

PARASCHIVA ARSENE

CECILIA MARINESCU

Performanță
la chimie!

CHIMIE ORGANICĂ

TEORIE ȘI PROBLEME
pentru performanță,
bacalaureat
și
admitere



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A.

Cuprins

I. Nomenclatura compușilor organici	7
II. Structura compușilor organici	17
Purificarea substanțelor organice	18
Stabilirea compoziției chimice	25
Formule brute, formule moleculare	27
Legături covalente în compușii organici	33
Catene de atomi de carbon	41
Formule structurale	43
Stabilirea proprietăților prin folosirea unor metode fizice sau chimice	44
Spectre IR	45
Spectre de rezonanță magnetică nucleară	50
Exerciții rezolvate	62
Structura benzenului. Caracter aromatic	71
Probleme rezolvate	83
III. Efecte electronice	93
Efectul inductiv	94
Efectul electromer	98
Probleme rezolvate	105
Dozarea aminoacizilor	116
Solvenți	117
Probleme rezolvate	121
IV. Terpenoide	125
Carotinoide	126
Steroide	127
V. Izomerie	132
Izomeria de constituție	133
Izomerii de catene	133
Exerciții rezolvate	134
Izomerii de poziție	142
Izomerii de funcțiune	144
Izomerii de conformație	145
Izomeria geometrică	147
Izomeri de configurație ai cicloalcanilor	152
Izomeria optică	155
Exerciții și probleme rezolvate	169

VI. Reacții chimice	197
Reacții de substituție	198
Reacții de acilare	209
Reacții de alchilare	215
Probleme rezolvate	219
Reacția de diazotare	226
Reacții de cuplare	229
Noțiuni generale despre substanțe colorante	233
Exerciții rezolvate	241
Coloranți tiazinici	247
Reacții de adiție electrofilă	257
Probleme rezolvate	260
Reacții de adiție nucleofilă	266
Probleme rezolvate	272
Reacții de substituție radicalică	279
Probleme rezolvate	282
Reacții de adiție radicalică	284
Probleme rezolvate	285
Metateza olefinelor	300
Metateza acetilenelor	303
Reacții de eliminare	307
Probleme rezolvate	311
Reacții de transpoziție moleculară	317
Probleme rezolvate	328
Test de verificare	401
Test recapitulativ	403
VII. Ilide	408
Probleme rezolvate	408
VIII. Medicamente de sinteză	411
Substanțe cu proprietăți antitumorale	412
Substanțe cardioactive	413
Extracte naturale biologic active din alge	415
Anestezice generale	416
Anestezice locale	417
Hipnotice și sedative	419
Probleme rezolvate	421
Medicamente analgezice	425
Medicamente analgezice-antitermice	427
IX. Unele aspecte ale reacțiilor cu mecanism concertat	437
Probleme rezolvate	441
Teste	446

2. STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

Modul în care atomii componenți ai unei substanțe organice sunt legați între ei și se influențează reciproc a fost denumit **structură chimică**.

În cazul unor mici modificări structurale aduse unei molecule oarecare se înregistrează mici modificări ale proprietăților (de obicei ale celor fizice); dacă molecula a suferit profunde modificări structurale, proprietățile sale (în special cele chimice) sunt intens modificate. De exemplu, acidul α -aminopropionic (α -alanina).

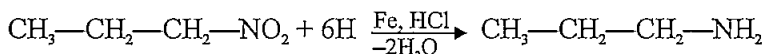
are următoarea structură
$$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$$
 în care se constată prezența anumitor

specii atomice (C, H, O, N), ale unui număr dat de atomi din fiecare specie ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$), legați într-o anumită succesiune; toate aceste aspecte structurale vor determina anumite proprietăți pentru α -alanină: stare de agregare solidă, punct de topire 295°C , solubilitate în apă, însușiri de aminoacid, activitate optică etc.

Deplasarea grupării aminice la celălalt atom de carbon (o minimă modificare structurală) corespunde β -alaninei
$$\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$$
 ale cărei proprietăți chimice

generale sunt tot ale unui aminoacid, dar care se topește la 200°C și nu mai prezintă activitate optică.

Dacă cei doi atomi de oxigen din moleculă sunt legați de atomul de azot (o modificare structurală profundă) substanța va fi un nitroderivat, 1-nitro-propanul: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$, proprietățile sale fizice și chimice fiind net deosebite de cele ale unui aminoacid. 1-nitropropanul este un *lichid gălbui*, cu punct de fierbere 131°C , insolubil în apă și se poate reduce la *n*-propilamină.



Deplasarea grupării nitro la atomul de carbon vecin (o modificare structurală minimă)
$$\text{CH}_3-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$$
 nu schimbă natura chimică a compusului (2-nitro-propanul este tot

nitroderivat alifatic), dar modifică puțin unele proprietăți fizice (punct de fierbere 115°C).

Relația reciprocă structură-proprietăți permite descrierea proprietăților generale ale unei substanțe a cărei structură este cunoscută și, invers, permite stabilirea structurii chimice prin cunoașterea proprietăților sale generale.

Principii generale de determinare a structurii compușilor organici

La baza stabilirii unui compus organic stau următoarele principii, care decurg din relația structură-proprietăți:

a) o substanță organică de puritate analitică are o compoziție constantă indiferent de sursa din care provine;

b) o substanță organică, în stare de puritate analitică, are proprietăți fizice și chimice constante;

c) o substanță organică cu compoziție și proprietăți constante are o singură structură și numai una.

Stabilirea structurii unui compus organic se face pas cu pas, parcurgând, în mod obligatoriu, într-o anumită succesiune, o serie de etape specifice de lucru, și anume:

PURIFICAREA SUBSTANȚELOR

Prima grijă a chimistului organician, atât în laborator cât și în industrie, este izolarea substanțelor în stare pură, sau separarea lor de substanțele străine.

Metodele de separare și purificare se aleg în funcție de starea de agregare a compușilor din amestec.

Cristalizarea este o operație de purificare a substanțelor solide și constă în dizolvarea la cald a materialului de purificat, urmată de o operație de filtrare pentru îndepărtarea impurităților insolubile și recristalizarea prin răcirea soluției (solubilitatea scade prin răcire). Cum, de regulă, la cristalizare, substanțele nu înglobează compuși străini, se realizează purificarea dorită.

Activitate experimentală

Cristalizarea și măsurarea punctului de topire

Într-un flacon Erlenmeyer se dizolvă, prin încălzire la fierbere, 3 g acid benzoic în 100 mL apă (fig. 2.1). Se adaugă un vârf de spatulă de cărbune decolorant și se filtrează soluția fierbinte pe un filtru cutat (fig. 2.1). La răcire cu apă și gheață se depun cristale care se filtrează pe o pâlnie Büchner, sub vid (fig. 2.1).

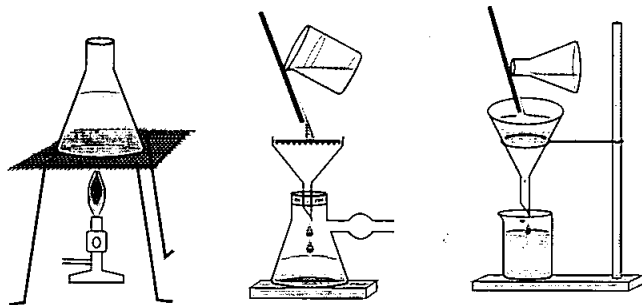


Fig. 2.1. Operațiile unei cristalizări: a – dizolvarea substanței; b – filtrarea soluției calde; c – filtrarea sub vid a cristalelor

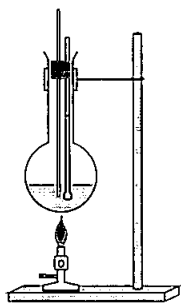


Fig. 2.2. Determinarea punctului de topire:

a – tub capilar; b – termometru;
c – balonaș cu gât lung.

Câteva mg din produsul cristalizat se usucă pe o plăcuță de porțelan poros sau pe hârtie de filtru. Se introduce substanța într-un tubușor capilar închis la un capăt, astfel încât să ocupe 2 – 4 mm (fig. 2.2). Se lipește tubușorul de bulbul de mercur al termometrului cu ajutorul unei picături de acid sulfuric și se introduce într-un balonaș de cca 50 mL cu gât lung, umplut pe jumătate cu acid sulfuric concentrat. Termometrul este fixat la gâtul balonului printr-un dop de plută crestat, pentru a permite legătura cu atmosfera. Se încălzește încet, în flacăra directă (5 – 10 grade pe minut). Se

înregistrează, ca punct de topire, temperatura la care cristalele se desprind de pe tubușor și formează un menisc. Acidul benzoic are $p.t. = 121^{\circ}\text{C}$.

Distilarea este o operație de separare și purificare, care se bazează pe diferența dintre punctele de fierbere ale substanțelor diferite.

Activitate experimentală

Într-o instalație de distilare, realizată ca în montajul din figura 2.3 se introduc 50 mL diclorometan (clorură de metilen) și 20 mL toluen. Pentru a evita supraîncălzirea în balonul Würtz se mai introduc câteva bucățele de porțelan. Se încălzește lent, astfel încât distilatul să picure încet. Distilă mai întâi diclorometanul, la $40 - 41^{\circ}\text{C}$, care se culege într-un vas; urmează apoi o fracțiune intermediară. La $110 - 111^{\circ}\text{C}$ distilă toluenul. Se măsoară volumele de distilat colectate în fracțiunile 1 și 3 și se calculează randamentul de separare pentru fiecare dintre cele două componente.

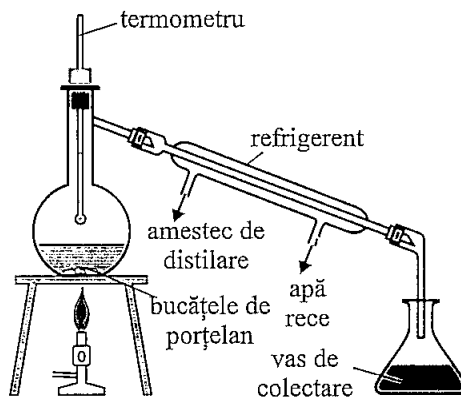


Fig. 2.3. Instalație de distilare simplă, amestecul lichid este încălzit și substanța mai volatilă se evaporă prin fierbere, apoi condensează și se culege ca distilat.

Rețineți!

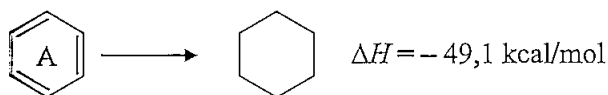
Un lichid intră în fierbere când presiunea vaporilor săi egalează presiunea atmosferică.

În timpul distilării unei fracțiuni, temperatura rămâne constantă.

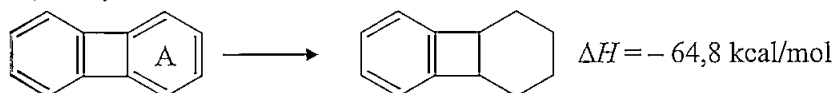
Lichidele termolabile (care au temperatura de descompunere inferioară punctului de fierbere) se separă prin distilare în vid (la presiune joasă).

PROBLEME REZOLVATE

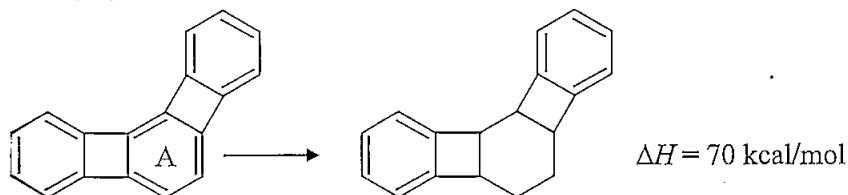
1. Se dau căldurile de hidrogenare pentru inelele benzenice (notate cu A) din hidrocarburile 1–4.



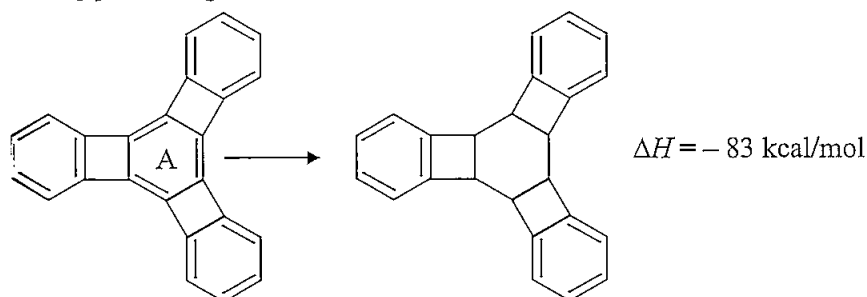
1 (benzen)



2. bifenilen

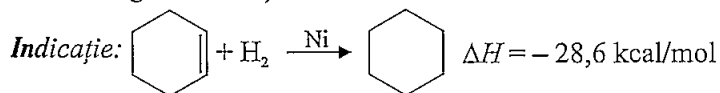


3[3] fenilen angular



4[4] fenilen simetric

- Ce concluzii se pot trage asupra aromaticității inelului A din hidrocarburile 1–4? Motivați.
- Ordonăți hidrocarburile 1–4 în sensul creșterii stabilității lor.
- Ce concluzie esențială asupra aromaticității inelului A din 4 se poate trage din căldura de hidrogenare menționată mai sus?



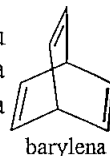
Rezolvare

- Aromaticitatea descrește de la 1–4, dovada o reprezintă valorile $-\Delta H$ care se măresc la hidrogenarea unui singur inel benzenic din fiecare compus.
- $4 < 3 < 2 < 1$ (stabilitatea variază în același sens cu aromaticitatea).
- În compusul 4, inelul A este foarte apropiat de *o* 1, 3, 5-ciclohexatrienă conjugată; căldura de hidrogenare este foarte apropiată de $3 \times \Delta H$ de hidrogenare a unei duble legături C=C din ciclohexenă: $3 \times (-28,6) = -85,8 \text{ kcal/mol}$.

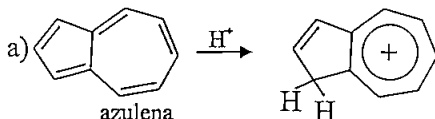
2. a) Arătați care este forma protonată a azulenei.



b) Barylena este o moleculă organică sintetizată pentru prima dată cu aproximativ 40 de ani în urmă. Desenați reprezentarea tridimensională a orbitalilor atomici ai sistemului de electroni π și evaluați dacă molecula prezintă sau nu caracter aromatic.

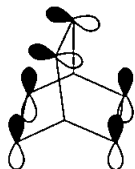


Rezolvare



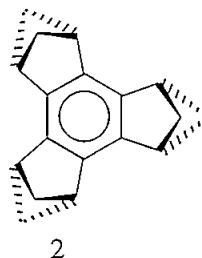
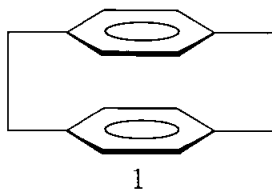
Cationul azulenei format prin protonare are caracter aromatic, conform regulii lui Hückel.

b) Reprezentarea orbitalilor atomici ai sistemului de electroni π este redată în figura alăturată:



Molecula nu poate avea caracter aromatic deoarece nu există nicio posibilitate pentru ca sistemul celor șase electroni π să nu prezinte plan nodal.

3. Compusul 1 (*para*-ciclofan) a fost sintetizat de D.J. Cram în 1971, iar compusul 2 a fost obținut de J. Siegel în 1995.



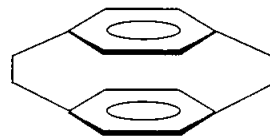
Ce concluzii se pot trage:

- asupra aromaticității inelelor benzenice perturbate în 1 și 2?
- asupra lungimii legăturilor din inelul benzenic al hidrocarburii 2?

Ce stereozomeri se formează prin monosubstituție electrofilă aromatică la compusul 1?

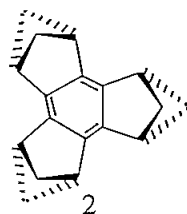
Rezolvare:

În compusul 1 inelul benzenic este deformat, apropiindu-se de forma baie a ciclohexanului:

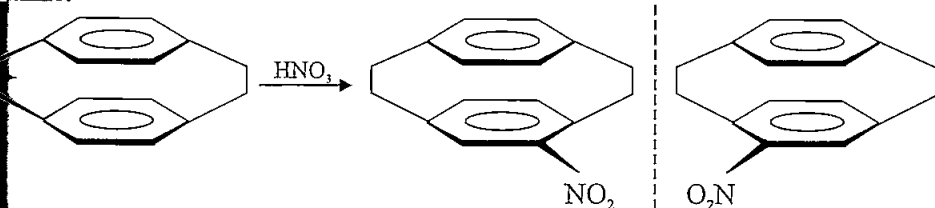


1

În compusul 2, inelul benzenic arată aproximativ ca acela propus de Kékulé:

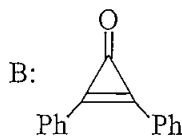
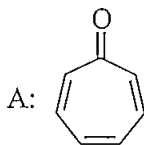


Prin monosubstituție electrofilă aromatică la compusul 1 se obține un amestec



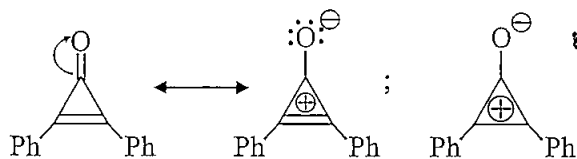
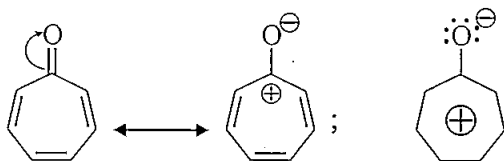
4. Viteza reacției de schimb izotopic a grupei carbonil ($O^{16} \rightarrow O^{18}$) din tropona A și difenil ciclopropenona B este mult mai mică decât cea de la acetofenonă.

Cum explicați acest fapt?



Rezolvare

La troponă și difenilciclopropenonă electronii π din dubla legătură sunt deplasați atomul de oxigen. Acești compuși au structura aromatică:



această cauză adăuga la grupa carbonil are loc greu.

5. Preparați compusul 1 folosind ca unică sursă de materii prime organice toluen și un compus anorganic.

