acest tip se numesc sinteze simetrice.

Racemizarea

De multe ori la dizolvarea unui enantiomer pur în soluții apoase (cataliză acidă sau bazică) are loc transformarea unui enantiomer în celălalt până la formarea unui amestec echimolecular al celor doi enantiomeri. Un exemplu de racemizare posibilă prin intermediul unui cation este prezentat în figura 9-24.

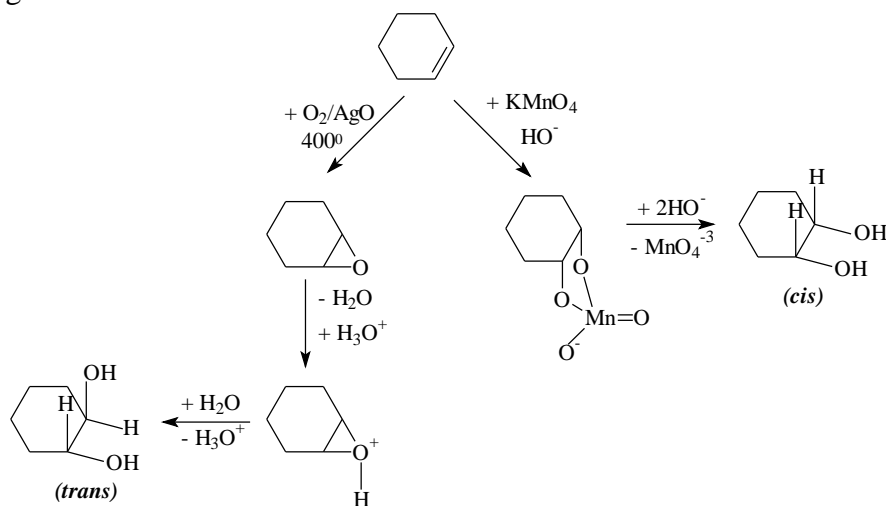


Fig. 9-30 Reacții de oxidare ale ciclohexenei

Epimerizarea reprezintă o transformare ce implică racemizarea unui singur centru chiral dintr-o moleculă cu mai multe centre chirale. Diastereoizomerii formați se numesc **epimeri**. Epimerizarea este un fenomen des întâlnit în chimia zaharidelor. În figura 9-31 se prezintă

epimerizarea la atomii de carbon C₁ și C₂ ai unei aldoze (transpoziție Bruyn -von Eckenstein).

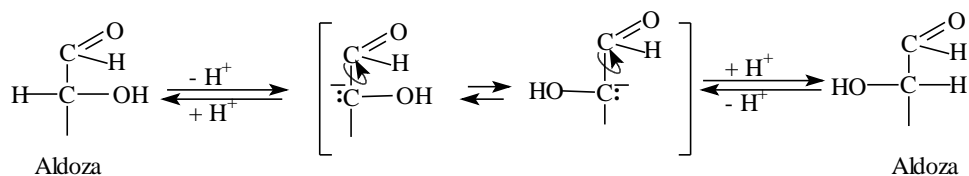


Fig. 9-31 *Transpoziția Bruyn -von Eckenstein*

Metode de separare a enantiomerilor din racemici

Enantiomerii au proprietăți fizice și chimice practic identice cu excepția sensului de rotire a planului luminii polarizate (unul este dextrogir , iar celălalt levogir -). Din acest motiv izolarea lor din racemic nu se poate face prin metodele fizice sau chimice uzuale. Dintre alternativele posibile de izolare menționăm:

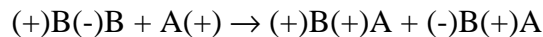
- **Separarea mecanică a cristalelor (Pasteur)**

Metoda pornește de la constatarea că și cristalele enantiomerilor se află în același raport ca și obiectul cu imaginea sa în oglindă. Atunci când conglomeratele cristaline sunt separabile sub microscop cristalele enantiomerilor se pot izola. Pe această cale, de interes istoric astăzi, a izolat Pasteur dextro- și levo- tartratul de sodiu și potasiu din racemicul corespunzător (tartrul de vin).

- **Separarea prin transformare în diastereoizomeri**

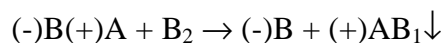
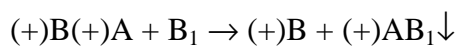
Diastereizomerii au, spre deosebire de enantiomeri, proprietăți fizice și chimice diferite (puncte de fierbere, puncte de topire, solubilități, etc.) fapt ce permite separarea lor. Metoda de separare este aplicabilă în cazul racemicilor unor acizi sau baze care prin modificări reversibile pot genera substanțe ce se pot implica în echilibre protolitice. Acestea pot fi transformate în diastereoizomeri prin neutralizare cu un enantiomer pur. În cazul unui amestec racemic al unei baze, de exemplu, procesul de separare implică următoarele etape:

- obținerea diastereoizomerilor prin neutralizare fie cu un acid dextro-A(+) fie cu unul levo A(-). Pentru primul caz rezultă:



- separarea diastereizomerilor prin metode fizice: recristalizare, cromatografie pe coloană, etc.

- izolarea enantiomerilor din diastereoizomerii izolați;



B_1 trebuie astfel ales încât $(+)\text{AB}_1$ să fie un precipitat sau să existe o altă alternativă comodă de îndepărtare a sa când se află în amestec cu unul din enantiomerii lui B.

- **Metoda biologică**

Unele mucegaiuri, bacterii și drojdii crescute pe medii conținând racemici distrug sau transformă/consumă practic unul din antipozii, rămânând în soluție unul din enantiomeri care poate fi izolat. Evident în acest caz se pierde unul din enantiomeri. În tabelul 9-2 sunt prezentate date privind comportarea selectivă a mucegaiului *Penicilium glaucum* față de o serie de amestecuri racemice.

Tabelul nr. 9-2

Comportarea mucegaiului *Penicilium glaucum* în prezența unor amestecuri racemice.

Nr. crt.	Racemic	Enantiomer asimilat	Enantiomer ce poate fi izolat
1	(±) tartrat de amoniu	(+)	(-)
2	(±) acid lactic	(-)	(+)
3	(±) acid glicerici	(-)	(+)
4	(±) acid mandelic	(-)	(+)
5	(±) alanina	(+)	(-)
6	(±) leucina	(-)	(+)
7	(±) acid asparagici	(-)	(+)

- **Sinteze asimetrice**

Așa cum s-a arătat anterior (vezi fig. 9-28) la transformarea unei molecule prochirale în enantiomeri nu întotdeauna aceștia rezultă în cantități egale (sub formă de racemic). Sintezele de acest tip, în care la crearea unui centru chiral într-o moleculă prochirală unul din enantiomeri se formează în proporție mai mare față de celălalt sunt cunoscute sub numele de **asimetrice**. Motivele pot fi de ordin steric sau cinetic (diferențe mari între vitezele de formare a stărilor de tranziție pentru cei doi enantiomeri). Trebuie subliniat faptul că o serie de reacții cu reactanți optic activi, procese în prezența unor catalizatori optic activi, sau sintezele ce decurg în solvenți optic activi pot fi asimetrice. Unele procese biochimice (sinteze asimetrice fermentative) sau reacții realizate în lumină circular polarizată pot conduce

strict la un singur enantiomer. Acestea se numesc **sinteze asimetrice absolute**.

Nu ne propunem o tratare detaliată a acestei probleme ci doar una ilustrativă. De exemplu din reacția 2-butanonei 3(*R*) substituie cu compuși organomagnezieni se obțin amestecuri de izomeri eritro-treo (figura 9-32).

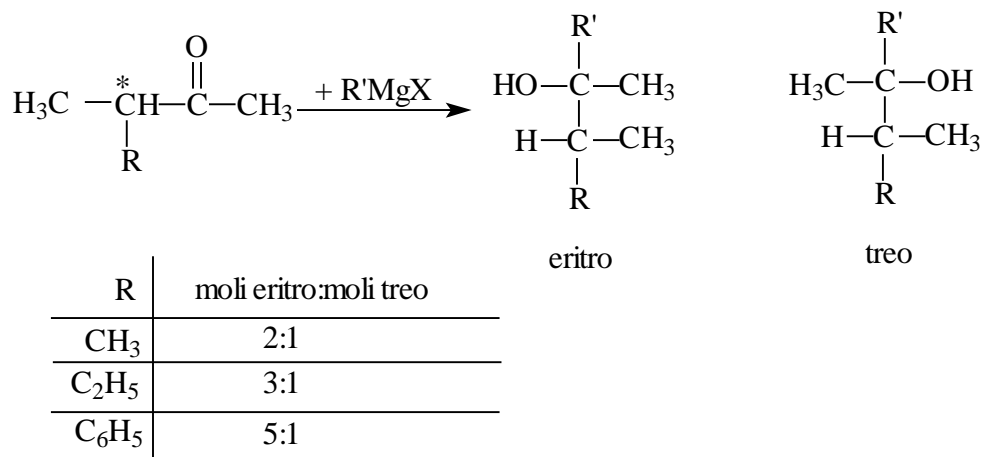


Fig. 9-32 Adiția compușilor organomagnezieni la 2-butanonă

Se constată că odată cu creșterea volumului substituentului R cantitatea de diastereoizomer eritro crește din ce în ce mai mult. Importanța factorilor sterici (Cram) poate fi mai clar lămurită dacă se utilizează formulele conformaționale Newman (fig. 9-33) în scrierea acestei reacții.

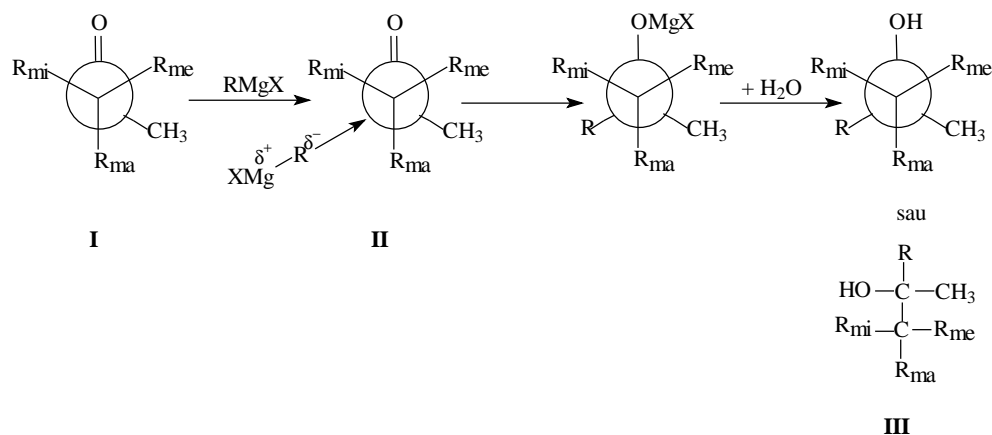


Fig. 9-33 Regula lui Cram privind adiția compușilor organometalici la cetone cu fețe diastereotopice

Molecula de cetonă adoptă o conformație preferențială **I** unde R_{mi} este substituent cu volum mic, R_{me} este substituent cu volum mediu iar R_{ma} substituent cu volum mare. Este evident că partea stângă a moleculei de cetonă este mai puțin ecranată steric și de aceea mai accesibilă pentru reactantul $RMgX$. De aceea preferențial se formează starea de tranziție **II** mai săracă în energie. Din acest motiv în produsul de reacție va predomina diastereoizomerul **III**.

9. 4 Aplicații. Probleme

9-1 Să se afle formula brută a următoarelor substanțe cunoscând compoziția:

	%C	%H	%N
a	85.71	14.28	-
b	80	20	-
c	92.3	7.7	-
d	40	6.66	-
e	40	13.33	46.66
f	54.54	9.09	-

9-2 Să se completeze tabelul următor:

	%C	%H	%N	ρ_{vapori} g/l	d_{aer}	Formula brută	Formula moleculara
a	38.71	9.67	-	2.76			
b	41.38	3.45	-		2.006		
c	79.12	5.48	15.38	4.06			
d	85.71	14.28	-		2.90		
e	71.64	7.46	20.89	2.99			
f	40	6.66	-		3.11		

9-3 Să se completeze tabelul de mai jos:

		Formula brută	Formula moleculara	d_{N_2}	d_{CO_2}
a	n-Alcan	C_2H_5			
b	Dienă ciclică	C_3H_5			
c	Alchină	C_3H_4			
d	Ciclodienă	C_3H_4			
e	Diol saturat	CH_3O			
f	Cetonă alifatică	C_3H_6O			
g	Acid gras	$C_9H_{18}O$			
h	Fenol monociclic	C_7H_9O			
i	Monoamină aciclică saturată	CH_5N			
j	Hidrocarbură aromatică monociclică	C_4H_5			

9-4 Să se identifice substanțele A, C, E, F știind că :

- A este un alcan ce conține 75% C;
- B este o alchenă ce conține 85.71% C;
- C este o alchină ce conține 10% H;
- D este un cicloalcan ce conține 14.28% H;
- E este un acid monocarboxilic saturat ce conține 11.27% O;
- F este o hidrocarbură aromatică cu două cicluri condensate ce conține 6.25% H.

De ce identificarea substanțelor B și D nu este posibilă?

9-5 La hidrogenarea unei alchene (C_nH_{2n}) masa sa moleculară crește cu a%.

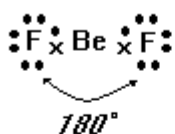
Se cere:

- să se stabilească o dependență $n=f(a)$;
- valoarea lui a dacă alchena este 1-pentena;
- valoarea lui n dacă a este 2.04%;
- să se scrie izomerii optici ai 3-metil 1-pentenei.

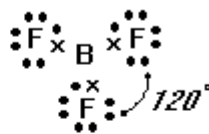
9-6 La dehidrogenarea unui alcan la dienă $C_u = 60\%$ și $C_t = 80\%$. Amestecul de produse rezultat are masa moleculară medie $M=24.16$. Admițând că din reacție rezultă doar o alchenă și o dienă se cere:

- să se identifice alcanul;
- să se calculeze selectivitatea reacției.

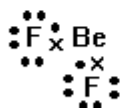
9-7 Repulsia electronică totdeauna controlează geometria moleculelor. Aranjarea atomilor în moleculă se realizează astfel încât aceasta să fie minimă. De exemplu în cazul halogenurilor structurile Lewis sunt:



si nu



si nu



Să se arate că:

a) structura cea mai probabilă pentru CH_4 (CF_4) este cea tetraedrică.

b) CH_2F_2 se prezintă sub forma unui singur izomer.

Este acesta un argument pentru structura tetraedrică a metanului?

9-8 Structurile Lewis impun de cele mai multe ori respectarea regulii octetului. Se cere:

a) să se dea exemple de structuri în care datorită numărului impar de electroni sau structurilor cu deficit de electroni (acizi Lewis) acest fapt nu este posibil;

b) să se discute comparativ geometria pentru BH_3 și BH_4^- .

9-9 Geometria moleculelor poate fi determinată și ținând seama de faptul că aceasta corespunde situației în care repulsia perechilor de electroni ce au realizat covalențele este minimă (metoda VSERP - *valence shell electron pair repulsion*). Să se analizeze comparativ structurile BH_3 și NH_3 (R-NH_2) și să se justifice caracterul de acid Lewis al BH_3 și caracterul de bază Lewis al NH_3 (R-NH_2).

9-10 În unele situații într-o moleculă un element poate fi înconjurat de mai mult de opt electroni (expansiunea covalențelor). Să se arate folosind formulele Lewis structura reală (dipolară) a următorilor compuși, în care regula octetului nu este respectată:

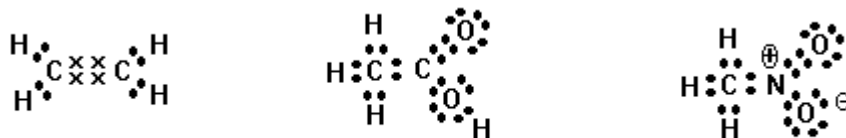
a) H_3PO_4 ($\text{R-O-PO}_3\text{H}_2$);

b) H_2SO_4 ($\text{R-O-SO}_3\text{H}$);

c) HNO_3 (R-O- NO_2)

9-11 a) Să se transcrie cu formule Lewis structurile: CH_4 , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{CH}_2=\text{O}$, CH_3COOH .

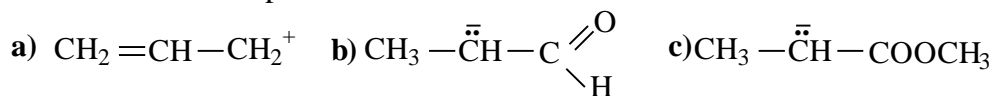
b) să se scrie următoarele structuri cu formule în care covalențele sunt reprezentate prin linii drepte (coordinare prin săgeți)



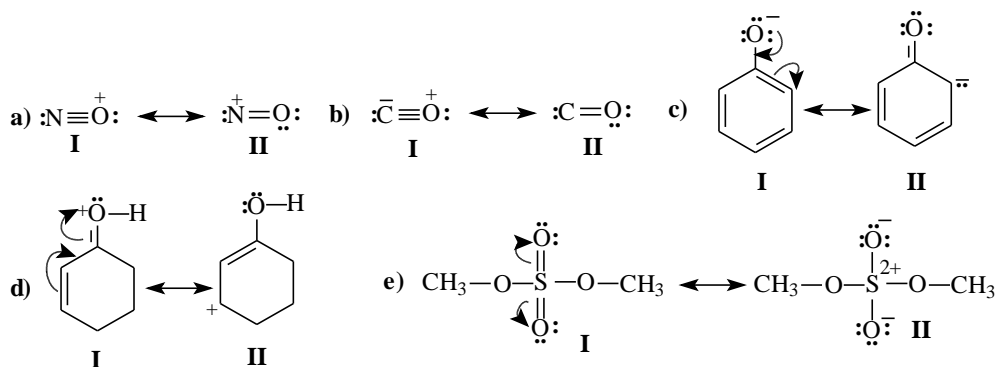
c) Să se scrie formulele de rezonanță pentru anionul carbonat, anionul carboxilat și un nitroderivat, reprezentând și hibrizii de rezonanță.

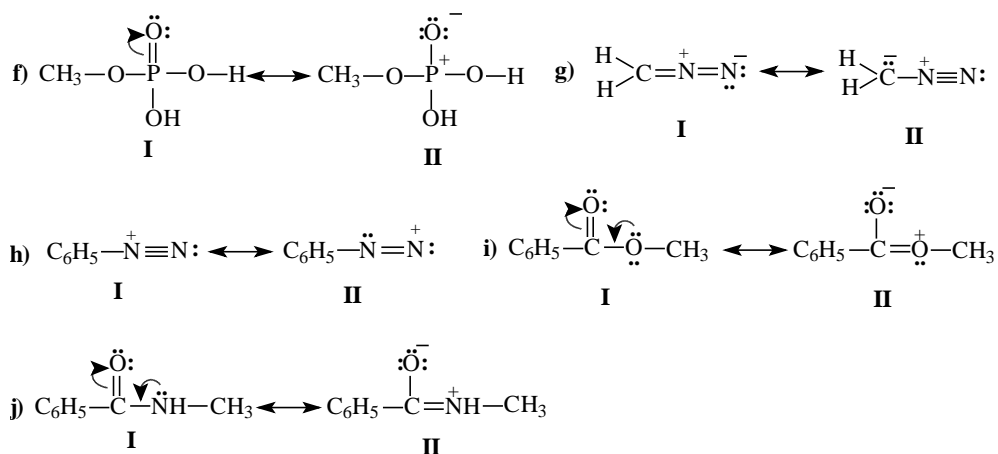
9-12 Să se scrie formulele de rezonanță pentru următoarele substanțe precizând dacă:

- formulele de rezonanță sunt echivalente sau nu;
- formulele de rezonanță includ structuri în care regula octetului nu este respectată.



9-13 Care din următoarele structuri de rezonanță au o contribuție majoră la starea reală a moleculei?





9-14 Să se scrie structurile spațiale pentru:

- biciclo[2.2.1]heptan (norbornan);
- biciclo[2.2.2]heptan;
- triciclo[3.3.1.1.]decan (adamantan).

9-15 Să se reprezinte cu formule Haworth (a, b, c) și Newman (a, b, c, d, e) următoarele substanțe:

- 1,2-cis-hexan diol (forma scaun);
- 1,3-trans hexan diol (forma scaun);
- 1,4-cis-dibrom hexan (forma scaun);
- 1a, 2e, 4e, 5a-tetrahidroxietan;
- 1a-amino, 2e, 4a -dicloro, 5e -hidroxiciclohexan;

9-16 Să se scrie izomerii de constituție și conformație posibili pentru următoarele substanțe:

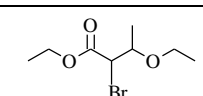
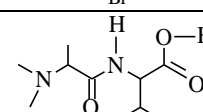
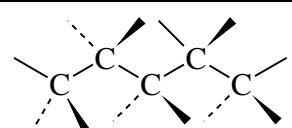
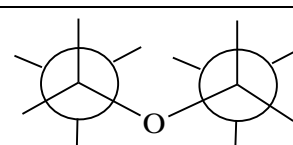
- 3-metil pentan;
- 3-metil 1-pentenă;
- 2,3-dimetil 2-pentenă

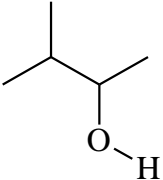
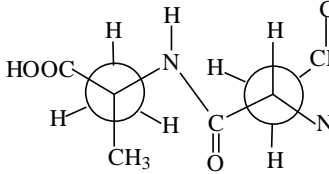
9-17 Să se completeze tabelele următoare:

• **Tabelul 9-17-I**

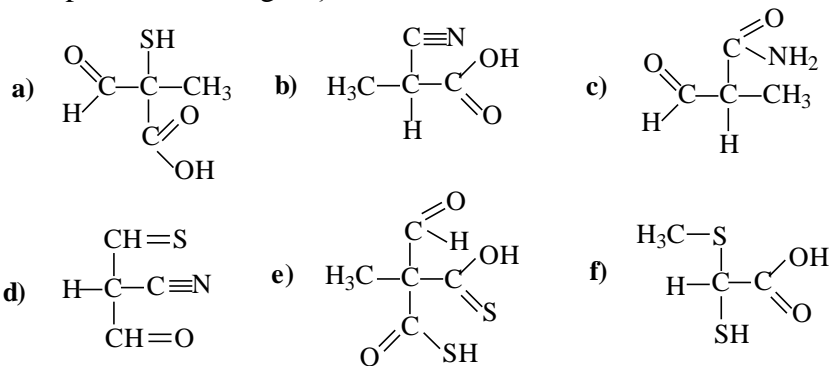
Formulă tip Kekule (structurală)	Formule Lewis	Formule condensate (structurale)	Formule simplificate (bond- line)
	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \\ \text{H} & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \text{H} \\ & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot\cdot & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$		
		$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & & & \\ & & & & & & \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\ & & & & & & \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$			
		$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	
$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\ & & & & & & & & \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$			

• **Tabelul 9-17-II**

Formule structurale condensate	Formule simplificata	Formule perspective (dashed and wedged line)	Formule Newman (intercalat)
	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{H}:\text{C}::\ddot{\text{C}} & \cdot\ddot{\text{C}} & \cdot\ddot{\text{C}} & \cdot\ddot{\text{C}}::\text{C}::\text{N} \\ \text{H} & \ddot{\text{O}} & \text{H} & \text{H} \end{array} $		
			
			
			
			

			
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$			
			

9-18 Să se precizeze configurația absolută a stereocentrilor:

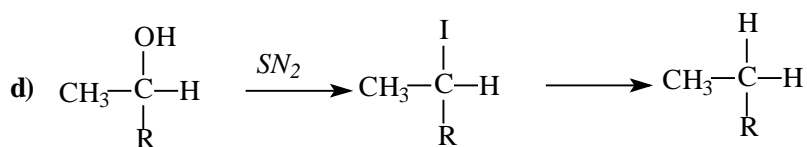
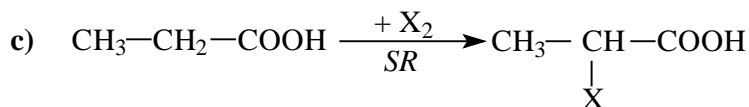
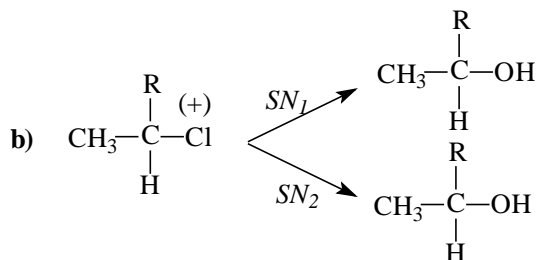
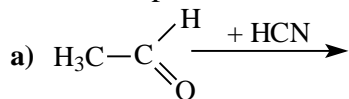


9-19 O probă a unui enantiomer are $[\alpha]_D = a$. Știind că enantiomerul pur are $[\alpha]_D = q$, să se calculeze:

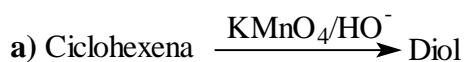
a) puritatea optică a probei în funcție de q și a .

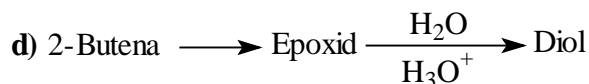
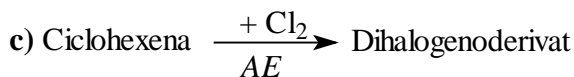
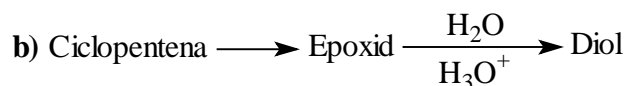
b) compoziția optică a unui amestec cu o puritate optică de 50% enantiomer (+).

9-20 Să se precizeze natura enantiomerilor rezultați din reacțiile:



9-21 Să se precizeze diastereoizomerii rezultați din reacțiile:





9-22 Să se scrie izomerii de funcțiune ai :

- a) compușilor carbonilici alifatici;
- b) compușilor carboxilici alifatici;
- c) nitrililor alifatici;
- d) amidelor alifaticice;
- e) clorurilor acide alifaticice;
- f) cicloalcanolilor;
- g) nitroderivațiilor alifatici

• SOLUȚIILE PROBLEMELOR

9-1. a) CH_2 ; b) CH_3 ; c) CH ; d) CH_2O ;

e) CH_4N ; f) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

a) $\text{C}:\text{H} = \frac{85.71}{12} \div \frac{14.28}{1}$ (raport în atomi). Se transformă în raport de numere

întregi:

$$\text{C}:\text{H} = \frac{85.71 \cdot 1}{12 \cdot 14.28} \div 1 = 0.5 \cdot 1 = 1:2$$

$$\text{b) } \text{C}:\text{H} = \frac{80}{12} \div \frac{20}{1} = \frac{80 \cdot 1}{12 \cdot 20} \div 1 = 0.33 \div 1 = 3:1$$

Nota : Dacă suma procentelor este diferită de 100, diferența se consideră a fi oxigen.

9-2

	%C	%H	%N	ρ_{vapori} g/l	d_{aer}	Formula brută	Formula moleculara
a	38.71	9.67	-	2.76	2.14	CH_3O	$(\text{CH}_3\text{O})_2$
b	41.38	3.45	-	2.59	2.006	CHO	$(\text{CHO})_2$
c	79.12	5.48	15.38	4.06	3.15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})$
d	85.71	14.28	-	3.75	2.90	CH_2	$(\text{CH}_2)_6$
e	71.64	7.46	20.89	2.99	2.32	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	$(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_1$
f	40	6.66	-	4.02	3.11	CH_2O	$(\text{CH}_2\text{O})_3$

a) Stabilirea formulei brute:

$\%C + \%H = 38.71 + 9.67 = 48.38 \neq 100$ Rezultă că $\%O = 51.62$

$$C:H:O = \frac{38.71}{12} : \frac{9.67}{1} : \frac{51.62}{16} = 3.22 : 9.67 : 3.22$$

$$C:H:O = \frac{3.22}{3.22} : \frac{9.67}{3.22} : \frac{3.22}{3.22} = 1:3:1 \Rightarrow CH_3O$$

Stabilirea formulei moleculare:

$$r = \frac{M}{22.4} \Rightarrow M_A = 2.76 \cdot 22.4 = 61.82 \Rightarrow 62 \text{ deoarece mase atomice întregi}$$

trebuie să conducă de asemenea la mase moleculare întregi.

$M_{(CH_3O)_n} = 62 \Rightarrow (12 + 3 + 16) \cdot n = 62 \Rightarrow n = 2$ deci formula moleculară va fi $(CH_3O)_2$;

$$d_{\text{aer}} = \frac{M}{28.9}; \quad r = \frac{M}{22.4} \Rightarrow 28.9 \cdot d_{\text{aer}} = 22.4 \cdot \rho \Rightarrow d_{\text{aer}} = \frac{22.4 \cdot \rho}{28.9} \approx 2.14$$

b) Stabilirea formulei brute:

$$C:H:O = \frac{41.38}{12} : \frac{3.45}{1} : \frac{55.17}{16} = 3.45 : 3.45 : 3.45 = 1:1:1 \Rightarrow CHO$$

Stabilirea formulei moleculare:

$$d_{\text{aer}} = \frac{M}{28.9} \Rightarrow M = (12 + 1 + 16) \cdot n = 28.9 \cdot 2.006 \Rightarrow 29n = 58 \text{ (} 57.97 \rightarrow 58 \text{)} \Rightarrow n = 2,$$

deci formula moleculară va fi $(CH_2O)_2$;

$$r = \frac{28.9 \cdot d_{\text{aer}}}{22.4} = 2.59 \text{ g/l.}$$

Analog se procedează pentru c, d, e și f.

9-3 Se parcurg etapele :

- se stabilește formula generală proprie clasei de substanțe din care face parte compusul;

- se scrie formula moleculară ca un multiplu a celei brute;

- se egalează numărul atomilor de fiecare fel din cele două formule.

Rezultă un sistem de ecuații ce permite aflarea lui n și deci a formulei moleculare.

Exemple:

a) Formula moleculară: $(C_2H_5)_m$ și C_nH_{2n+2} ; rezultă sistemul de ecuații:

$$2m = n$$

$$5m = 2n + 2$$

de unde $n = 4$, $m = 2$ și formula este C_4H_{10} ; $M = 12 \cdot 4 + 10 = 58$;

$$d_{N_2} = \frac{M}{M_{N_2}} = \frac{58}{28} = 2.07 ;$$

$$d_{CO_2} = \frac{M}{M_{CO_2}} = \frac{58}{44} = 1.32$$

Pentru restul substanțelor se vor folosi următoarele echivalențe:

- b)** $(C_3H_5)_m$ și C_nH_{2n-2} ;
- c)** $(C_3H_4)_m$ și C_nH_{2n-2} ;
- d)** $(C_3H_4)_m$ și C_nH_{2n-4} ;
- e)** $(CH_3O)_m$ și $C_nH_{2n+2}O$;
- f)** $(C_3H_6O)_m$ și $C_nH_{2n}O$;
- g)** $(C_9H_{18}O)_m$ și $C_nH_{2n+1}COOH$;
- h)** $(C_7H_9O)_m$ și $C_nH_{2n-6}O$;
- i)** $(CH_5N)_m$ și $C_nH_{2n+1}NH_2$;
- j)** $(C_4H_5)_m$ și C_nH_{2n-6} ;

		Formula brută	Formula moleculara	d_{N2}	d_{CO2}
a	n-Alcan	C_2H_5	C_4H_{10}	2.07	1.32
b	Dienă ciclică	C_3H_5	C_6H_{10}	2.93	1.86
c	Alchină	C_3H_4	C_3H_4	1.43	0.91
d	Ciclodienă	C_3H_4	C_6H_8	2.86	1.82
e	Diol saturat	CH_3O	$C_2H_6O_2$	2.21	1.41
f	Cetonă alifatică	C_3H_6O	C_3H_6O	2.07	1.32
g	Acid gras	$C_9H_{18}O$	$C_{17}H_{35}COOH$	10.14	6.45
h	Fenol monociclic	C_7H_9O	C_7H_9O	3.89	2.48
i	Monoamină aciclică saturată	CH_5N	CH_5N	1.11	0.70
j	Hidrocarbură aromatică monociclică	C_4H_5	C_8H_{10}	3.78	2.41

9-4 Se procedează astfel:

- se scrie formula generală a substanței;

- se calculează procentul elementului dat în enunț pe baza formulei generale;
- valoarea aflată se egalează cu cea dată;
- rezolvând ecuația se determină n.

De exemplu pentru **A** - alcan C_nH_{2n+2}

$$\%C = \frac{12 \cdot n}{12 \cdot n + 2 \cdot n + 2} \cdot 100 = 75 \Rightarrow n=1 \Rightarrow A = CH_4$$

Pentru **C** - alchină C_nH_{2n-2}

$$\%H = \frac{2 \cdot n - 2}{12 \cdot n + 2 \cdot n - 2} \cdot 100 = 10 \Rightarrow n=3 \Rightarrow C = C_3H_4$$

Pentru **E** - acid monocarboxilic saturat $C_nH_{2n+1}COOH$

$$\%O = \frac{32}{12 \cdot n + 2 \cdot n + 1 + 45} \cdot 100 = 11.27 \Rightarrow n=17 \Rightarrow e = C_{17}H_{35}COOH$$

Pentru **F** - hidrocarbură aromatică biciclică C_nH_{n-12}

$$\%H = \frac{2 \cdot n - 12}{12 \cdot n + 2 \cdot n - 12} \cdot 100 = 6.25 \Rightarrow n=10 \Rightarrow F = C_{10}H_8$$

În cazul substanțelor **B** și **D** un calcul analog nu este posibil deoarece %C respectiv %H nu depind de numărul atomilor de carbon din moleculă (de n).

B: alchenă C_nH_{2n}

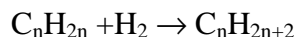
D: cicloalcan C_nH_{2n}

În ambele cazuri indiferent de n

$$\%C = \frac{12 \cdot n}{12 \cdot n + 2 \cdot n} \cdot 100 = 85.71$$

$$\%H = \frac{2 \cdot n}{12 \cdot n + 2 \cdot n} \cdot 100 = 14.29$$

9-5 a)



$$M_{C_nH_{2n}} = 14n$$

$$M_{C_nH_{2n+2}} = 14n + 2$$

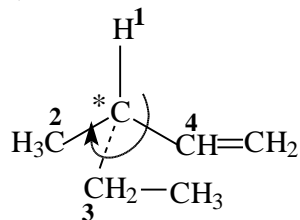
$$\begin{array}{r} 14n \text{ -----} 2 \\ 100 \text{ -----} a \end{array}$$

$$\text{Rezultă } n = \frac{200}{14 \cdot a}$$

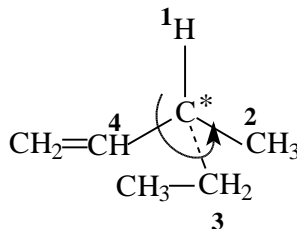
$$\text{b) } a = \frac{200}{14 \cdot n} = \frac{200}{14 \cdot 6} = 2.38$$

$$c) n = \frac{200}{14 \cdot 2.04} = 7$$

d)

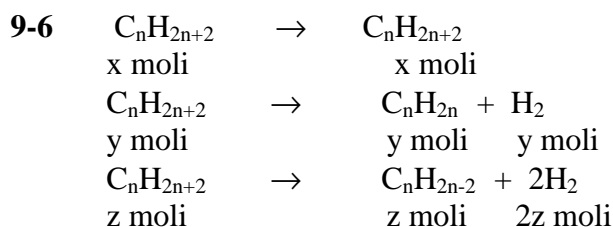
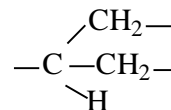


R



S

Atentie $\text{CH}_2=\text{CH}-$
se considera



Initial $x+y+z$

Final $x+2y+3z$

Admițând că $x+y+z=100$

$$M_i = 100(12n+2n+2) = 100(14n+2)$$

$M_i = M_f$ (legea conservării masei);

$$M_f = \frac{100 \cdot (14 \cdot n + 2)}{x + 2 \cdot y + 3 \cdot z} = 24.16 \quad \text{dar} \quad \frac{y + z}{x + y + z} \cdot 100 = 80$$

Rezultă:

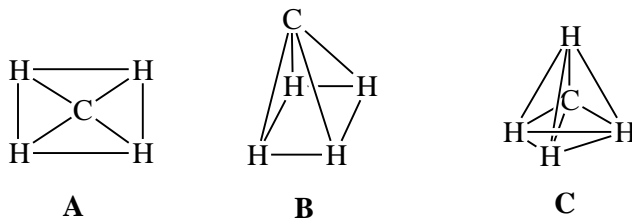
$$\begin{aligned} (y+z) \cdot 100 &= 80 \cdot (x+y+z) \\ 100 \cdot z &= 40 \cdot (x+y+z) \\ 100 \cdot (14n+2) &= 24.16 \cdot (x+2y+3z) \\ x+y+z &= 100 \end{aligned}$$

Rezolvând $x=20$; $y=20$; $z=60$; $n=4$

La același rezultat se ajunge considerând inițial $x+y+z = a$ moli hidrocarbură.

$$b) S = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100 = \frac{60}{80} \cdot 100 = 75\%$$

9-7 a)



Structura cea mai probabilă este C.

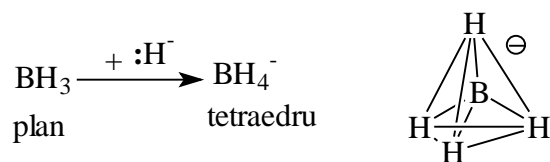
b) Da. Admițând ca reale structurile A și B CH_2F_2 ar trebui să se prezinte sub forma a doi diastereoizomeri. Pentru A de exemplu:



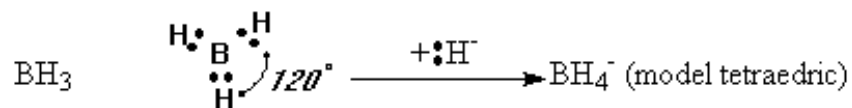
9-8 a)



b)

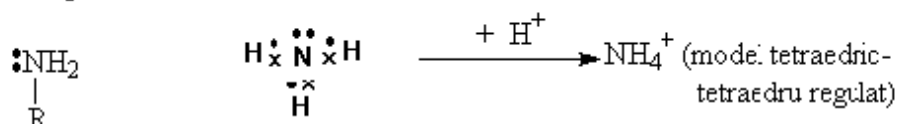


9-9



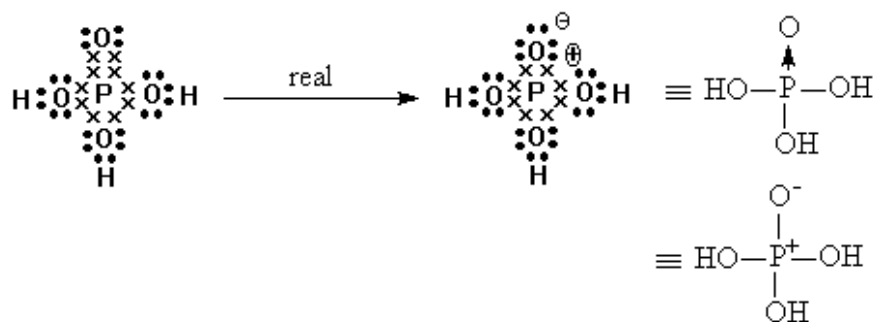
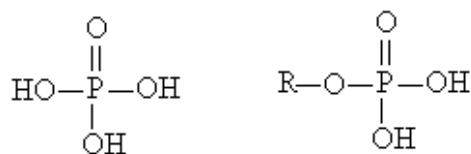
Boran plan -deficitar in electroni
(acid Lewis)

$\cdot\text{NH}_3$ -molecula ce respecta regula octetului

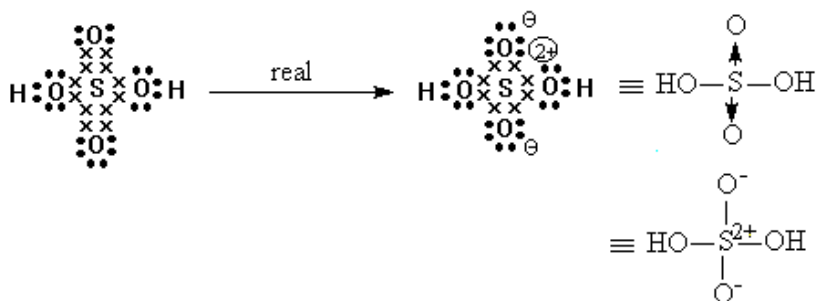
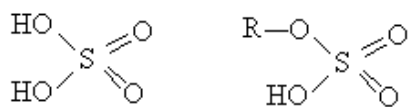


Baza Lewis
(model tetraedric-tetraedru tesit)

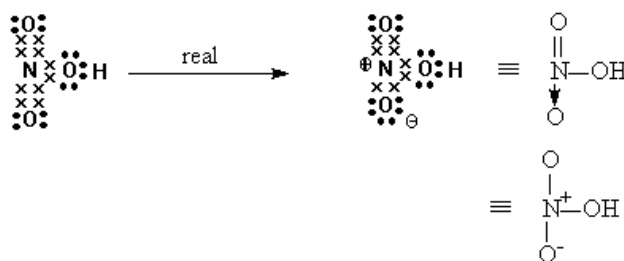
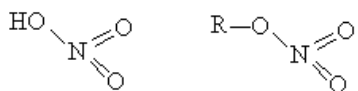
9-10 a) Fosforul este înconjurat de 10 electroni.



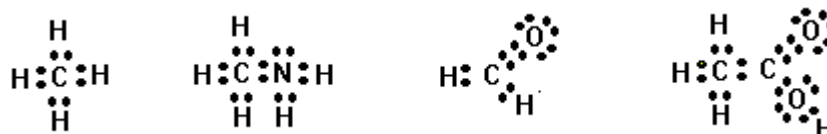
b) Sulfur este înconjurat de 10 electroni.



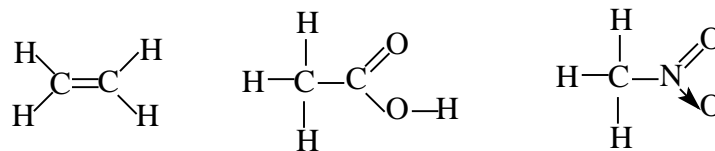
c) Azotul este înconjurat de 10 electroni.



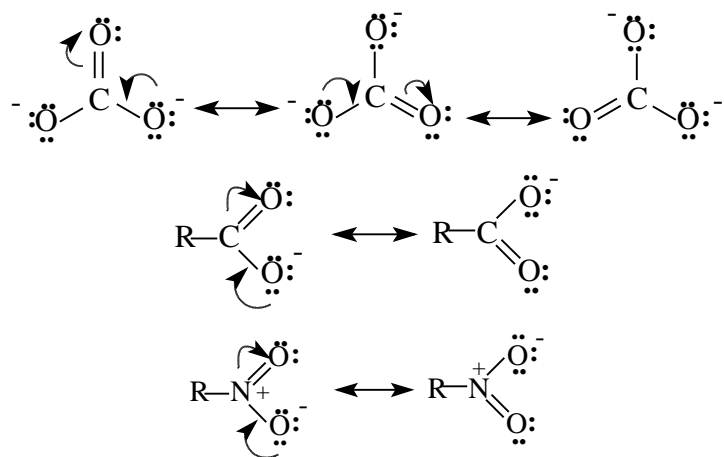
9-11 a)



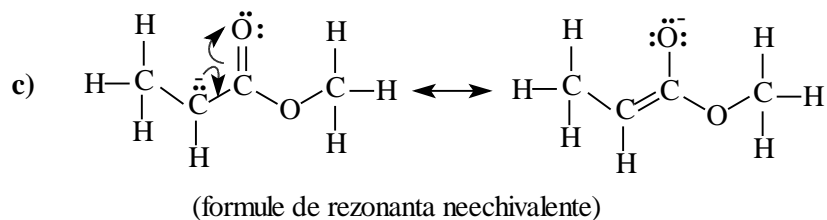
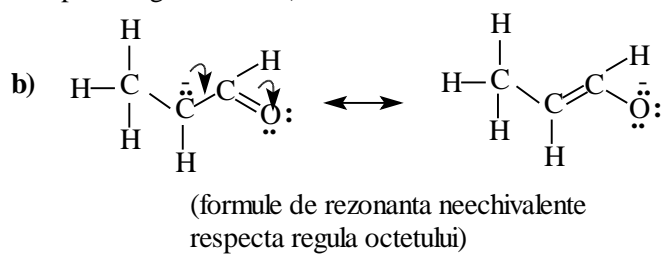
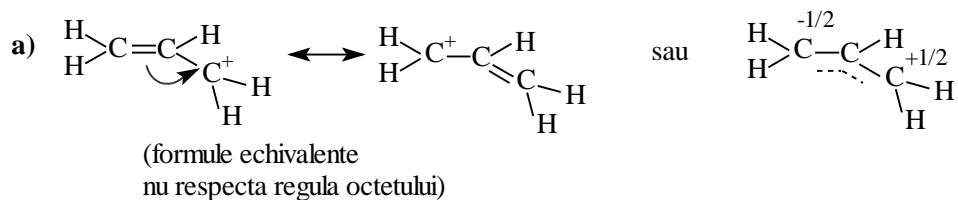
b)

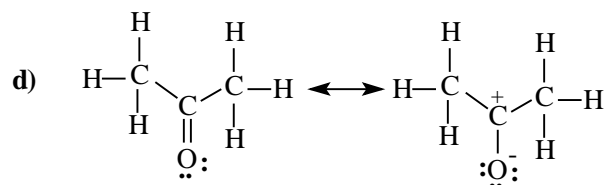


c)

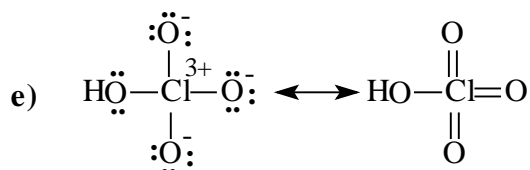


9-12

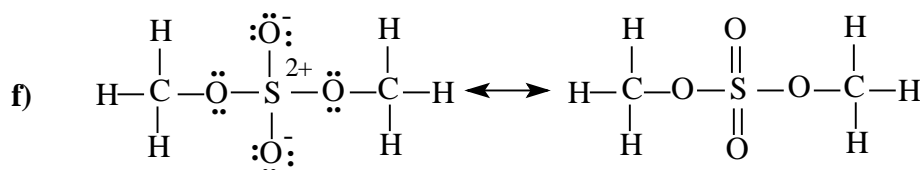




(formule de rezonanță neechivalente)
nu respecta regula octetului



nu respecta regula octetului
(formule de rezonanță echivalente)



nu respecta regula octetului
(formule de rezonanță echivalente)

Nota Formulele de rezonanță de la punctele e și f implică transformări octet \leftrightarrow nonoctet.

9-13 Rezolvarea problemei implică reamintirea celor trei reguli care permit detașarea structurii de rezonanță cu contribuție majoră la mezomeria totală a moleculei (ele trebuiesc aplicate succesiv, rangul superior primând):

A. Structura în care numărul atomilor ce posedă octet este maxim contribuie majoritar la rezonanța totală a moleculei;

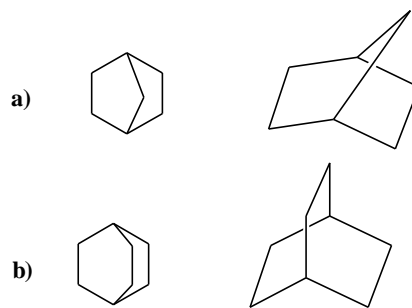
B. La structurile cu sarcini disproporționate mai probabile sunt acelea în care distribuția sarcinilor concordă cu electronegativitatea / electropozitivitatea atomilor implicați;

C. Structurile fără sarcini disproporționate au o contribuție mai mare la rezonanța moleculei decât cele de tip amfionic (separarea sarcinilor implică consum de energie).

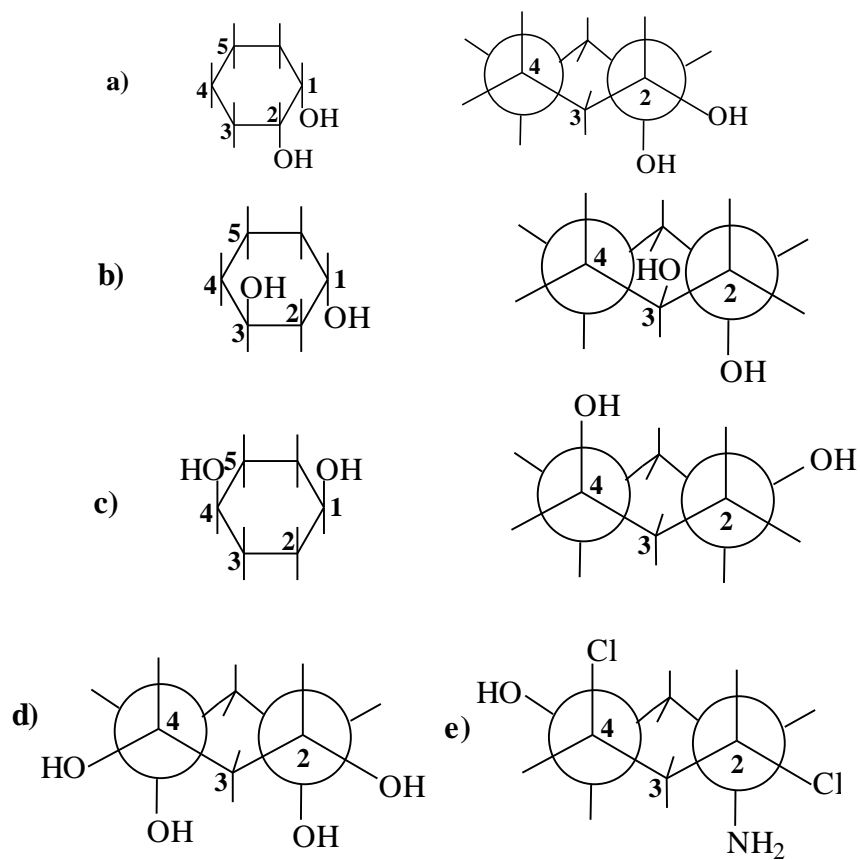
Contribuție majoritară la mezomeria moleculelor o au structurile:

- cf. regulii A: aI, bI, eII, fII, hI;
- cf. regulii B: cI, dII, gI;
- cf. regulii C: iII, jII;

9-14



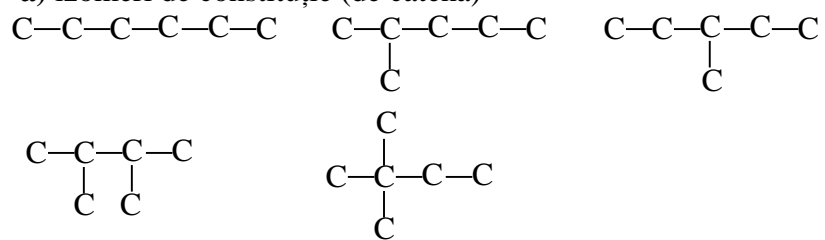
9-15



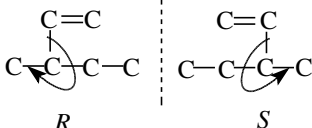
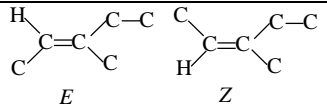
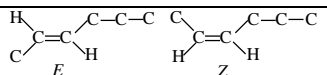
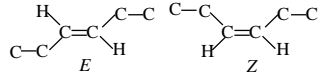
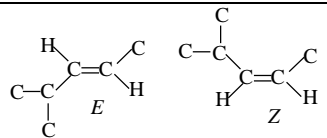
270

9-16

a) izomeri de constituție (de catenă)



b) izomeri de constituție (catenă și poziție)

Izomeri de constituție (catenă și poziție)	Stereoizomeri	
	Diastereizomeri (geometrici)	Enantiomeri
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$		-
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	-	-
$\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$		-
$\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$		-
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$		-
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-

c)

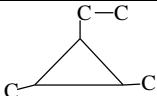
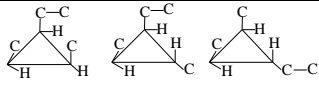
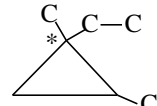
Izomeri de constituție (catenă și poziție)	Stereoizomeri	
	Diastereizomeri (geometrici)	Enantiomeri
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	-	
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$		-
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	-	-

Izomeri de constituție (catenă și poziție)	Stereoizomeri	
	Diastereizomeri (geometrici)	Enantiomeri
	-	-
		-
		-
	-	-
	-	
		-
	-	-
		-
	-	
	-	-
	-	-

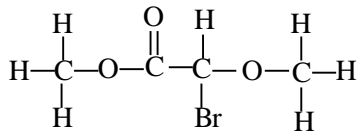
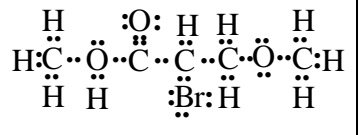
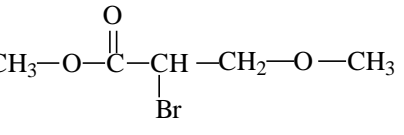
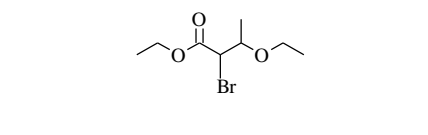
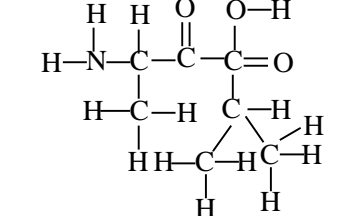
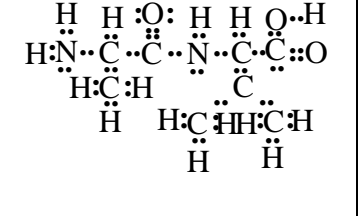
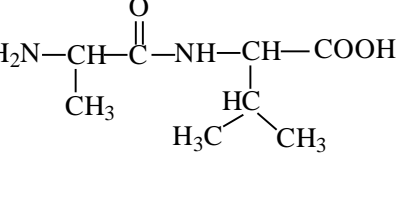
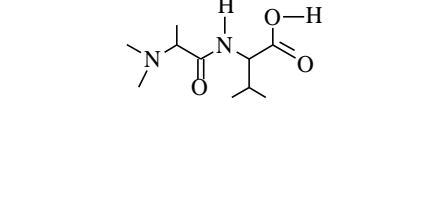
Izomeri de constituție (catenă și poziție)	Stereoizomeri	
	Diastereizomeri (geometrici)	Enantiomeri
		-
	-	-
	-	-
	-	-
	-	-
		-
		-
	-	-
	-	-
	-	-

Izomeri de constituție (catenă și poziție)	Stereoizomeri	
	Diastereizomeri (geometrici)	Enantiomeri
	-	-
		-
	-	-
		-
		-
	-	-
	-	-
		-
	-	-

Izomeri de constituție (catenă și poziție)	Stereoizomeri	
	Diastereizomeri (geometrici)	Enantiomeri
		 R-S S-R S-S R-R
	-	-
	-	 R S
	-	-
	E-Z	R-S S-R S-S R-R
	-	-
	E-Z	R-S S-R S-S R-R
	-	-
	E-Z	R-S S-R S-S R-R
	-	-

Izomeri de constituție (catenă și poziție)	Stereoisomeri	
	Diastereizomeri (geometrici)	Enantiomeri
		S-S R-R S-R=R-S
	E-Z	R-S S-R S-S R-R

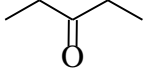
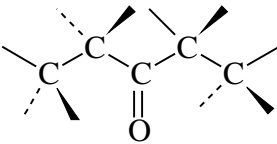
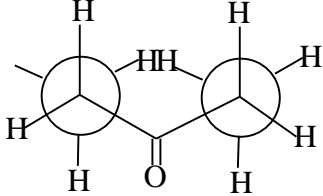
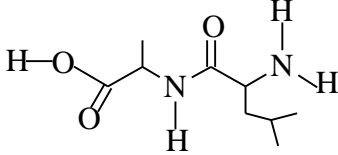
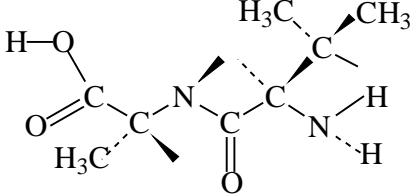
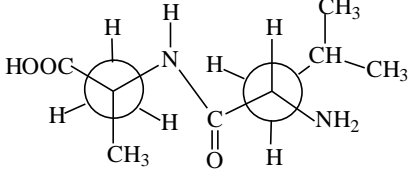
• **Tabelul 9-18-I(continuare)**

Formulă tip Kekule (structurală)	Formule Lewis	Formule condensate (structurale)	Formule simplificate (bond-line)
			
			

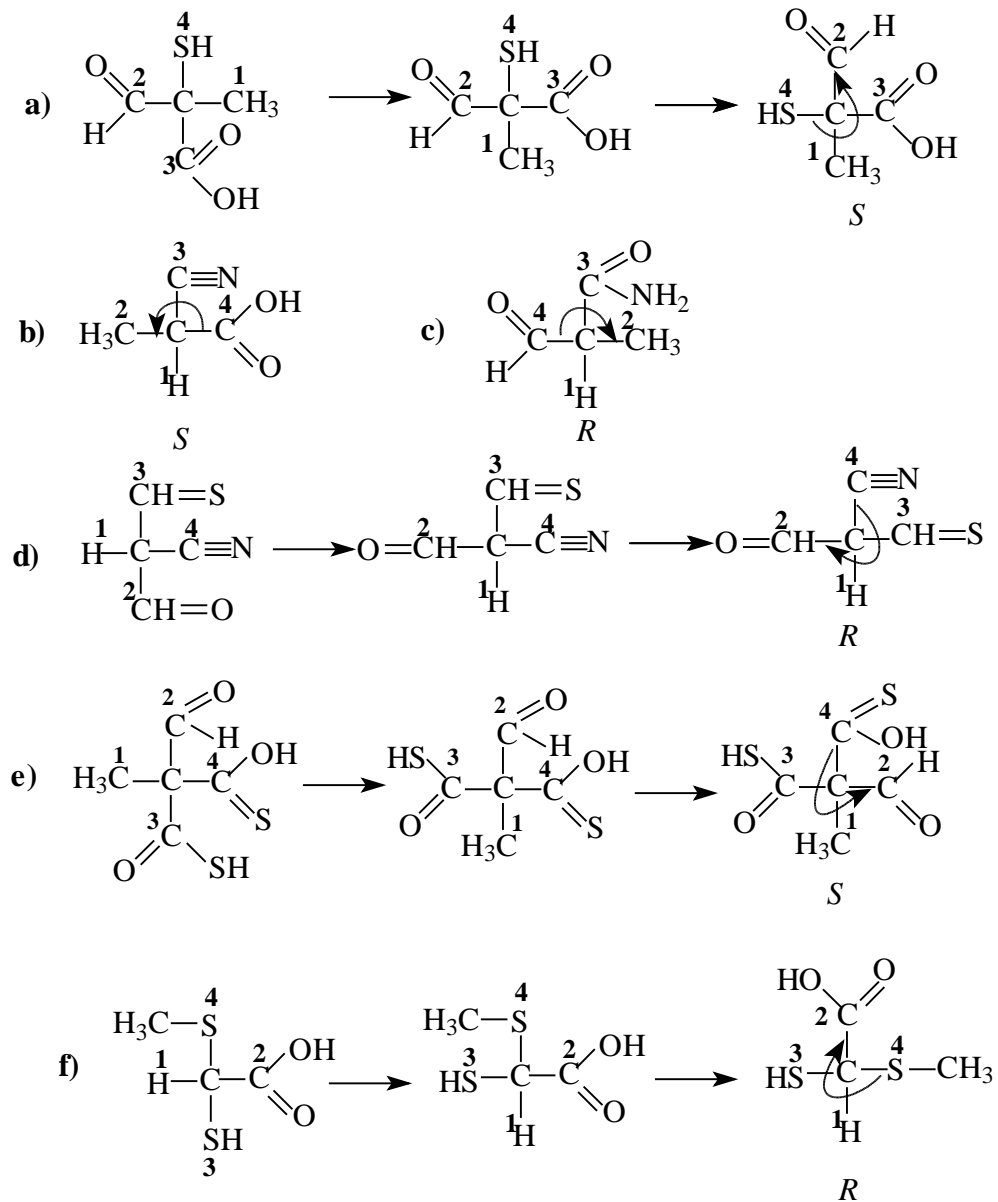
Tabelul 9-18-II

Formule structurale condensate	Formule simplificata	Formule perspectivice	Formule Newman (intercalat)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$			
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} - \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \end{array}$			

• **Tabelul 9-18-II(continuare)**

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$			
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH-NHCO-CH-NH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{H}_3\text{C-CH-CH}_3 \end{array}$			

9-18



9-19

a) % puritate optică = $\frac{a}{q} \cdot 100$

b)	(+)	(-)
	25	25
	50	

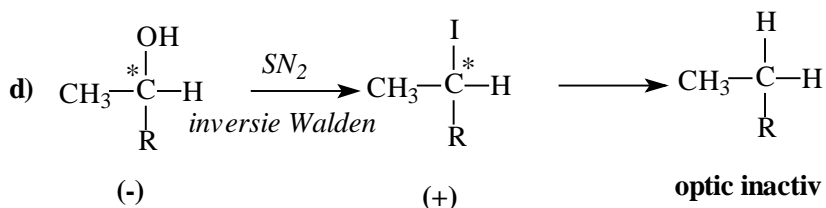
Rezultă 75% (+).

9-20 a) aldehidele prezintă un plan stereotopic \Rightarrow R+S.

b) $SN_1 \Rightarrow$ racemic (intermediar rezultă un carbocation cu un plan stereotopic).

$SN_2 \Rightarrow$ (-) vezi inversia Walden.

c) Se obține racemic (intermediar rezultă un radical ce prezintă un plan stereotopic).



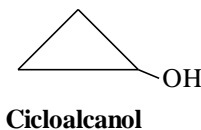
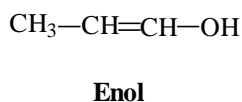
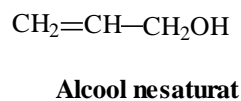
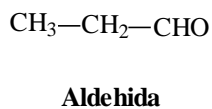
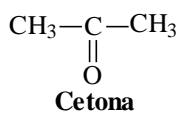
9-21 a) cis diol.

b) trans diol.

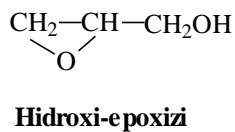
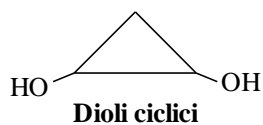
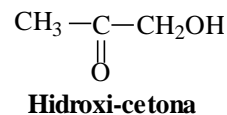
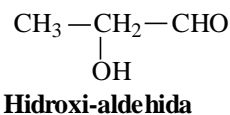
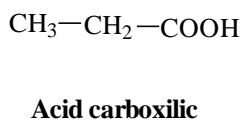
c) trans dihalogenoderivat.

d) trans diol.

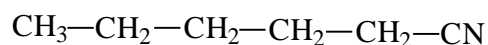
9-22 a) compuși carbonilici alifatici



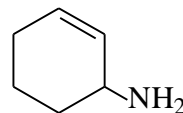
b) Compuși carboxilici alifatici



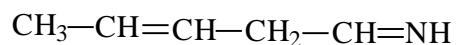
c) nitrili alifatici;



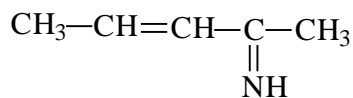
Nitrili



**Amine ciclice
nesaturate**

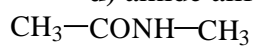


Aldimide

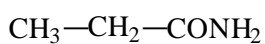


Cetimide

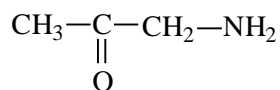
d) amide alifatică;



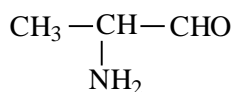
Amide N-substituite



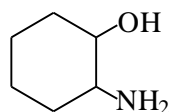
Amide primare



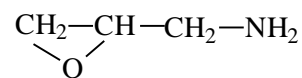
Compusi amino-carbonilici



Compusi amino-carbonilici

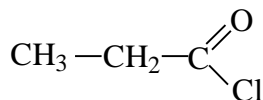


Hidroxi-amine ciclice



Amino-epoxizi

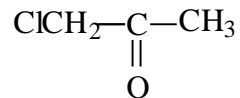
e) cloruri acide alifatică;



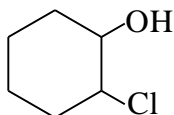
Clorura acida



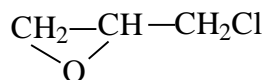
Halogenoaldehyde



Halogenocetone

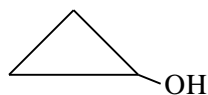


Hidroxi-cloro-derivati ciclici

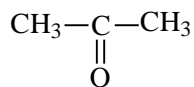


Halogeno-epoxizi

f) cicloalcanoli;



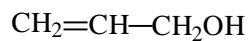
Cicloalcanol



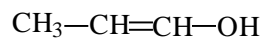
Cetona



Aldehida



Alcool nesaturat

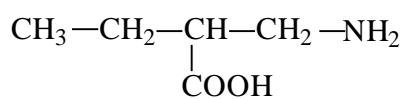


Enol

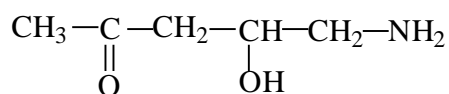
g) nitroderivaților alifatici



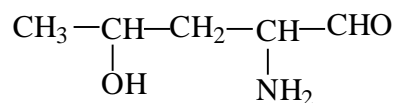
Nitroderivat



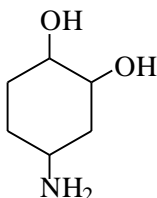
Aminoacizi



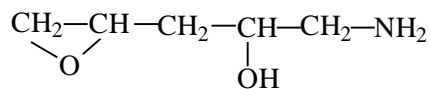
Hidroxi-amino-cetone



Hidroxi-amino-aldehide



**Dihidroxi-amino-derivati
ciclici**



Hidroxi-amino-epoxizi