

Resursă didactică educațională gratuită pentru învățământul primar
Propusă de către Prof. Mihaela Militaru
Colegiul Național Pedagogic “Ștefan Velovan” Craiova

Izomeria compușilor organici

Conform Chemical Abstracts au fost sintetizați până în prezent circa 11 milioane compuși organici. Acest număr impresionant se datorește în mare parte fenomenului de izomerie, adică posibilității existenței a numeroase molecule organice care, deși au aceeași formulă moleculară se deosebesc:

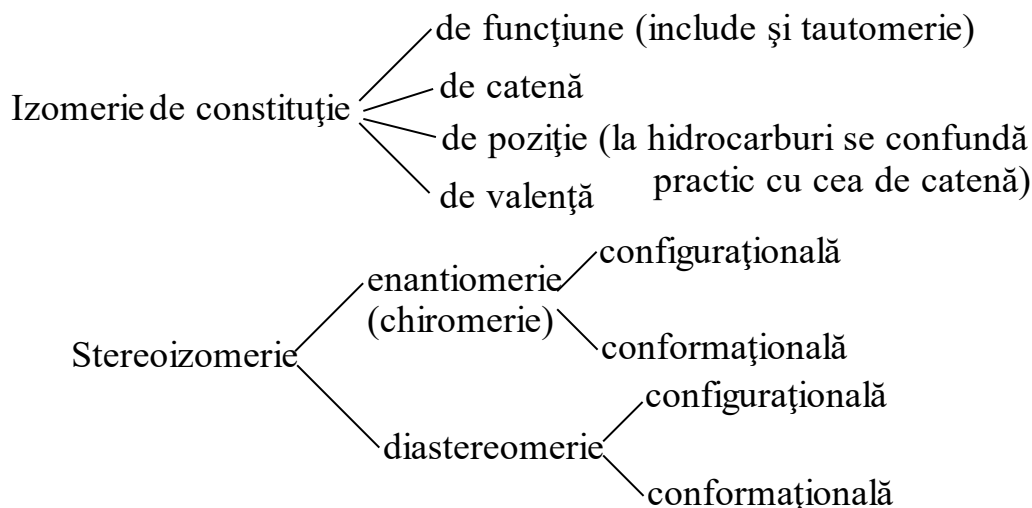
- *fie prin modul de legare a atomilor;*
- *fie prin dispoziția spațială a acestora.*

De exemplu, formulei moleculare $C_{40}H_{82}$ îi corespund 62·491·178·805·831 izomeri.

În funcție de cele două criterii de mai sus, în chimia organică există:

- **izomeria de constituție** (secvență diferită a atomilor);
- **izomeria spațială sau stereoizomeria** (așezare spațială diferită pentru aceeași secvență a atomilor).

Stereoizomerii au aceeași constituție, dar diferă prin configurația și (sau) conformația lor.



Enantiomeria este caracteristică tuturor substanțelor care se pot prezenta sub forma a doi antipodi optici (enantiomeri) ce se diferențiază unul față de celălalt ca obiectul și imaginea sa în oglindă.

Diastereoizomeria (izomeri de distanță) se referă la toate tipurile de stereoizomeri care nu sunt enantiomeri. Diastereoizomeria cuprinde:

- *diastereoizomeria conformațională;*
- *diastereoizomeria substanțelor cu două sau mai multe centre de chiralitate (polichiralitate);*
- *diastereoizomeria cis-trans (geometrică).*

Detalierea fiecăruia din tipurile de izomerie menționate mai sus, se va face în capitolele următoare, odată cu studierea celor mai reprezentative funcțiuni organice simple sau mixte.

1. Clasificarea reacțiilor compușilor organici

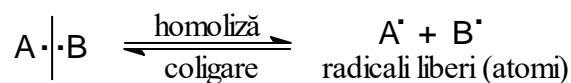
Reacțiile compușilor organici pot fi clasificate pornind de la următoarele criterii:

- *modul de formare, respectiv de rupere a legăturilor covalente;*
- *aportul existent între structura compusului inițial și a celui final;*
- *natura reactantului;*
- *numărul de specii participante la reacție, în etapa determinantă de viteză.*

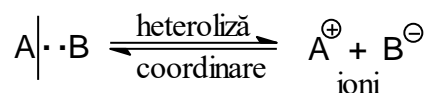
1.1. Clasificarea reacțiilor în funcție de modul de desfacere sau formare a legăturilor covalente

Potrivit acestui criteriu există:

- **reacții homolitice**



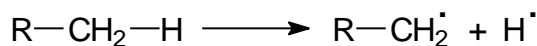
- **reacții heterolitice**



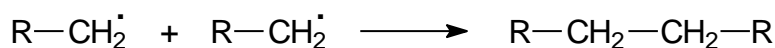
Scindarea legăturii covalente este dependentă de natura efectelor ce se manifestă în cadrul legăturii dintre A și B. Atât radicalii liberi, cât și ionii rezultați sunt specii foarte reactive, care reacționează rapid cu alte specii din mediul de reacție, conducând la diferiți produși.

În reacțiile compușilor organici apar, în mod curent, următorii intermediari deosebit de reactivi: radicali liberi, carbocationi și carbanioni.

Radicalii liberi se caracterizează prin prezența unui electron neîmperecheat la un atom de carbon și se formează prin ruperea homolitică a unei legături C-C sau C-H, C-X etc.



Radicalii liberi, fiind foarte reactivi, reacționează între ei:



În radicalii liberi, starea de hibridizare a atomului de carbon este aproximativ sp^2 .

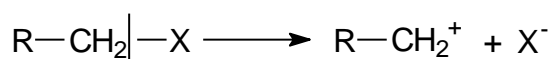
Carbenele sunt specii radicalice cu carbon divalent.

Primul termen este metilena $:\text{CH}_2$, cunoscută mai mult datorită dihalogenocarbenelor $:\text{CCl}_2$.

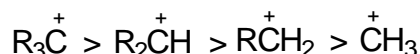
Deosebit de reactive, carbenele există în două forme:

$:\text{CH}_2$ sau $\cdot\text{CH}_2$, adică cu electroni împerecheați sau neîmperecheați.

Carbocationul este ionul a cărui sarcină pozitivă se găsește la carbon. Se formează printr-o rupere heterolitică.

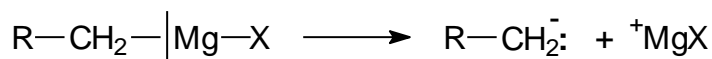


Este foarte reactiv și cu viață foarte scurtă. *Stabilitatea carbocationilor este dependentă de gradul de substituție, fiind cu atât mai stabili, cu cât sarcina este delocalizată pe mai mulți atomi de carbon.*



Starea de hibridizare a unui carbocation este sp^2 .

Carbanionul este un anion cu sarcina negativă localizată la un atom de carbon. Se formează tot printr-o rupere heterolitică a legăturilor dintre un atom de carbon și un atom mai puțin electronegativ, cum ar fi atomul unui metal:



Starea de hibridizare a anionului metil este sp^3 .

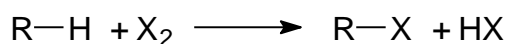
Spre deosebire de carbocationi, carbanionii sunt cu atât mai stabili cu cât gradul de substituție este mai redus.

Scindarea legăturilor covalente nu se petrece de la sine, ci sub acțiunea unui factor exterior: reactant, catalizator, solvent sau factor energetic (temperatură, lumină) în cazul celor homolitice.

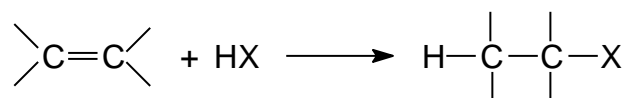
2.1. Clasificarea reacțiilor în funcție de raportul existent între structura compusului inițial și a celui final

Pornind de la **bilanțul reacțiilor**, se pot distinge următoarele tipuri de reacții:

- **reacții de substituție** în care un atom sau un grup de atomi înlocuiește un altul într-o moleculă;

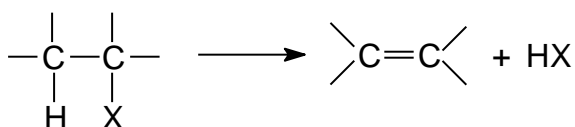


• **reacții de adiție**, caracterizate de fixarea fragmentelor unei molecule, cel mai adesea la atomii de carbon ai unei legături multiple;

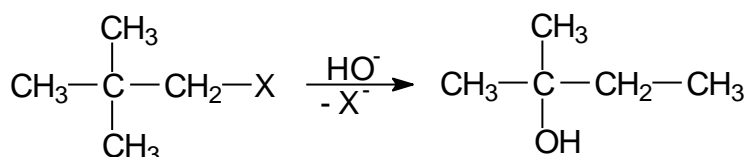


• **reacții de eliminare**, care sunt inverse față de cele de adiție.

În reacțiile de eliminare, se desprind sub forma unei molecule mici, două fragmente ale unei molecule organice, situate la atomii de carbon vecini.



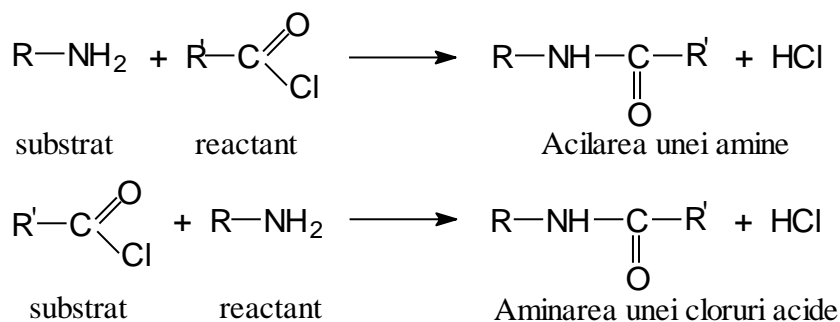
• **reacții de rearanjare (transpoziții)**, au drept caracteristică schimbarea poziției anumitor atomi din moleculele organice.



Acest mod de clasificare a reacțiilor compușilor organici este cel mai des folosit, fiecare tip putând fi analizat sub aspectul mecanismului de reacție.

*Dintre cei doi parteneri ai unei reacții, unul este denumit **substrat** iar celălalt, **reactant**.*

Stabilirea lor este arbitrară, deoarece două substanțe ce interacționează, pot juca fie rolul de substrat, fie rolul de reactant, în funcție de modul în care este considerată reacția. De exemplu:



De regulă, substanța a cărei transformare este urmărită este considerată substrat, iar substanța care provoacă transformarea este numită reactant.

Un mod mai simplist de abordare a acestei probleme presupune că substanța cu structura mai complicată este substratul, iar cea cu structura mai simplă este reactantul.

2.2.. Clasificarea reacțiilor în funcție de natura reactantului

Pornind de la natura reactantului, reacțiile compușilor organici se împart în **reacții homolitice sau radicalice** și **reacții heterolitice**. Cele heterolitice pot fi nucleofile sau electrofile.

Reactanții întâlniți în chimia organică pot fi radicali, nucleofili sau electrofili.

● **Reactanții nucleofili** sunt cei capabili să furnizeze electroni substratului, deci au afinitate pentru centrul de reacție pozitiv al unui substrat.

De exemplu: anioni (X^- , HO^- , RO^- , R^- , NC^- etc.), molecule neutre cu dublete electronice neparticipante (NH_3 , H_2O , ROH , ROR , RSR etc.), molecule ce conțin electroni π (alchene, cicloalcadiene, arene etc.).

● **Reactanții electrofili** se caracterizează prin deficit de electroni și prezintă afinitate pentru centrul de reacție negativ al unui substrat.

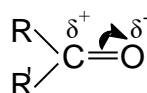
De exemplu: cationi (H^+ , R^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , H_3O^+ etc.), molecule neutre cu atomi ce au deficit de electroni (BF_3 , $AlCl_3$; SO_3 etc.), molecule ușor polarizabile (HX , HOX , $R-CHO$, RCN etc.).

Se observă că reactanții nucleofili, datorită perechii de electroni de care dispun sunt baze (de tip Lewis), în timp ce reactanții electrofili, ca acceptori de electroni, sunt acizi (de tip Lewis).

Se subînțelege că *un reactant nu va reacționa decât cu un substrat corespunzător:*

- *reactant nucleofil - substrat electrofil (deficitar în e^-);*
- *reactant electrofil - substrat nucleofil (bogat în e^-);*
- *reactant radicalic - substrat capabil de scindări homolitice.*

De exemplu, un compus carbonilic



nu va putea participa niciodată la o reacție radicalică, din cauza incapacității de scindare homolitică, grupa carbonil fiind puternic polară.

Substratul participă întotdeauna alături de reactant la stabilirea tipului de reacție, prin structura sa.

Caracterul reactantului (electrofil, nucleofil, radicalic) determină tipul reacției.

Fiecare din tipurile de reacție amintite în clasificarea anterioară poate fi: radicalic (SR, AR, ER, TR), electrofil (SE, AE, EE, TE) sau nucleofil (SN, AN, EN, TN).

În general, au tendința să dea reacții de substituție compușii cu caracter saturat și compușii cu caracter aromatic.

Reacțiile de adiție sunt caracteristice compușilor cu legături multiple: alchene, diene, alchine, compuși carbonilici etc.

Reacțiile de eliminare nu pot apărea decât la compuși cu grupe funcționale în poziții convenabile, care prin interacție între ele să formeze molecule simple.

2.3. Clasificarea reacțiilor în funcție de numărul de specii participante la reacție

În funcție de numărul de specii participante la reacție în etapa determinantă de viteză, reacțiile organice pot fi:

- *monomoleculare*;
- *bimoleculare*;
- *trimoleculare etc.*

Majoritatea reacțiilor organice sunt bimoleculare. Numărul reacțiilor monomoleculare, trimoleculare etc. este extrem de limitat.

2.4. Alte modalități de clasificare

Clasificarea reacțiilor în chimia organică se mai poate face și în funcție de:

- *caracterul oxidant sau reducător ale reactanților*;
- *fixarea sau îndepărtarea unor elemente structurale*;
- *modificarea scheletului carbonat.*

Reacțiile în care nu intervin nici oxidanți, nici reducători se numesc **reacții isohipsice**, caracterizate de conservarea gradului de oxidare al carbonului (număr de oxidare).

La rândul lor, reacțiile isohipsice sunt de substituție, adiție, eliminare și transpoziție.

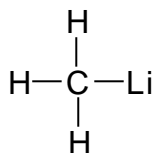
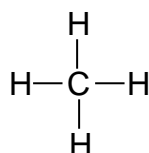
Reacțiile în care gradul de oxidare al carbonului este modificat sunt **reacții de reducere** sau **reacții de oxidare**. În aceste reacții gradul de oxidare este micșorat, respectiv crescut.

Atât reacțiile de reducere cât și cele de oxidare se subîmpart în: substituții, adiții, eliminări, transpoziții.

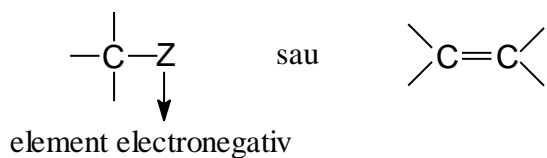
La compușii organici, gradul de oxidare al unui atom de carbon, de care este legată o grupă funcțională este definit (Dufraise, 1930) ca numărul de legături C-O pe care acest atom le-ar prezenta după hidroliză sau hidratare totală.

În egală măsură, mai poate fi definit ca numărul de legături pe care atomul de carbon le-ar putea forma cu elemente mai electronegative decât hidrogenul.

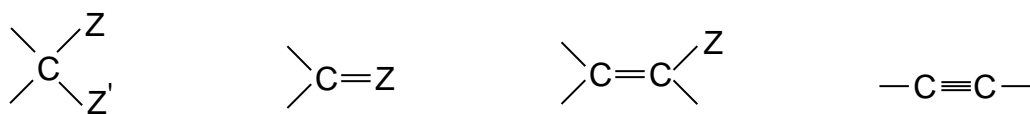
Atomul de carbon cu grad de oxidare zero este legat de n atomi de hidrogen, de carbon sau de un metal electropozitiv.



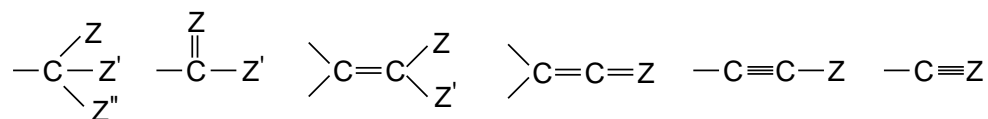
Atomii de C cu grad de oxidare 1 pot fi întâlniți în:



Pentru gradul de oxidare 2 se cunosc 4 modele:



Pentru gradul de oxidare 3 sunt posibile șase modele:



În sfârșit, pentru cel de-al patrulea grad de oxidare se cunosc modelele:

