

Bibliografie

Romana

1. C.D. Nenitescu *Chimie organică*, vol.1 și 2, ed. VIII-a, Editura Didactica si Pedagogica, București **1973**
2. M. Avram „*Chimie Organică*”, vol. 1, ed. II, Editura Zecasin, Bucuresti **1999**.
3. J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond „*Chimie Organică*”, Editura Stiintifica și Enciclopedică, București **1976**
4. S. Mager, „*Chimie Organică*”, partea I-a, vol. 1, curs litografiat U.B.B. Cluj-Napoca, **1992**
5. S. Mager, D. Kovacs „*Curs de Chimie Organică*”, partea I-a, vol. 2, curs litografiat U.B.B. Cluj-Napoca, **1994**
6. S. Mager, D. Kovacs, L. Muntean „*Curs de Chimie Organică*”, partea I-a, vol. 3, curs litografiat U.B.B. Cluj-Napoca, **1994**.
7. R. Bacaloglu, C. Csunderlik, L. Cotarca H.H. Glatt “*Structura si proprietatile compusilor organici*” vol. 1, Editura Tehnica, Bucuresti, **1985**
8. C. Csunderlik, L. Cotarca, H. H. Glatt “*Structura si proprietatile compusilor organici*” vol. 2, Editura Tehnica, Bucuresti, **1987**
9. F. Badea “*Mecanisme de reactie in chimia organica*” Editura Stiintifica, Bucuresti **1973**
10. S. Mager, M. Horn “*Stereochimia compusilor organici*” Editura Dacia, Cluj-Napoca **1984**
11. S. Mager, L. Munteanu, I. Grosu “*Stereochimia compusilor organici*” Editura Dacia, Cluj-Napoca, **2006**
12. S. Mager “*Analiza structurala organica*” Editura Stiintifica Bucuresti **1979**
13. I. Grosu, S. Mager, G. Plé, M. Darabantu “*Aplicatii ale RMN in analiza structurala organica*” Editura Presa Universitara Clujeana **1996**
14. M. Darabantu, C. Puscacs, “*Chimia si tehnologia intermediarilor aromatici*” vol.1 Editura Presa Universitara Clujeana **1996**

Straina

1. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers *Organic Chemistry*, De Boeck Diffusion s.a., **2003**, Oxford University Press **2001**
2. F. A. Carey *Organic Chemistry*, Second Edition, McGraw-Hill, Inc. **1992**
3. R. T. Morrison, R. N. Boyd *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon, Inc. **1987**
4. E. Eliel S. H. Wilen *Stereochemistry of Organic Compounds* A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. **1994**
5. J. March *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., **1992**

CURS I

1. NOTIUNI DESPRE STRUCTURA COMPUSILOR ORGANICI 1
2. CRITERII DE APRECIERE A PURITATII COMPUSILOR ORGANICI 2
3. NOTIUNEA DE “GRUPA FUNCTIONALA” IN CHIMIA ORGANICA 13
4. FORMAREA LEGATURILOR COVALENTE SI UNELE PRORIIETATI ALE
ACESTORA IN COMPUSII ORGANICI 16
 - 4.1. Introducere 16
 - 4.2. Formarea legaturilor covalente bicentrice in teoria Orbitalilor Moleculari (O.M.)
(Hückel, Hund, Mulliken) 20
 - 4.3. Formarea legaturilor covalente bicentrice in teoria Legaturii de Valenta (L.V.)
(Heitler, London, Slater, Pauling) 26
 - 4.4. Formarea legaturilor covalente bicentrice (diatomice) ale carbonului 28
 - 4.5. Teoria VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) 42
 - 4.6. Capacitatea de concatenare a atomului de carbon 43

Modificarile ulterioare asupra continutului, operate de catre autor, nu fac obiectul vreunei notificari prealabile.

Definitia Chimiei Organice: *acea ramura a chimiei care studiaza compozitia, structura si proprietatile compusilor organici*

1. NOTIUNI DESPRE STRUCTURA COMPUSILOR ORGANICI

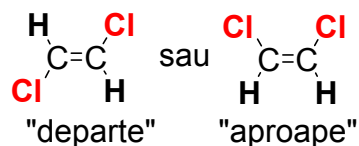
Elucidarea **compozitiei** si **constitutiei** (alcatuirii) unui compus organic necesita parcurgerea urmatoarelor etape:

a) Stabilirea **compozitiei** compusului organic: FORMULA SA MOLECULARA (numarul EXACT si natura atomilor constituenti din acel compus), de ex. $C_xH_yN_zO_u$ pornind de la FORMULA BRUTA (raportul RELATIV intre atomii constituenti), de ex. $(C_xH_yN_zO_u)_n$ ($n = 1, 2, \dots$).

b) Stabilirea **constitutiei** compusului organic (*cum se leaga atomii in molecula?*, in ce ordine ?)

$CH_2=CCl_2$ sau $Cl-CH=CH-Cl$???? (vezi **izomeria de constitutie** si **regioizomeria**)

c) Stabilirea **configuratiei** moleculei compusului organic (*cum sunt dispusi atomii in spatiu ?*)



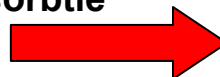
d) Stabilirea **structurii electronice** a moleculei (cum sunt repartizati electronii pe orbitalii moleculari, neparticipanti, etc.)

PARCURGEREA TUTUROR ETAPELOR "a – d" POATE FI INDEPLINITA NUMAI IN CAZUL IN CARE COMPUSUL ORGANIC INVESTIGAT ESTE PUR

2. CRITERII DE APRECIERE A PURITATII COMPUSILOR ORGANICI

a) Indeplinirea **riguroasa** a unor **proprietati fizice**: **punctul de topire** (p.t. in °C) sau **m.p.** (m.p. *melting point*, Eng.)
punctul de fierbere (p.f. in °C sau **b.p.** *boiling point*, Eng.)

densitatea (ρ sau d)
indicele de refractie (n)
spectrele de absorbtie



**TOTALITATEA ACESTOR
 INFORMATII SE GASESTE FIE
 TABELATA FIE DESCRISA IN
 CATALOAGE PENTRU O MARE
 VARIETATE DE COMPUSI
 ORGANICI DE INTERES
 (Aldrich, Merck Index, etc.)**

b) Rezultatele furnizate de: **analiza cromatografica**
analiza elementala calitativa si cantitativa
analiza functionala

2a-1 Punctul de topire

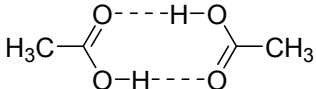
Definitie: *temperatura (°C) la care energia cinetica a particulelor care compun o retea cristalina egaleaza energia potentiala a acestora; la temperatura de topire faza lichida si cea solida se afla in echilibru termodinamic.*

Important ! Punctul de topire **singur** este un criteriu de puritate a unui compus organic **numai** prin referire la un **standard !**

Factorii de care depinde marimea punctului de topire (ca sursa de informatie structurala)

i) Tipul de retea cristalina:

retea *ionica* $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ (p.t. = 324 °C)

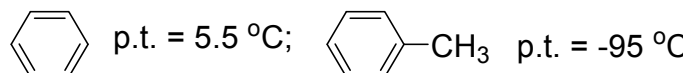
retea *moleculara*  (p.t. = 16.6 °C, *interactii dipolare, legaturi de hidrogen intermoleculare*)

retea *moleculara* realizata *numai prin interactii dipolare*

retea *moleculara* realizata *numai prin interactii van der Waals* (ex. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, p.t. = - 95 °C)

ii) Masa moleculara *in cadrul aceleiasi clase de compusi*: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$: $n = 3$, p.t. = -129.7°C ; $n = 8$, p.t. = -29.7°C
(compusii cu *masa moleculara mai mare* au puncte de *topire mai ridicate* deoarece *fortele de atractie* sunt totdeauna mai *puternice* intre molecule *mari*).

iii) Gradul de simetrie al moleculei : *in aceeasi clasa de compusi organici*, termenii cu simetrie mai inalta au p.t. mai ridicat.



Util de retinut : in cazul unui compus organic *necunoscut*, acesta poate fi considerat *pur din punct de vedere al punctului de topire* daca dupa *doua purificari consecutive* (prin metode identice dar, dezirabil, diferite), *p.t. ramane practic constant*, in sensul ca compusul, de regula, topeste pe un interval de temperatura mai mic de 1°C .

2a-2 Punctul de fierbere

Definitie: *temperatura la care presiunea de vapori (P_v) a unui lichid devine egala cu presiunea spatiului inconjurator. La temperatura de fierbere (T , in $^\circ\text{C}$ sau K), energia cinetica a moleculelor de la suprafata lichidului devine egala cu diferenta dintre energiile de interactiune in faza lichida si cea gazoasa, existand posibilitatea ca ele sa paraseasca statistic lichidul si sa treaca in faza gazoasa.*

Fierberea unui lichid are loc atunci cand

$$P_v \text{ (presiunea de vapori a lichidului) } = P \text{ (presiunea mediului inconjurator acestuia)}$$

Relatia lui Antoine: reda dependenta intre presiunea ambienta (P , mm Hg) si temperatura de fierbere a lichidului (T , K)

$$\text{Log } P = A + \frac{B}{T}$$

de forma $\ln P = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C$ (forma integrata a Ec. Clausius-Clapeyron)

ΔH_v = entalpia molară de vaporizare, considerata independentă de temperatura

Unde **A** si **B** sunt constante caracteristice pentru o anumita clasa de compusi.

Exemplu: pentru moleculele organice care nu sunt puternic asociate avem:

$$\text{Log } P = 8.586 - 5.703 \left[\frac{T_{760}}{T_P} \right]$$

T_{760} : temperatura de fierbere a lichidului la $P = 760$ mm Hg (K)

T_P : temperatura de fierbere la P mm Hg (K)

Daca se cunosc doua perechi (P , T), se poate trasa relatia liniara $\text{Log } P = f(T^{-1})$, gasindu-se coeficientii **A** si **B** pentru orice serie.

De retinut: odata cu scaderea P scade si T de fierbere (*regula empirica*: reducerea presiunii exterioare la jumatate duce la scaderea temperaturii de fierbere cu cca. 15 °C; e.g. p.f. = 180 °C (760 mm Hg) devine p.f. = 165 °C (380 mm Hg)).

2a-3 Densitatea

In cazul **Compusilor Organici** se determina **densitatea relativa** a acestora fata de apa la 4 °C ($\rho_{\text{rel}}^{\text{C.O.4}}$) cand ρ_{apa} este 1.000 g/cm³; densitatea relativa $\rho_{\text{rel}}^{\text{C.O.4}}$ este o marime adimensionala:

$$\rho_{\text{rel}}^{\text{C.O.4}} = m_{\text{C.O.}}/V_{\text{C.O.4}}/m_{\text{apa}}/V_{\text{apa4}} = m_{\text{C.O.}}/m_{\text{apa}}$$

$\rho_{\text{rel}}^{\text{C.O.4}}$ = densitatea relativa a **Compusului Organic** la 4 °C

$m_{\text{C.O.}}$ si m_{apa} = masele de **Compus Organic** si apa care au acelasi volum, $V_{\text{C.O.}} = V_{\text{apa4}}$ la 4 °C

De-obicei, prin “densitate relativa” a unui compus organic se subantelege raportarea fata de apa, la 4 °C si, de-aceea, acest detaliu nu se mai mentioneaza.

Este, de-asemenea, uzual sa se exprime densitatea relativa a unui **Compus Organic** la 20 °C fata de 4 °C $\rho^{\text{C.O.20/4}}$

$$\rho_{\text{rel}}^{\text{C.O.20/4}} = m_{\text{C.O.}}/V_{\text{C.O.20}}/m_{\text{apa}}/V_{\text{apa4}} = m_{\text{C.O.}}/V_{\text{C.O.20}}/m_{\text{apa}}/V_{\text{apa20}} \times 0.99823 = (m_{\text{C.O.}}/m_{\text{apa}}) \times 0.99823$$

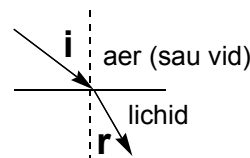
unde: 0.99823 este corectia de volum de dilatare a apei

De reținut:

- i) Notatiile uzuale sunt ρ_{rel} (pentru densitatea relativa la 4 °C) dar D^{20}_4 pentru densitatea relativa la 20 °C.
- ii) In cazul compusilor organici, asocierea prin legaturi de hidrogen a moleculelor acestora mareste densitatea.
- iii) In aceeasi clasa de compusi, odata cu cresterea masei molare M, creste si densitatea.

2a-4 Indicele de refractie**Definitie** (legea lui Snell)

$$n_{\lambda}^T = \frac{V_{\text{aer}}}{V_{\text{lichid}}} = \frac{\sin i_{\text{aer}}}{\sin r_{\text{lichid}}}$$



Este un raport adimensional intre: V_{aer} (sau vid) = viteza radiatiei luminoase in aer (sau vid, diferenta este neglijabila)

V_{lichid} = viteza radiatiei luminoase in lichidul de analizat

$\sin i_{\text{aer}}$ = sinusul unghiului de incidenta a radiatiei electromagnetice

$\sin r_{\text{lichid}}$ = sinusul unghiului de refractie in lichid a radiatiei electromagnetice

Observatii :

- i) Este o proprietate a fiecărei substante lichide si transparente.
- ii) Indicele de refractie variaza cu temperatura (T) si lungimea de unda a radiatiei λ (nm) si de-aceea:
 - $\lambda = 5983 \text{ \AA}$ (598.3 nm), adica linia galbena D a sodiului (radiatie **monocromatica**) **FIXA**
 - temperatura se specifica pentru fiecare determinare.
- iii) Este, *totdeauna supraunitar* deoarece $V_{\text{aer}} > V_{\text{lichid}}$, fiind cuprins intre 1.30000 – 1.8000 (*cinci zecimale exacte!*) pentru marea majoritate a lichidelor orgaince.
- iv) Variatia cu temperatura: pentru un $\Delta T = +1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ se constata o variatie $\Delta n = - 0.00045$ care trebuie eliminata efectuand analiza la temperatura riguros constanta.
- v) Exprimare:

$n_{\text{D}}^{22.3}$

(temperatura la care s-a facut determinarea)
(sursa de radiatie, FIXA, la care s-a facut determinarea)

vi) Ca sursa de informatie structurala:

- indicele de refractie creste odata cu *cresterea polarizabilitatii* moleculei organice.
- indicele de refractie creste pe masura ce *numarul atomilor grei din molecula creste*.
- indicele de refractie creste odata cu *cresterea gradului de asociere a moleculei*.

De retinut :

- i) Determinat riguros, indicele de refractie este **criteriu de puritate a unui lichid organic** (prin comparare cu un standard).
- ii) Uneori, pentru a elimina influenta dependentei de temperatura a **indiceului de refractie (n)**, se poate inlocui aceasta marime cu o alta, **refractia specifica (r)**, respectiv **refractia molară (R_m)** (relatia H. A. Lorentz si L. Lorentz, 1880):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

n = indicele de refractie (adimensional)

d = densitatea (g/cm³)

M = masa molară (g/mol)

In aceste conditii: deoarece, odata cu cresterea **T** ↗ scaderea **n** ↘ este compensata de scaderea **d** ↘, **r, R_m variaza nesemnificativ cu T**.

ii) **r** (cm³/g) si **R_m** (cm³/mol) pot fi considerate ca independente de temperatura si presiune.

2b-1 Analiza cromatografica

Vezi cursurile de Chimie Analitica

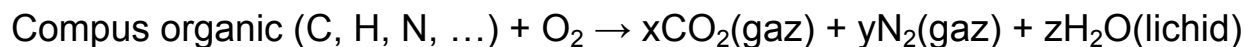
2b-2 Analiza elementala cantitativa

Denumita, in mod curent **Analiza elementala**.

Are ca obiect stabilirea procentelor masice (%) exacte de C, H si N din proba de analizat si compararea lor cu cele rezultate din formula moleculara a compusului organic supus analizei.

Substanta se considera **pura** daca diferenta intre procentele rezultate la analiza si cele obtinute pe baza formulei moleculare **nu depaseste 0.4 %**.

Analiza consta din combustia completa a **G(rame)** proba, cantarita cu precizie analitica (patru zecimale) si masurarea riguroasa a volumelor de gaze **CO₂**, **N₂** si masa de apa rezultate:



Toate calculele analitice se efectueaza prin referire la conditii normale, pe baza urmatoarelor formule imediate:

$$\%C = \frac{\frac{V_{\text{CO}_2}}{V_M} \times 12.011 \times 100}{G} = \frac{\text{nr. de moli CO}_2 \times 12.011 \times 100}{G} = \frac{\text{Masa de C din proba} \times 100}{G}$$

$$\%H = \frac{\frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times 2.0158 \times 100}{G} = \frac{\text{nr. de moli H}_2\text{O} \times 2.0158 \times 100}{G} = \frac{\text{Masa de H din proba} \times 100}{G}$$

$$\%N = \frac{\frac{V_{\text{N}_2}}{V_M} \times 28.0134 \times 100}{G} = \frac{\text{nr. de moli N}_2 \times 28.0134 \times 100}{G} = \frac{\text{Masa de N din proba} \times 100}{G}$$

i) TOATE VOLUMELE (N₂, CO₂) sunt aduse **in conditii normale**.

ii) TOATE MASELE ATOMICE se utilizeaza ca **valori exacte**, dupa abundenta izotopica (C: 12.011; H: 1.0079; N: 14.0067)

iii) procentele sa dau, TOTDEAUNA cu 2 (doua) zecimale exacte.

Observatii:

i) Pentru analiza compusilor organici obisnuiti, rezultatele analizei elementale referitoare numai la (C, H, N) **sunt suficiente** pentru aprecierea puritatii, chiar daca mai sunt prezente si alte elemente.

ii) Continutul de Oxigen (%) pentru compusii care contin (C, H, N, O) se calculeaza totdeauna prin diferenta fata de 100%.

Continutul procentual al elementelor (analiza elementala) se poate utiliza si la **stabilirea formulei brute** pentru un compus organic cu structura necunoscuta.

Exemplu: fie (pentru simplificare doar !) fix 100 g compus organic care contine (C, H, N, O). Avem :

	Raport atomic
C : 65.00 % (se imparte la) : 12.011 = 5.41 at. g. C	5.42 : 0.68 = 7.97 ≈ 8 at. g. C la 1 at. g. de N
H : 3.50 % (se imparte la) : 1.0079 = 3.47 at. g. H	3.47 : 0.68 = 5.10 ≈ 5 at. g. H la 1 at. g. de N
N : 9.60 % (se imparte la) : 14.0067 = 0.68 at. g. N	0.68 : 0.68 = 1
O : 21.90 % (se imparte la) : 15.9994 = 1.37 at. g. O	1.37 : 0.68 = 2.01 ≈ 2 at. g. O la 1 at. g. de N
TOTAL 10.93 at. g in 100 g proba	

Formula bruta **propusa** este **(C₈H₅N₁O₂)_n**

Odata cu determinarea lui **n (numar INTREG)** se stabileste **formula moleculara** care corespunde **MASEI MOLARE (MOLECULARA) M** cu conditia, evidenta, ca aceasta sa fie *a priori* cunoscuta.

Determinarea **M**:

i) Prin **spectrometrie de masa (M. S. Mass Spectrometry**, vezi acolo): cea mai rapida si cea mai exacta metoda.

ii) Metode “traditionale”

-daca este vorba despre un compus usor volatil:

$$M = \frac{G}{V} \cdot \frac{T}{P} \cdot \frac{760 \text{ (mm Hg)}}{273 \text{ (K)}} \cdot 22.41$$

M: masa mo(lecul)ara a compusului organic (g / mol)

G: cantitatea exacta de proba de compus organic (g)

V: volumul de gaz (l)

P: presiunea la care se face determinarea (mm Hg)

T: temperatura la care se face determinarea (K)

- prin aplicarea legii lui Raoult:

$$M = \frac{G \times K \times 1000}{S \times \Delta T}$$

M: masa mo(lecul)ara a compusului organic (g / mol)

G: cantitatea exacta de proba de compus organic (g)

S: volumul de solvent (ml)

K: constanta crioscopica (sau ebullioscopica) a solventului

ΔT: scaderea punctului de congelare (sau cresterea punctului de fierbere) a solutiei fata de solventul pur al solutiei

Fie **M = 147** Masa moleculara determinate printr-una dintre metodele de mai sus.

Potrivit **Formulei brute** (**C₈H₅N₁O₂**)_n, masa corespunzatoare ca functie de **n** este:

$$(8 \times 12.011 + 1.0079 \times 5 + 14.0067 \times 1 + 15.9994 \times 2) \times n = 147.133 \times n$$

de unde **n = 1**

Verificarea valabilitatii formulei moleculare: *exista vreun compus organic cu asemenea formula moleculara?*

i) *Numarul total al valentelor unei molecule neutre trebuie sa fie un numar par deoarece la formarea unei covalente participa doi atomi.*

Pentru **C₈H₅N₁O₂** avem: $8 \times 4 + 5 \times 1 + 1 \times 3 + 2 \times 2 = 44$ valente (OK !)

ii) "Regula paritatii": *suma valentelor ca si numarul total al atomilor cu valenta impara trebuie sa fie un numar par:*

Pentru **C₈H₅N₁O₂** avem: $5 \times 1 + 1 \times 3 = 8$ (OK !)

Pentru **C₈H₅N₁O₂** avem: $5 + 1 = 6$ (OK !)

2b-3 Analiza elementala calitativa

Scop: identificarea elementelor prezente in structura unui compus organic, din punct de vedere calitativ.

Este o analiza **d e s t r u c t i v a** asupra compusului organic, denumita **m i n e r a l i z a r e**: *descompunere controlata a compusului organic ale carui elemente devin specii anionice, cationice sau molecule anorganice. Ele se identifica prin metodele specifice chimiei anorganice ("minerale").*

Acest tip de analiza este concludenta numai daca se executa asupra compusului organic purificat

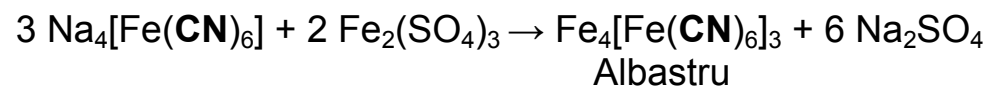
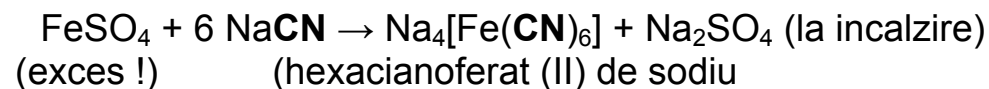
Cel mai usor se identifica asa numitele "elemente organogene", frecvent intalnite in Chimia Organica:

C, H, N, O, Cl, Br, I, S

Mai rar analizate: P, As, Si, F, Hg, Mg, etc.

Identificarea azotului

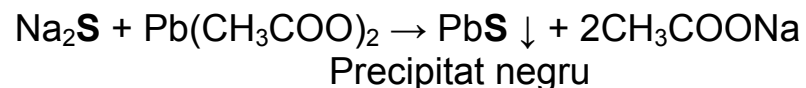
Azotul se identifica prin punerea in evidenta a “Albastrului de Berlin”, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (hexacianoferat (II) de fier (III))



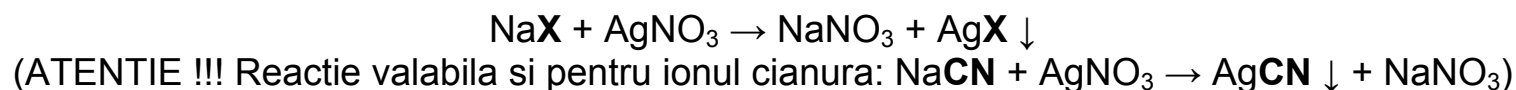
Observatie: azotul se identifica “indirect” ca si ion de cianura.

Identificarea sulfului

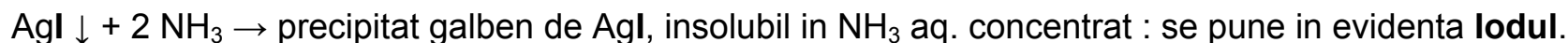
Se identifica simplu, ca ion de sulfura:

**Identificarea halogenilor**

Se executa intotdeauna *dupa identificarea azotului* (vezi infra):

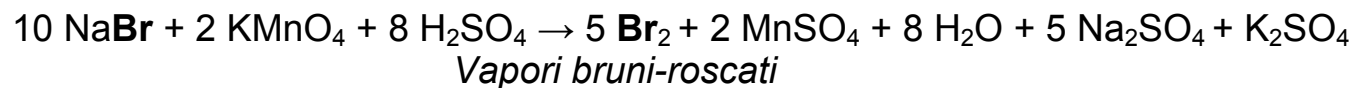


Comportarea lui AgX :

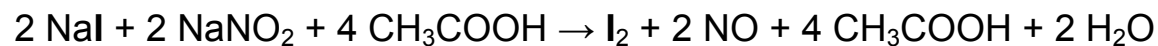
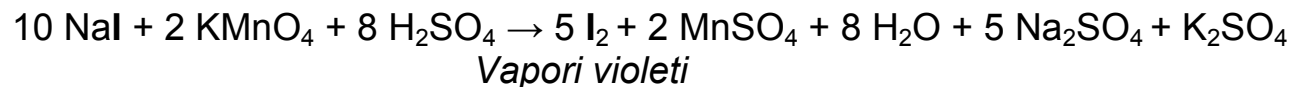


Metode de identificare individuala a halogenilor

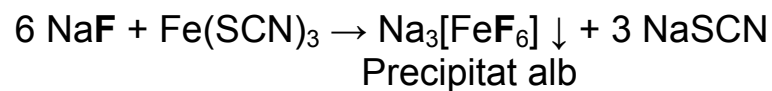
Identificarea Bromului



Identificarea Iodului



Identificarea Fluorului



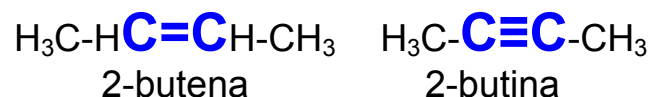
3. NOTIUNEA DE “GRUPA FUNCTIONALA” IN CHIMIA ORGANICA

Definitie: unitati structurale din alcatuirea compusilor organici, formate din unul sau mai multi atomi si care reprezinta fragmente ale unor molecule simple iar prin prezenta lor in molecula compusului organic, ii confera acesteia proprietati fizice si chimice specifice se numesc **grupe functionale**.

Consecinta: totalitatea compusilor organici care contin aceeasi grupa functionala, legata de un radical organic hidrocarbonat (C, H) se numeste **functiune organica** sau **compus functional**.

Clasificarea:

I. Grupe functionale OMOGENE: sunt formate din doi atomi de carbon legati prin legaturi duble sau triple.



II. Grupe functionale HETEROGENE: sunt formate din unul sau mai multi heteroatomi (altii decat C si H).

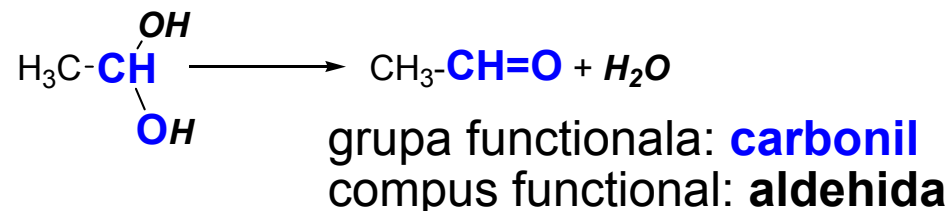
II-a. Monovalente : grupe functionale formate din unul sau mai multi heteroatomi legati printr-o **legatura simpla** (σ , “-”) de un rest hidrocarbonat.

Exemple simple

	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$ (X : F, Cl, Br, I)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Denumire grupa functionala	Hidroxi	Halo, halogen	Sulfonica	Nitro	Amino
Denumire compus functional	Hidroxiderivati, Alcoolii	Halo(geno)derivati Compusi halogenati	Acizi sulfonici	Nitroderivati	Amine

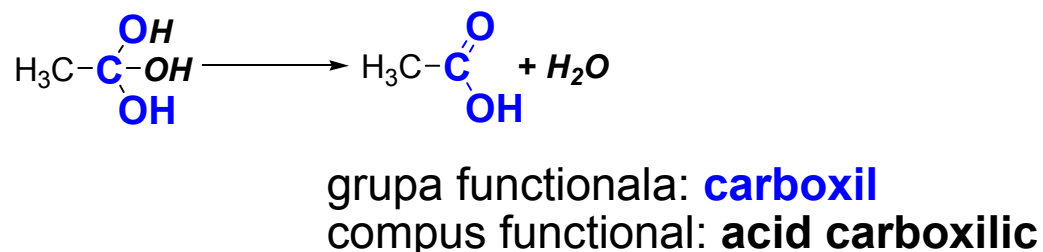
II-b. Di(bi)valente: grupe functionale *heterogene* formate dintr-un atom de carbon si **doua** grupe functionale monovalente *heterogene* grefate pe acest atom **sau** grupe rezultate prin eliminarea unei molecule simple din acest sistem structural.

Exemplu tipic: grupa functionala **carbonil**



II-c. Trivalente: grupe functionale heterogene formate dintr-un atom de carbon si **trei** grupe functionale monovalente *heterogene* legate de acesta, respectiv gruparea rezultata prin eliminarea unei molecule de apa din acest sistem structural.

Exemplu tipic: grupa functionala **carboxil**



III. Notiunea de NESATURARE ECHIVALENTA: N.E.

Permite sa se stabileasca **natura restului hidrocarbonat** si a **grupeii** (grupelor) **functionale** grefate pe acesta, *daca se cunoaste formula moleculara*.

Formula de calcul:

$$\text{N.E.} = \frac{2 + \sum n_i (v_i - 2)}{2}$$

n_i : numarul atomilor de acelasi fel din *formula moleculara*

v_i : valenta corespunzatoare acestor atomi

Se considera valentele dupa cum urmeaza:

H, F (1); C(4); O(2);

N si As (3 si 5); Cl, Br si I (1, 3, 5 si 7); S, Se si Te (2, 4 si 6); P si Sb (3 si 5) etc. ca si numere de oxidare, variabile

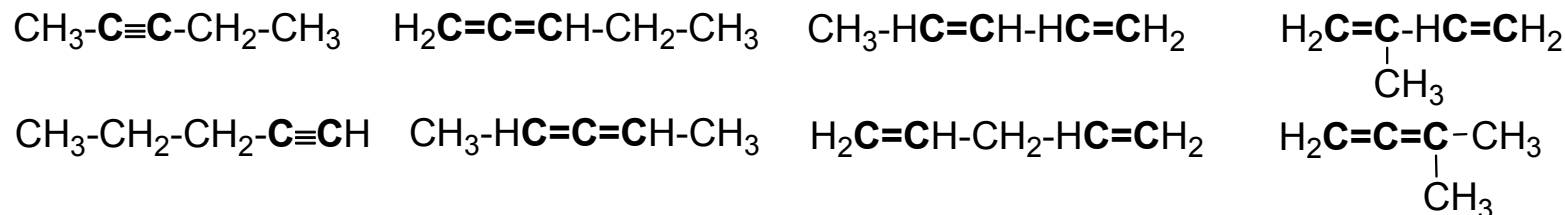
Observatii:

- i) **N.E. = 1** presupune existenta in molecula a **unei legaturi duble**: $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$, $>C=S$, etc. sau **un ciclu hidrocarbonat**.
- ii) **N.E. = 2** presupune existenta in molecula a unei **legaturi triple** sau a **doua legaturi duble**.
- iii) **N.E. = 4** presupune existenta in molecula a unui **ciclu aromatic**.
- iv) **N.E. > 1** este totdeauna un **numar par**.

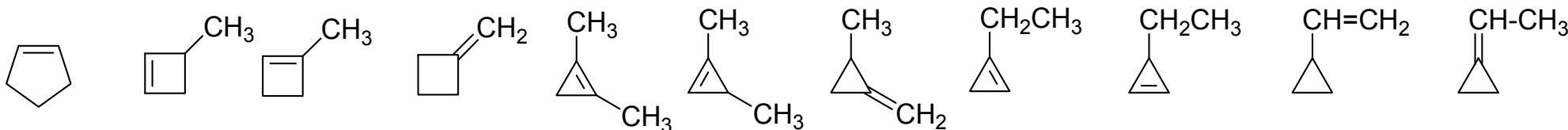
De retinut: valorile N.E. de mai sus sunt **pur orientative**; de exemplu, pentru formula moleculara **C₅H₈** avem :

$$N.E. = [2 + 5(4 - 2) + 8(1 - 2)] / 2 = 2$$

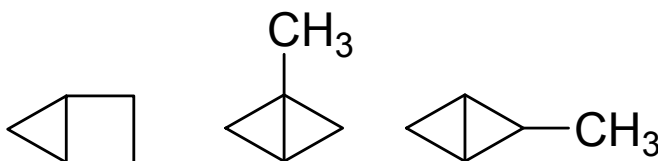
Concatenare liniara



Monocicluri



Bicicluri



In total: $8 + 11 + 3 = 22$ formule de structura posibile !!!

4. FORMAREA LEGATURILOR COVALENTE SI UNELE PRORIETATI ALE ACESTORA IN COMPUSII ORGANICI

4.1. Introducere

Pornind de la “Ecuatia de unda” a lui Erwin Schrödinger (1926), **pentru cazul cel mai simplu**, acela in care, in campul **unui proton** se afla **un singur electron** (de exemplu, **atomul de hidrogen**), **starea energetica a electronului** este descrisa de relatia:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

$\Psi = \Psi(x,y,z)$ *functia de unda orbitala, tridimensională*, numita **orbital**, a carei *amplitudine* depinde de coordonatele carteziane **x**, **y** si **z** ale **electronului** in raport cu **protonul**

E = energia totala a electronului (j).

V = energia potentiala a electronului ($V = -e^2/r$; **e** : sarcina electronului $1.602176487 \times 10^{-19}$ coulombi; **r** distanta dintre electron si proton in Å, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)

h = constanta lui Planck, $6.62606896 \times 10^{-34}$ j.s

m = masa electronului: $9.10938215 \times 10^{-31}$ kg

Se defineste, de-asemenea:

Ψ^2 = **patratul functiei de unda orbitale** numita **densitate de probabilitate** a existentei **electronului** in punctul din spatiul de coordonate carteziane **x**, **y**, si **z** din jurul protonului; in originea axelor de coordonate **x**, **y** si **z** se afla **protonul**.

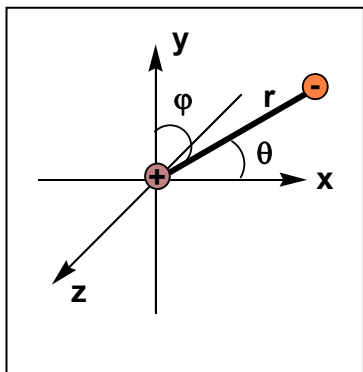
Este **evident faptul** ca

$$\int \Psi^2 dx dy dz = 1$$

deoarece **electronul trebuie sa se afle, in mod cert, undeva in vecinatatea protonului**.

De retinut:

- i) $\Psi(x,y,z)$ definește **orbitalul**, adică **starea ondulatorie tridimensională a electronului** în atom.
- ii) $\Psi^2(x,y,z)$ definește **probabilitatea** ca electronul să fie întâlnit într-un anumit punct din spațiu în vecinătatea protonului și este o măsură a **densității electronice** într-un anumit punct din spațiul înconjurător nucleului (protonul, în cazul hidrogenului).
- iii) Ecuația lui Schrödinger **nu poate fi integrată matematic** (nu admite soluții **fizice**) decât **dacă**:



- Se înlocuiesc în ea **anumite valori**, numite **valori proprii ale energiei totale** a electronului **E**: **FAPTUL ESTE CERUT DE CONDIȚIILE DE CUANTIFICARE**: nu există o trecere continuă între valorile lui **E** ci există doar **valori precise** (“**proprii**”) ale ei, **acelea pe care le poate lua electronul**.
- La rezolvarea ecuației se înlocuiesc **coordonatele carteziane** (**x, y, z**) cu **coordonatele polare** (**r, theta, phi**) **r** (distanța de la electron la proton, în Å), **theta** și **phi** (unghiurile între dreapta care corespunde distanței **r** și axele de coordonate **x** și **y**).

Urmand regulile de cuantificare pentru “**n**” **valori proprii** ale energiei totale **E_n** a electronului (**n** = 1, 2, 3...7) se definește:

n = **numărul cuantic principal** care indică **nivelul energetic** (“stratul”) din jurul nucleului (protonului) (**n** = 1, 2, 3...): **pe fiecare nivel energetic “n” (“n” energii) există n² orbitali (n² soluții, “n²” funcții de undă orbitale).**

n = **1** se integrează ecuația, obținându-se **o singură soluție ORBITALUL 1s (n² = 1)** și anume funcția de undă orbitală:

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad (a = 0.53 \text{ Å, raza orbitei fundamentale în modelul lui Bohr, în 1913)}$$

Observație: **Ψ depinde numai de r ! și este totdeauna pozitivă !**

n = **2** se integrează ecuația, **n² = 4, patru soluții** corespunzătoare orbitalilor **1 × 2s** și **3 × 2p** (adică **1 + 3 = 4**)

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \quad \Psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} r e^{-r/2a} \cos\theta \quad \Psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin\theta \cos\phi \quad \Psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}} r e^{-r/2a} \sin\theta \sin\phi$$

$$\Psi_{2s} = 0 \text{ dacă } r/a = 2$$

$$\Psi_{2s} > 0 \text{ dacă } r/a < 2$$

$$\Psi_{2s} < 0 \text{ dacă } r/a > 2$$

Ψ_{2p} poate fi **pozitivă, negativă sau nulă** urmand semnul funcțiilor trigonometrice

$n = 3$ se integreaza ecuatia, $n^2 = 9$, **noua solutii** corespunzatoare orbitalilor $1 \times 3s$, $3 \times 3p$ si $5 \times 3d$

$n = 4$ se integreaza ecuatia, $n^2 = 16$, **saisprezece solutii** corepunzatoare orbitalilor $1 \times 4s$, $3 \times 4p$, $5 \times 4d$, $7 \times 4f$

Pentru $n > 1$, in scopul diferentierii orbitalilor intre ei, este necesara suplimentarea numerelor cuantice.

l numar cunatic azimutal (angular): permite stabilirea **formeii spatiale (simetria spatiaa)** a orbitalului si anume **numarul de planuri nodale care trec prin nucleul atomic in jurul caruia graviteaza electronul situat pe acest orbital**; in planul nodal $\Psi^2 = 0$ (probabilitate **nula** de a localiza electronul in nucleu !), respectiv functia de unda orbitala $\Psi(x,y,z) = 0$ deoarece $x = y = z = 0$ adica $\Psi(0, 0, 0) = 0$.

l poate lua **valori intregi si pozitive** pe intervalul $0 \rightarrow n-1$, adica n valori.

$n = 1 \rightarrow l = 0$ orbitalul de tip **s** adica **1s** FARA PLAN NODAL

$n = 2 \rightarrow l = 0$ orbitalul de tip **s** adica **2s** FARA PLAN NODAL
 $l = 1$ orbitalul de tip **p** adica **2p** CU UN PLAN NODAL

$n = 3 \rightarrow l = 0$ orbitalul de tip **s** adica **3s** FARA PLAN NODAL
 $l = 1$ orbitalul de tip **p** adica **3p** CU UN PLAN NODAL
 $l = 2$ orbitalul de tip **d** adica **3d** CU DOUA PLANE NODALE

$n = 4 \rightarrow l = 0$ orbitalul de tip **s** adica **4s** FARA PLAN NODAL
 $l = 1$ orbitalul de tip **p** adica **4p** CU UN PLAN NODAL
 $l = 2$ orbitalul de tip **d** adica **4d** CU DOUA PLANE NODALE
 $l = 3$ orbitalul de tip **f** adica **4f** CU TREI PLANE NODALE

m numar cuantic magnetic asociat electronului deoarece acesta este o particula electrica in miscare (Pauli)

m poate lua toate valoril intregi pe intervalul: $-l \rightarrow 0 \rightarrow +l$ adica $2l + 1$ valori.

m defineste orientarea spatiaa a orbitalului (functiei de unda orbitale).

Asadar FIECARUI TIP DE ORBITAL II CORESPUNDE CATE O TRIPLETA DE NUMERE CUANTICE CARE IL DEFINESC COMPLET: n , l si m ca si functie de unda $\Psi(x,y,z)$

$n = 1 \rightarrow l = 0 \rightarrow m = 0$ un singur orbital 1s

$n = 2 \rightarrow l = 0 \rightarrow m = 0$ un singur orbital 2s

$l = 1 \rightarrow m = -1, 0, +1$ trei orbitali p adica $2p_x, 2p_y, 2p_z$

$n = 3 \rightarrow l = 0 \rightarrow m = 0$ un singur orbital 3s

$l = 1 \rightarrow m = -1, 0, +1$ trei orbitali p adica $3p_x, 3p_y, 3p_z$

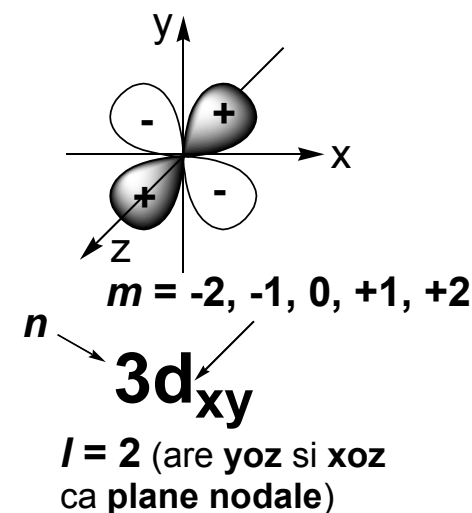
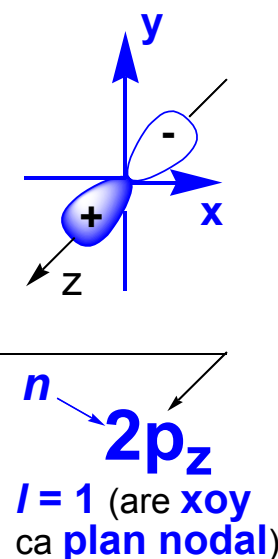
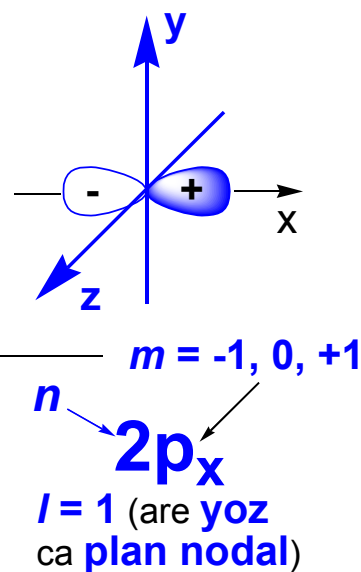
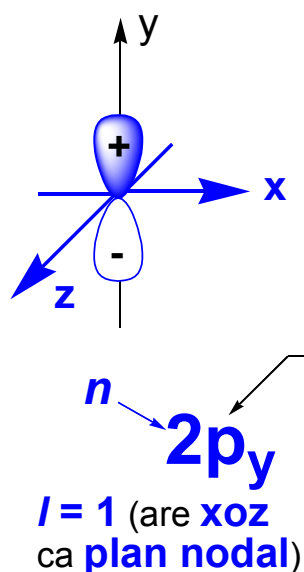
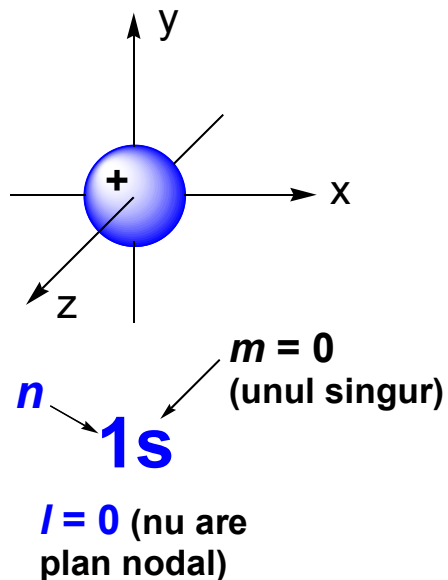
$l = 2 \rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$ cinci orbitali d adica $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$

$n = 4 \rightarrow l = 0 \rightarrow m = 0$ un singur orbital 4s

$l = 1 \rightarrow m = -1, 0, +1$ trei orbitali p adica $4p_x, 4p_y, 4p_z$

$l = 2 \rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$ cinci orbitali d adica $4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{x^2-y^2}, 4d_{z^2}$

$l = 3 \rightarrow m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ sapte orbitali f



RETINE:

- i) Semnificatia **numarului cuantic principal n** este esential **E N E R G E T I C A** ($n \nearrow \rightarrow E_n \nearrow$ totala a electronului).
- ii) Semnificatia **numarului cuantic azimutal (angular) l** se refera la **miscarea probabilistica** a electronului in jurul nucleului; orbitalii care au numere cuantice azimutale DIFERITE au, obligatoriu, **FORME DIFERITE**).
- iii) Semnificatia **numarului cuantic magnetic m** consta in **orientarea in spatiu a orbitalului**, indicand numarul orbitalilor de pe acelasi nivel energetic (n) cu acelasi numar de plane nodale (l): **$m = 0$** (o singura orientare posibila), **$m = -1, 0, +1$** (trei orientari posibile cu *un plan nodal*), **$m = -2, -1, 0, +1, +2$** (cinci orientari posibile la *doua plane nodale*) etc.

4.2. Formarea legaturilor covalente bicentrice (diatomice) in teoria Orbitalilor Moleculari (O.M.) (Hückel, Hund, Mulliken)

Este o **teorie** care opereaza cu urmatoarele elemente esentiale:

- Utilizeaza metode de calcul variational.
- **Electronul** este asimilat **ca fenomen ondulatoriu (unda tridimensionala)**.
- **Utilizeaza functiile unda Ψ asociate electronilor** care urmeaza sa formeze legatura covalenta.

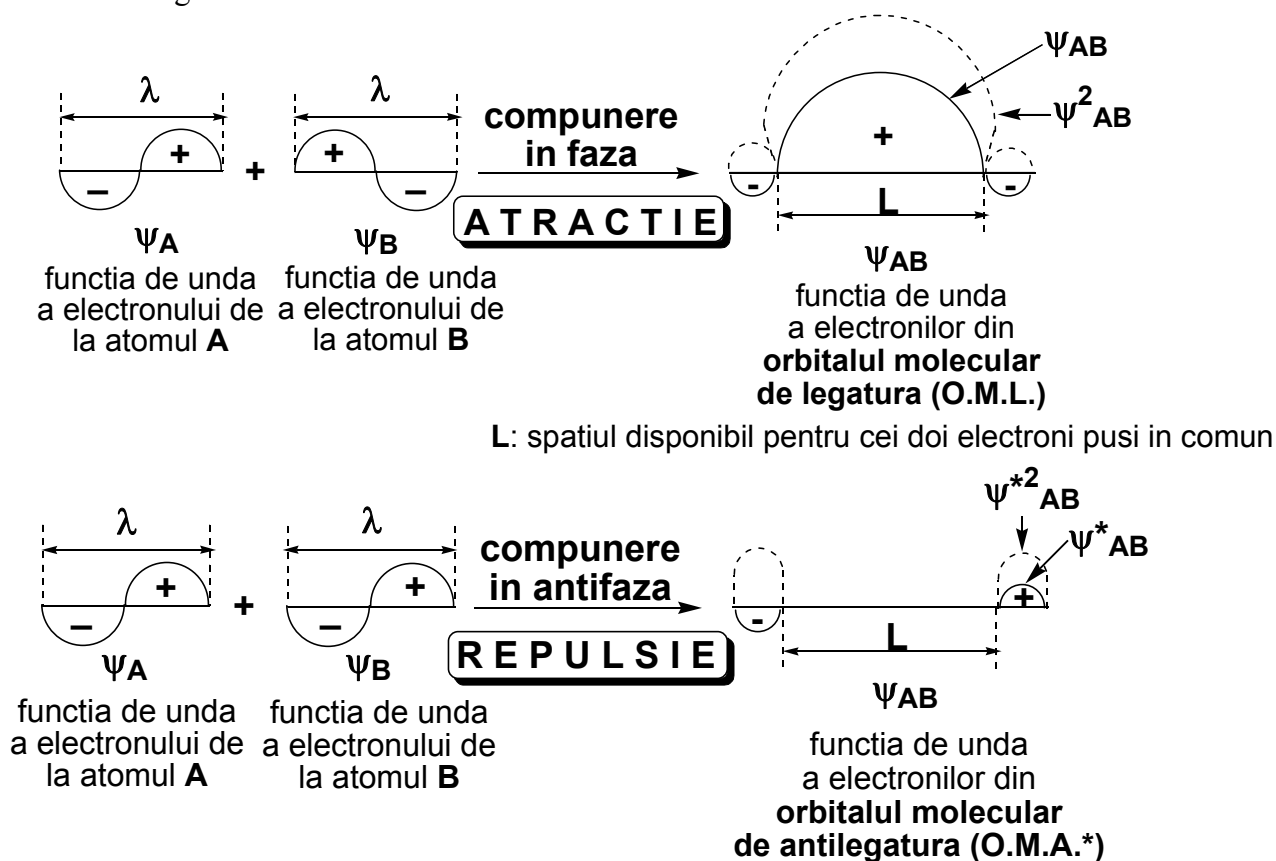
Ipoteze simplificatoare:

- **La formarea legaturii covalente bicentrice** interactioneaza **numai cei doi electroni** care o vor realiza.
- **La formarea legaturii covalente bicentrice alti electroni nu intervin si nu influenteaza procesul.**
- **La formarea legaturilor covalente multiple bicentrice (duble, triple) procesele sunt independente.**

Principiul de baza:

La formarea unei legaturi covalente intre doi atomi diferiti A si B are loc **COMBINAREA LINIARA** a doua functii de unda orbitale ale electronilor din cei doi Orbitali Atomici (O.A.) monoelectronici $\Psi_A \neq \Psi_B$ spre a furniza **DOUA** **FUNCTII DE UNDA MOLECULARE** care vor fi asociate celor doi **ORBITALILOR MOLECULARI (O.M.) REZULTATI**.

De aici si acronimul teoriei: **L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals)**.



Din punct de vedere **matematic** avem:

- Numarul **Orbitalilor Atomici (O.A.) monoelectronici** care participa la formarea legaturii covalente ($1 + 1 = 2$) $\equiv$ numarul orbitalilor moleculari rezultati (**2**), **1 de legatura (O.M.L)** si **1 de antilegatura (O.M.A*)**.
- Matematic**, se poate scrie **combinarea liniara a functiilor de unda ale Orbitalilor Atomici individuali monoelectronici** Ψ_A , Ψ_B **ca o suma ponderata a lor**, rezultand **funcția de unda moleculara** Ψ_{AB} corespunzatoare **Orbitalului Molecular de Legatura (O.M.L.)**:

$$\Psi_{AB} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

Ψ_{AB} = **funcția de unda electronica** asociata **orbitalului molecular de legatura (O.M.L)**, c_A , c_B (diferiti): **coeficientii de pondere**, din partea fiecarui atom **A**, **B**, la formarea legaturii covalente, astfel ca **energia potentiala** a sistemului format de cei doi atomi legati sa fie **minima**.

Desi este o combinatie liniara **de pondere**, $c_A + c_B \neq 1$!

Daca cei doi atomi sunt identici $A \equiv B$ (molecula diatomica), evident $c_A = c_B$.

iii) **Matematic**, se poate scrie si **expresia densitatii de probabilitate (electronice)** Ψ^2_{AB} :

$$\Psi^2_{AB} = \underbrace{c_A^2 \Psi_A^2}_{\substack{\text{Densitatea} \\ \text{electronica} \\ \text{in jurul lui A}}} + \underbrace{2c_A c_B \Psi_A \Psi_B}_{\substack{\text{Masura in care} \\ \text{se intrepatrund} \\ \text{orbitalii}}} + \underbrace{c_B^2 \Psi_B^2}_{\substack{\text{Densitatea} \\ \text{electronica} \\ \text{in jurul lui B}}}$$

Conditia de normare a densitatii de probabilitate (electronice) impune:

$$c_A^2 + c_B^2 = 1$$

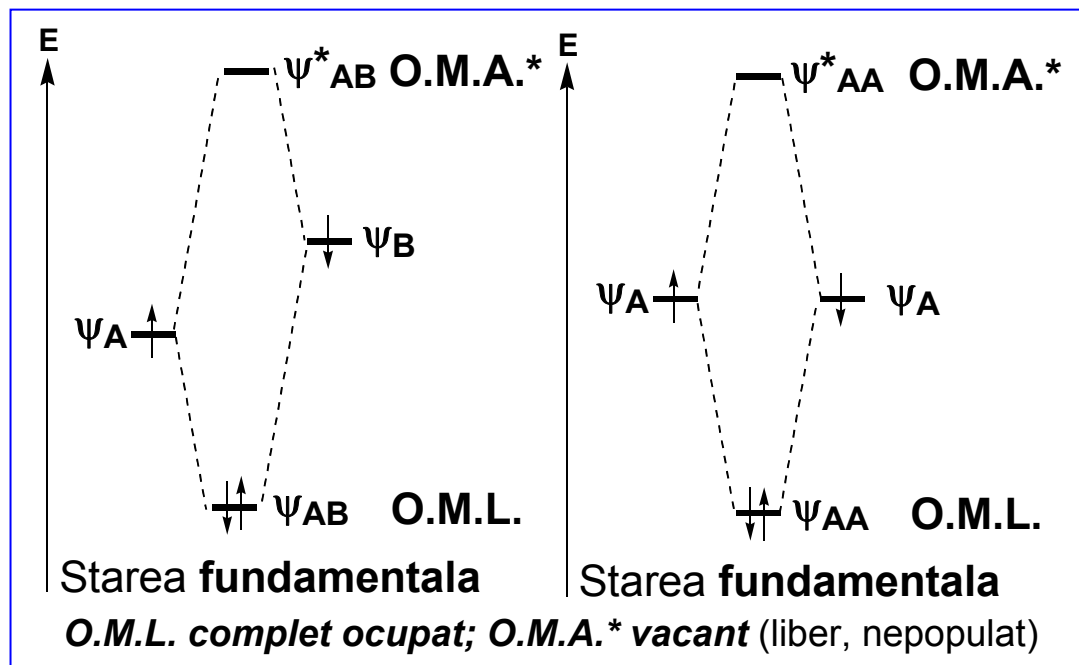
Daca avem o molecula de forma A_2 (**A identic cu B**, de ex. H_2) atunci $c_A = c_B = 0.707$

iv) **Matematic**, se poate scrie combinarea liniara corespunzatoare **orbitalului de antilegatura (O.M.A.*)** (**compunere in antifaza**) sub forma functiei de unda moleculara Ψ^*_{AB} :

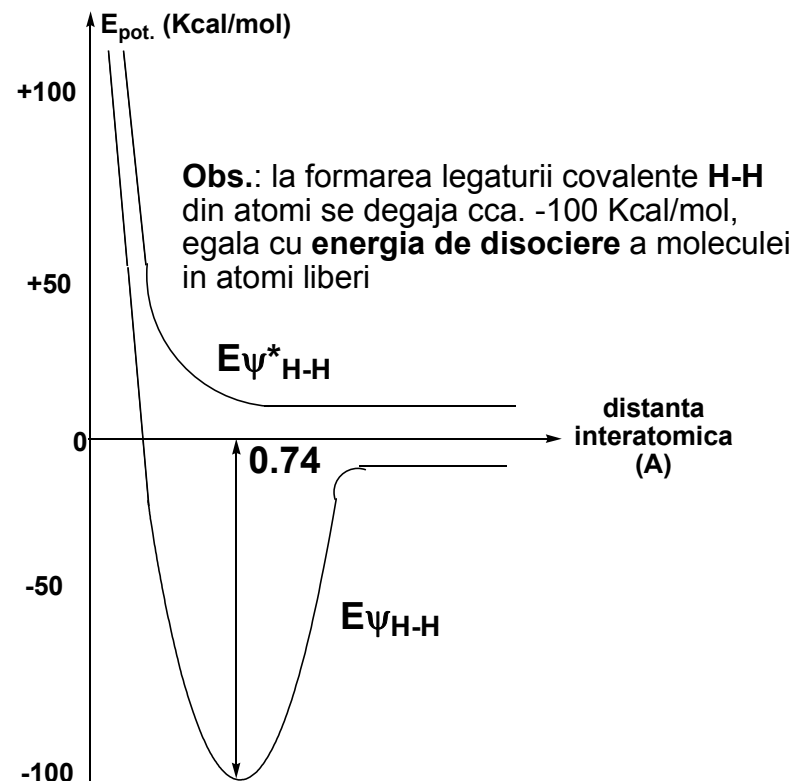
$$\Psi^*_{AB} = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B$$

adica functiile de unda **se scad**, de data aceasta.

Din punct de vedere energetic, pentru cazul cel mai simplu, acela al intrepatrunderii a doi Orbitali Atomici monoelectronici apartinand a doi atomi diferiti **A** si **B** (sau identici **A, A**) avem reprezentarile energetice de mai jos:



Structura electronica a moleculei de hidrogen:
Curbe de energie potentiala in raport cu distanta interatomica in molecula de hidrogen



Aplicarea metodei L.C.A.O. la formarea altor legaturi covalente bicentrice

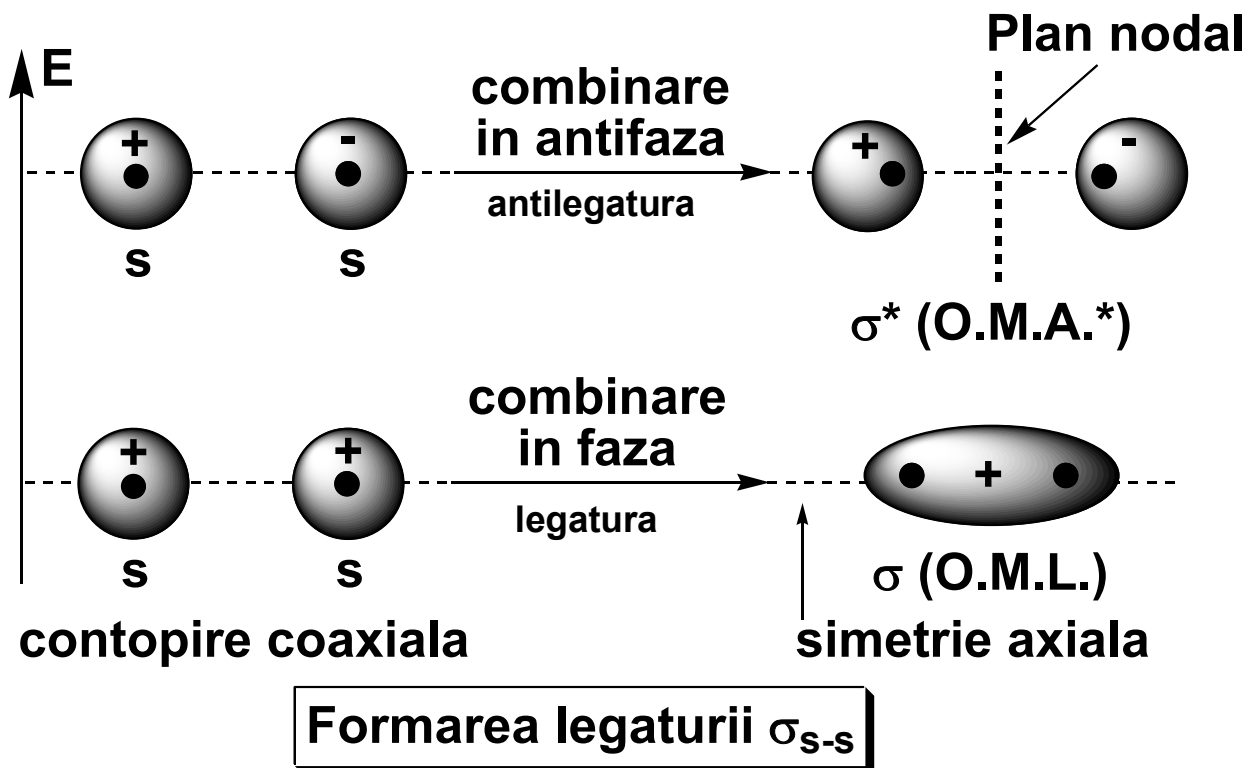
Combinarea liniara a orbitalilor atomici in aceasta metoda necesita introducerea numarului cuantic molecular λ (a nu se confunda cu acelasi simbol utilizat pentru lungimea de unda din fenomenele ondulatorii !!!).

Numarului cuantic molecular λ defineste simetria spatiala a orbitalilor moleculari rezultati la formarea legaturii covalente, implicit el va depinde de numarul cuantic azimutal (angular) l adica:

$$\lambda = l, l-1, \dots, 0, -1, \dots, -l$$

CONCRET:

Orbitalii atomici de tip s: $l = 0$; rezulta $\lambda = 0$ (strict) $\rightarrow$ orbitalii atomici de tip **s** vor forma *un singur tip* de orbital molecular: σ
 O.A. (s), $l = 0 \rightarrow \lambda = 0 \rightarrow$ O.M.L. (σ) + O.M.A.* (σ^*)



Observatii: apropierea se realizeaza *coaxial*, indiferent de orbitalul molecular rezultat (O.M.L. sau O.M.A.*).
 orbitalul molecular de antilegatura (**O.M.A.***) de tip σ^* are un plan nodal in plus.

Orbitalii atomici de tip p: $l = 1$; rezulta $\lambda = 1 \rightarrow$ orbitalii atomici de tip **p** pot forma un orbital molecular de tip π .

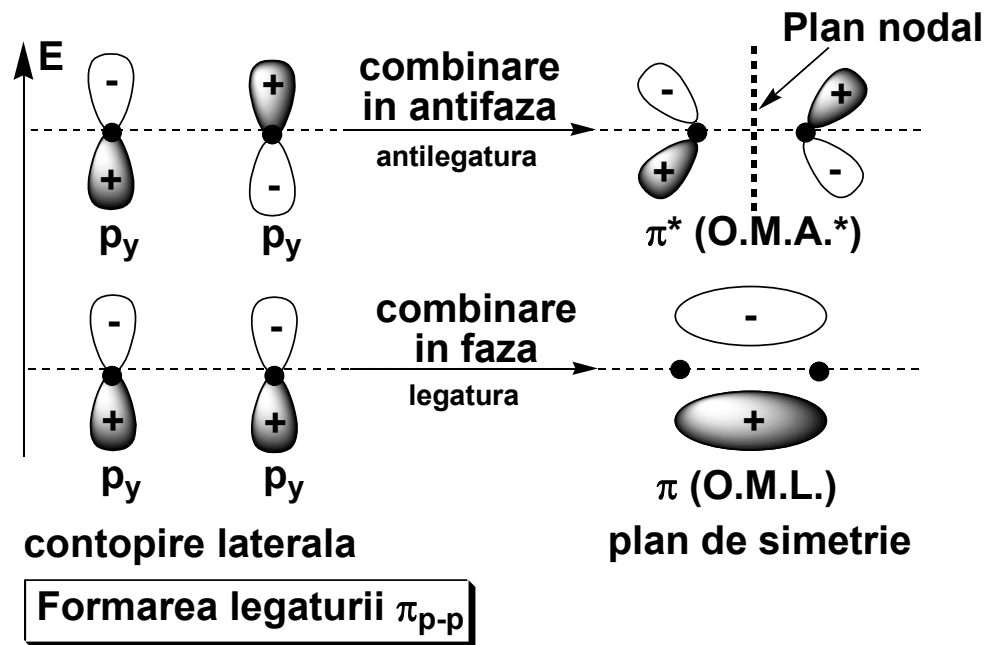
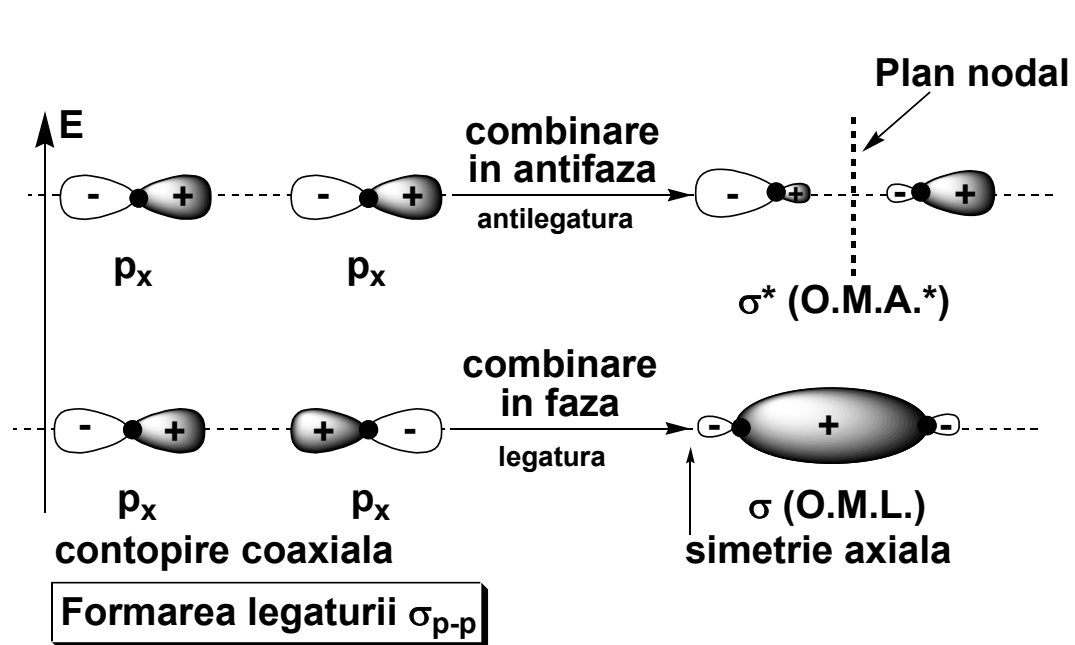
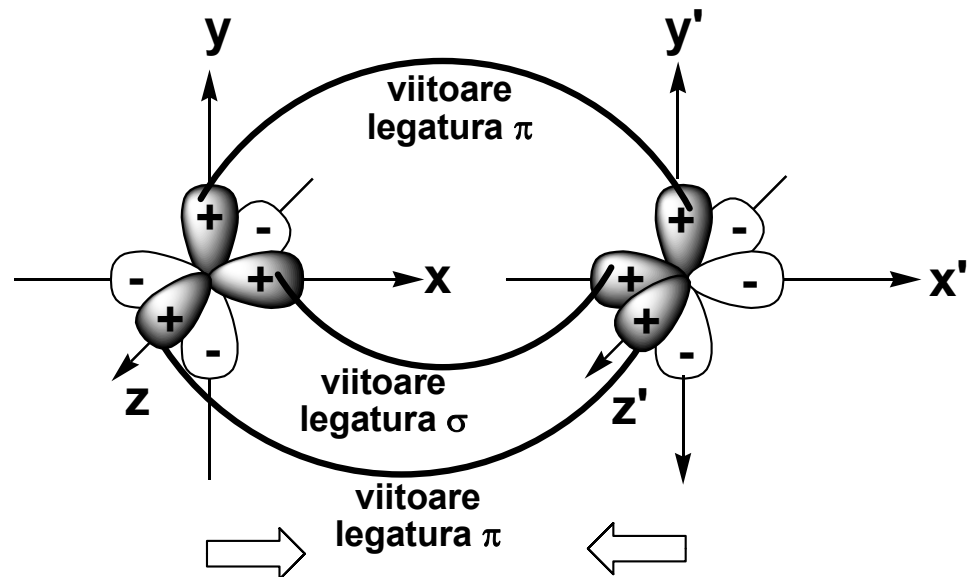
$\lambda = 0 \rightarrow$ orbitalii atomici de tip **p** pot forma un orbital molecular de tip σ .

$\lambda = -1 \rightarrow$ orbitalii atomici de tip **p** pot forma un orbital molecular de tip π .

O.A. (p), $l = 1 \rightarrow \lambda = 1 \rightarrow$ O.M.L. (π) + O.M.A.* (π) *

O.A. (p), $l = 1 \rightarrow \lambda = 0 \rightarrow$ O.M.L. (σ) + O.M.A.* (σ^*)

O.A. (p), $l = 1 \rightarrow \lambda = -1 \rightarrow$ O.M.L. (π) + O.M.A.* (π^*)



De reținut:

- i) Numai metoda (teoria) **L.C.A.O.** (teoria O.M.) operează cu noțiunea de *Orbital Molecular de Antilegatura* (O.M.A.*).
- ii) În teoria O.M. (L.C.A.O.) orbitalii atomici (O.A.) monoelectronici se contopesc („se întrepatrund”) pentru a forma *Orbitalii Moleculari de Legatura* (O.M.L.).
- iii) Orbitalii Moleculari de Antilegatura (O.M.A.*) *au, totdeauna, cu un plan nodal în plus față de orbitalii atomici (O.A.) de origine.*

4.3. Formarea legaturilor covalente bicentrice în teoria Legaturii de Valenta (L.V.) (Heitler, London, Slater, Pauling)

Ca și metoda O.M. porneste de la **existența funcțiilor de undă Ψ asociate electronilor din orbitalii atomici monoelectronici (O.A.)** care vor participa la formarea covalentei.

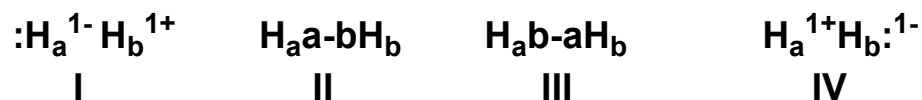
Metoda (teoria L.V.) porneste **însă** de la ipoteza că, ***dupa formarea covalentei***, cu participarea celor ***doi electroni, aceștia nu mai sunt distincti, ci indistinctibili*** (“degenerare prin schimb”).

Instrumentul fundamental de operare în cadrul **teoriei L.V.** este noțiunea de **structuri limita** (**structuri de rezonanță** sau **canonice**).

Exemplu: structura electronică a **moleculei de hidrogen** în teoria L.V.

Molecula este formată din atomii de hidrogen **H_a** (al cărui electron este notat “**a**”) și **H_b** (al cărui electron este notat “**b**”).

Molecula poate fi reprezentată prin **4 (patru) structuri limita (de rezonanță sau canonice) I, II, III, IV:**



Potrivit teoriei L.V. ***nici una* dintre formularile I – IV *nu redă corect* structura reală a moleculei de hidrogen deoarece *fiecare din ele* impune restricții de localizare a electronilor.**

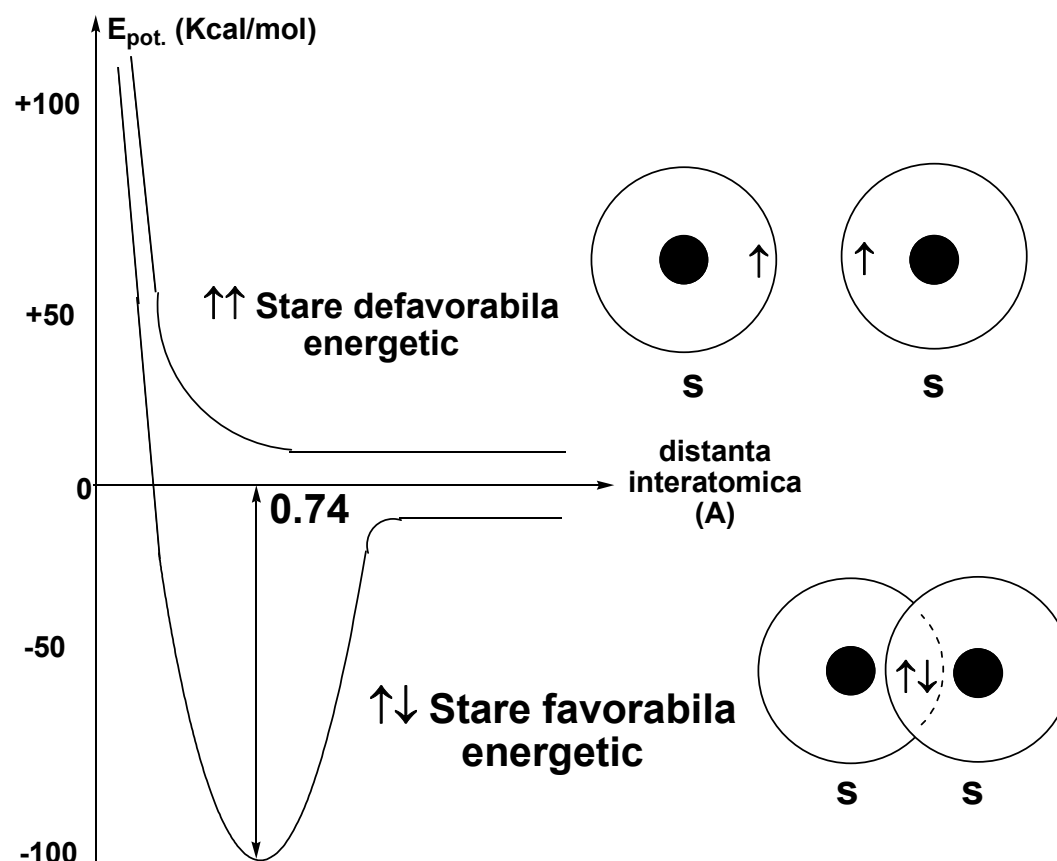
Structura reală a moleculei, potrivit L.V. este una ***intermediară*** între I – IV și ***fiecare dintre aceste structuri limita (de rezonanță, canonice)*** contribuie cu ***o anumită pondere*** la descrierea ***structurii reale a moleculei H_2*** :

$$\Psi_a(\text{real}) = c_1\Psi_{Ia} + c_2\Psi_{IIa} + c_3\Psi_{IIIa} + c_4\Psi_{IVa}$$

$c_1 - c_4$ = coeficienți de pondere ($\sum c_i = 1$); Ψ_{I-IV} = funcțiile de undă asociate electronului “**a**” în structurile I – IV.

De reținut:

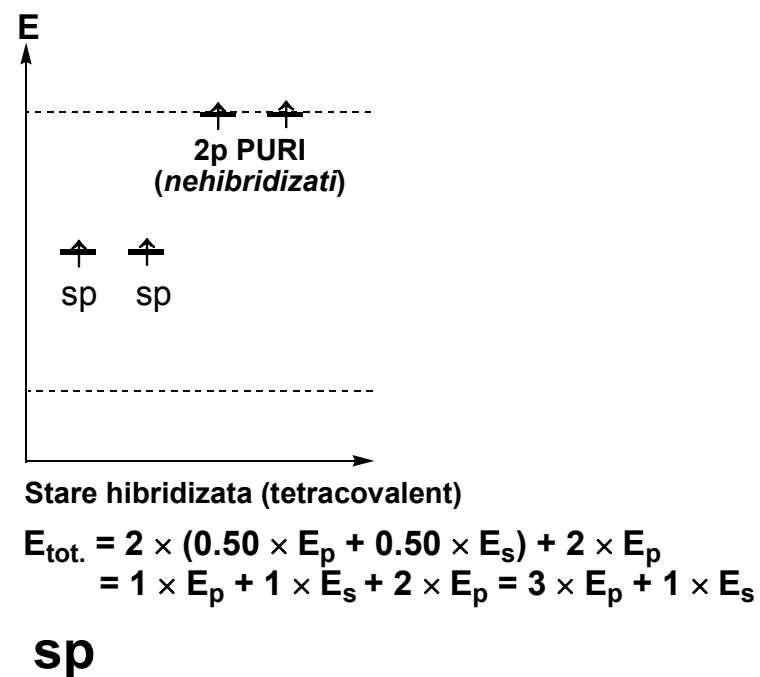
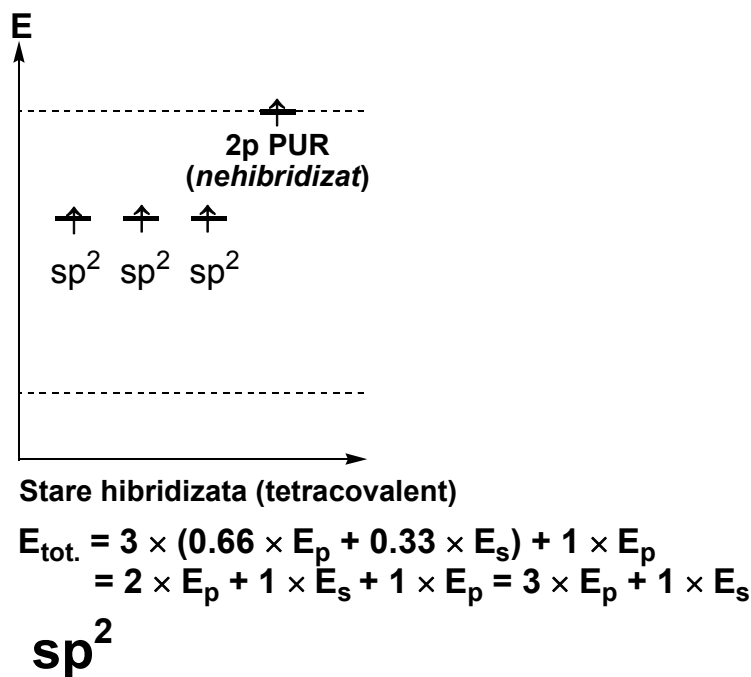
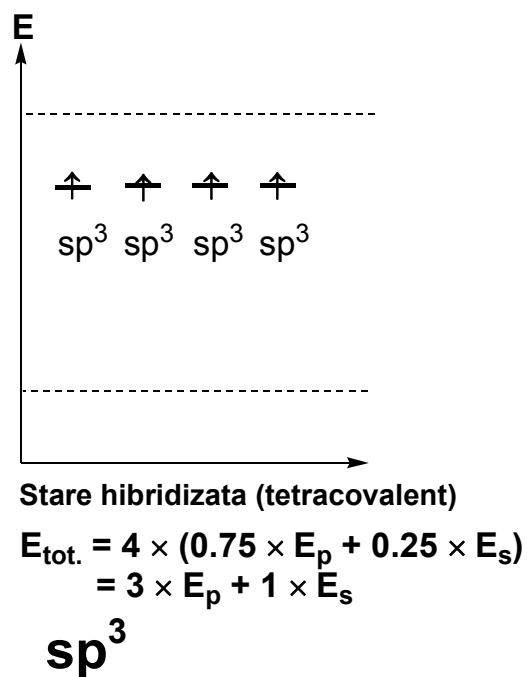
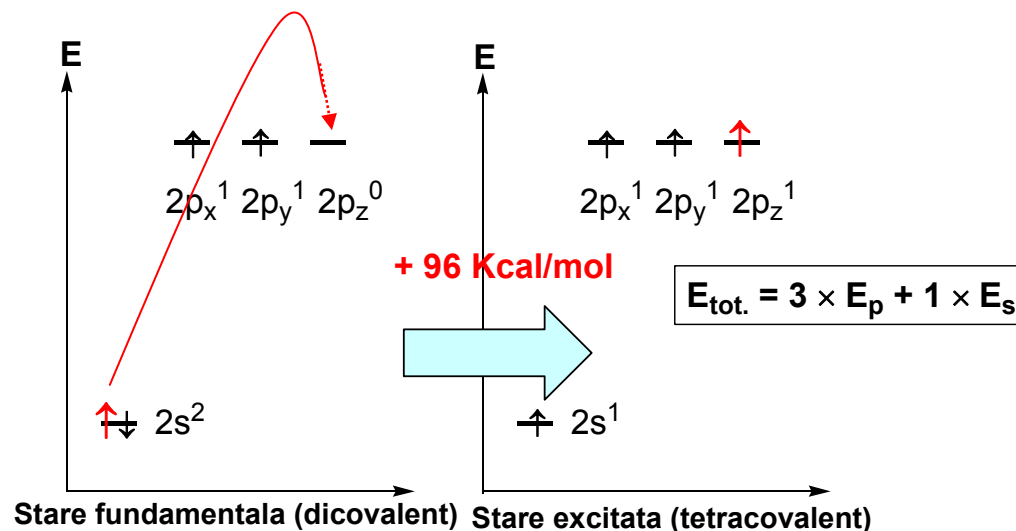
- i) În teoria L.V., la formarea unei legături covalente, Orbitalii Atomici (O.A.), monoelectronici, *nu se contopesc ci se suprapun (eng. „they overlap”)* (interacțiune favorabilă energetic *dacă și numai dacă* spinul celor doi electroni este **opus**: $\downarrow\uparrow$). *Numai în acest caz, prin cuplarea de spin favorabilă a electronilor, se compensează respingerea electrostatică între ei și se realizează o stare electronică favorabilă energetic.* Dacă cei doi electroni au **același spin** ($\uparrow\uparrow$ sau $\downarrow\downarrow$) **starea electronică rezultată este mult mai bogată energetic și nu contribuie la formarea legăturii.**



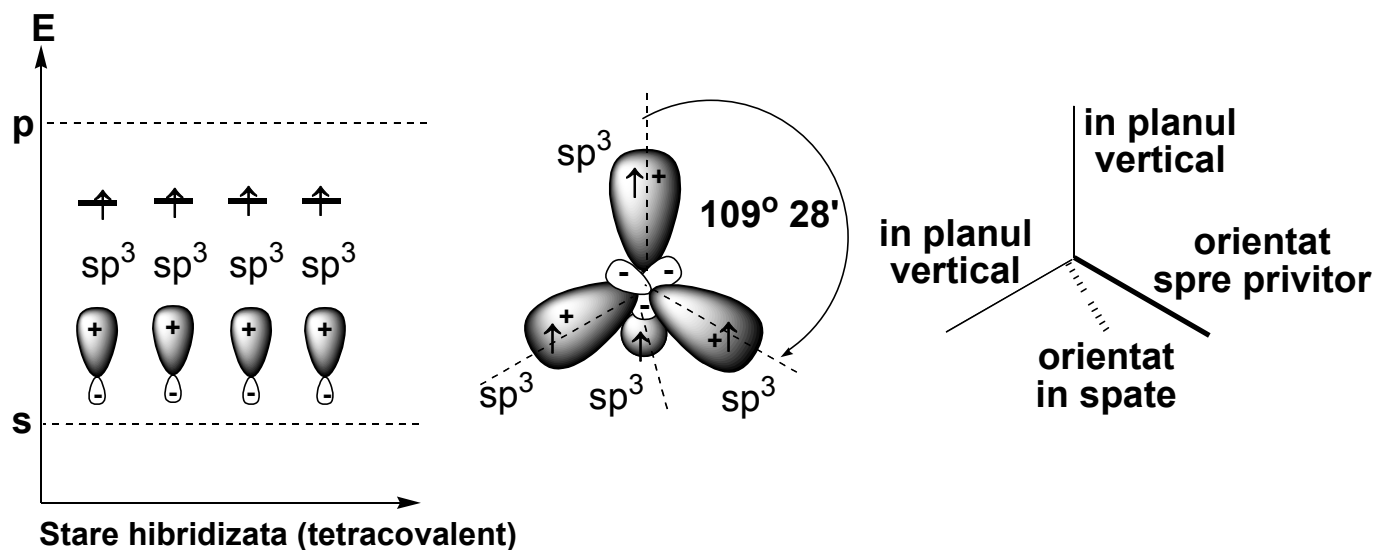
- ii) Deși ajunge, oarecum, la aceleași concluzii ca și metoda O.M., *în sensul că furnizează două soluții la formarea legăturilor covalente (favorabilă, defavorabilă), metoda L.V. operează numai cu structuri de rezonanță (limită, canonice).*

4.4. Formarea legaturilor covalente bicentrice (diatomice) ale carbonului

Carbonul (perioada II, grupa IV, $1s^2 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$) ar putea participa la formarea de legaturi covalente in 3 (trei) stari: fundamentala (dicovalent), excitata (tetracovalent) si hibridizata (tetracovalent).



Hibridizarea sp^3



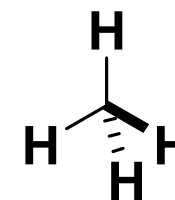
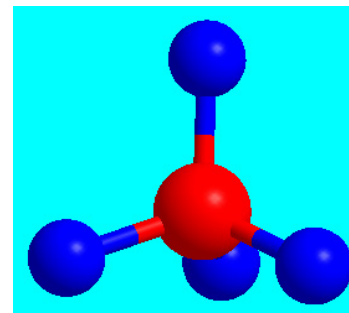
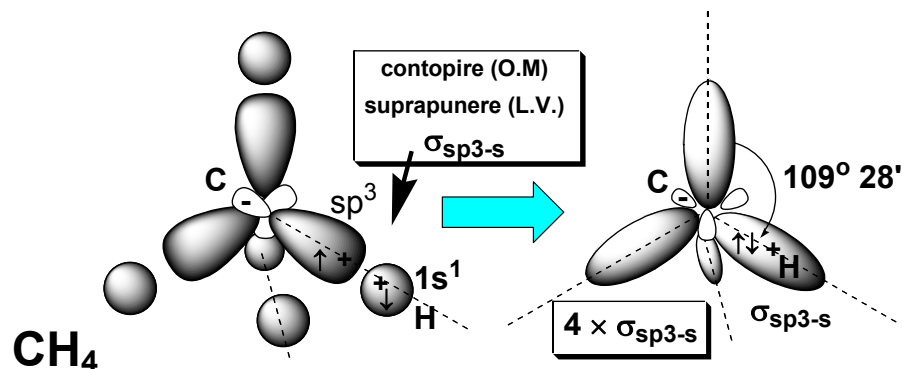
Numita si “tetraedrica” din punct de vedere al orientarii spatiale (tetraedru regulat).

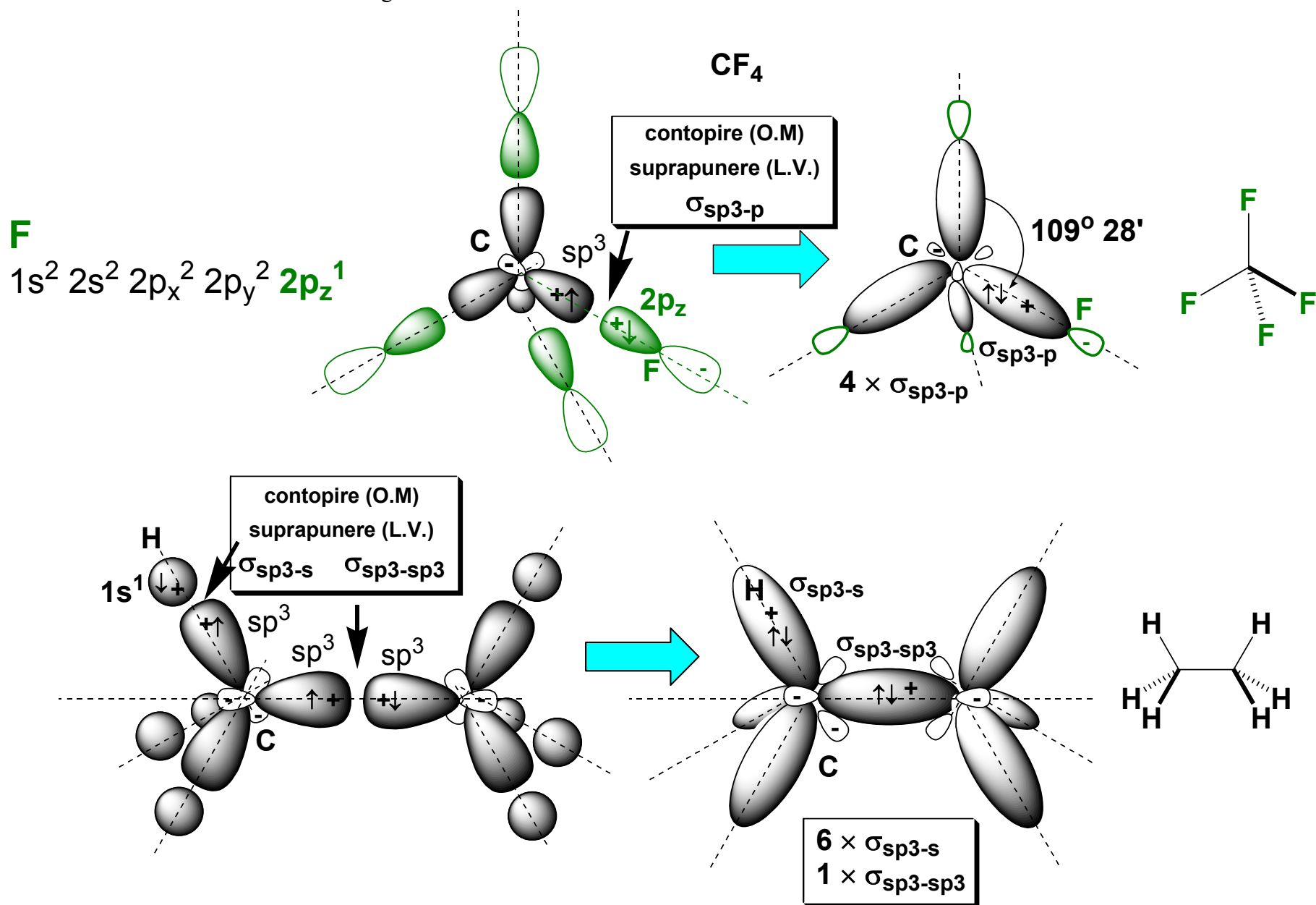
- In stare hibridizata sp^3 , atomul de carbon formeaza numai legaturi σ (sigma), cu simetrie axiala, de diverse tipuri.

- Starea de valenta se noteaza $2(sp^3)^4$.

- Din punct de vedere **energetic**, fiecare electron care populeaza un orbital $2sp^3$ este mai sarac energetic decat fiecare electron care a populat anterior un orbital $2p$ pur deoarece fiecare electron de pe un orbital $2sp^3$ contine numai 75 % din energia unui electron de pe un orbital $2p$ pur, restul de 25 % provenind din energia electronului aflat anterior pe orbitalul $2s$ (electronul de pe orbitalul $2s$ castiga $3 \times \Delta E$ pe care o pierde, individual, cei trei electroni de pe orbitalii $2p_x$, $2p_y$ si $2p_z$); in ansamblu, energia starii electronice sp^3 este aceeaasi cu cea a starii nehibridizate tetracovalente.

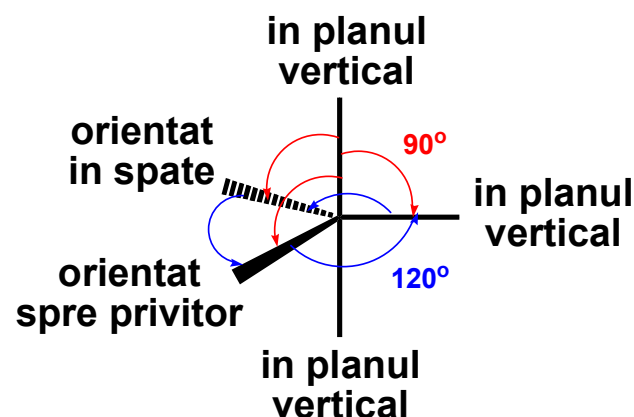
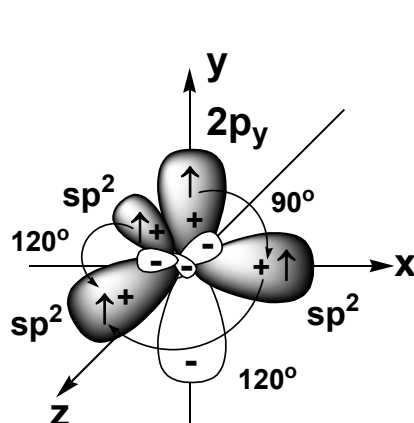
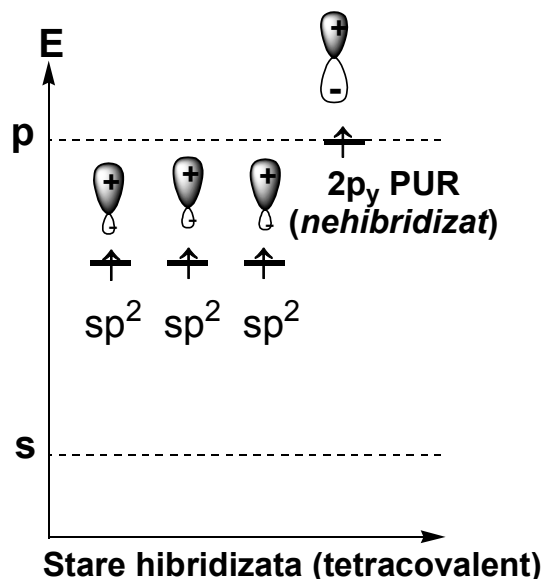
Exemple:





De retinut: legatura "simpla" σ , reprezentata ca " – " indiferent de tipul ei, permite LIBERA ROTATIE a atomilor legati prin aceasta legatura.

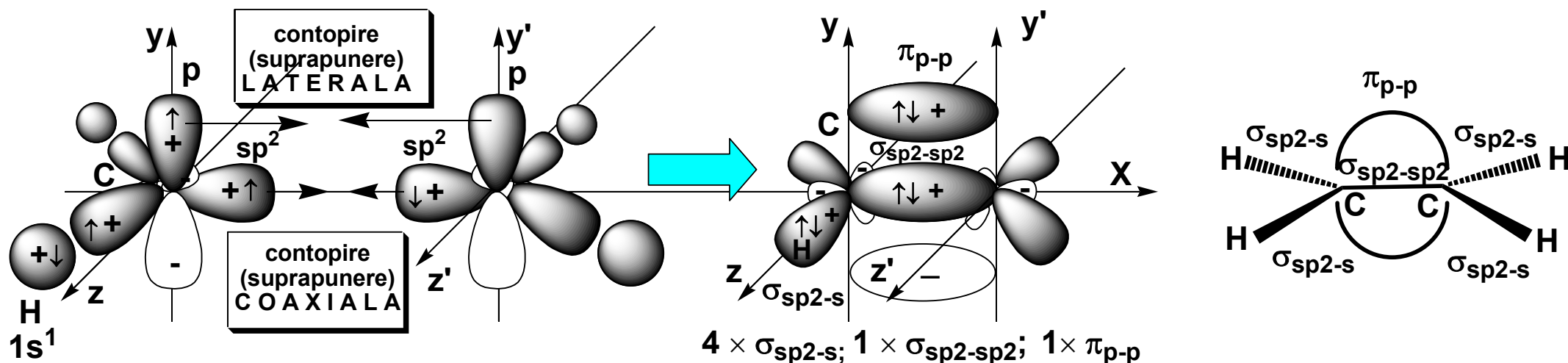
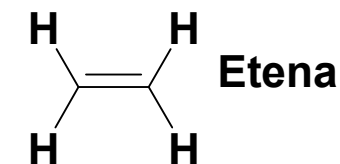
Hibridizarea sp^2



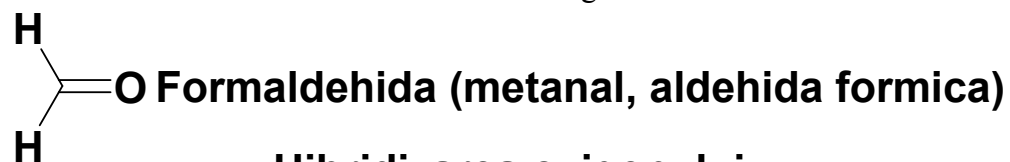
- Numita si “trigonala” din punct de vedere al orientarii spatiale.
- In stare hibridizata sp^2 , atomul de carbon formeaza **3 (trei) legaturi σ (sigma)**, cu **simetrie axiale**, de diverse tipuri, prin **participarea** stricta a electronilor de pe **orbitalii atomici hibridi sp^2** .
- In stare hibridizata sp^2 , atomul de carbon **formeaza 1 (una) legatura π (pi)**, cu **plan de simetrie**, prin participarea **electronului de pe orbitalul atomic ramas nehibrid $2p$ (pur)**.
- Starea de valenta se noteaza **$2(sp^2)^32p$**
- Din punct de vedere **energetic**, fiecare electron care populeaza un **orbital $2sp^2$ este mai sarac in energie**:
 - decat fiecare electron care a populat anterior un orbital **$2p$ pur** deoarece fiecare electron de pe un **orbital $2sp^2$ contine numai 66 % din energia electron de pe un orbital $2p$ pur**, restul de **34 %** provenind din **energia electronului aflat anterior pe orbitalul $2s$** (electronul de pe orbitalul $2s$ castiga $2 \times \Delta E$ pe care o pierde, individual, cei doi electroni de pe orbitali $2p_x$ si $2p_z$).
 - decat un electron care populeaza un orbital **sp^3 fiind evidenta inegalitatea**:

$$E_{sp^2} (66 \% E_p + 34 \% E_s) < E_{sp^3} (75 \% E_p + 25 \% E_s) < E_p (100 \% E_p)$$

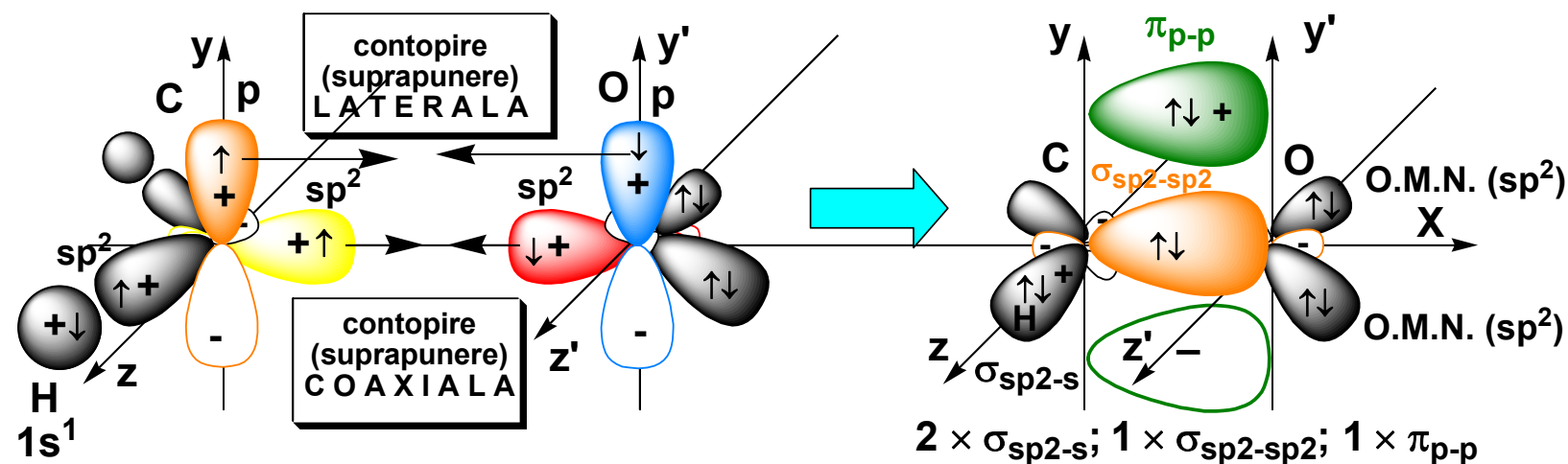
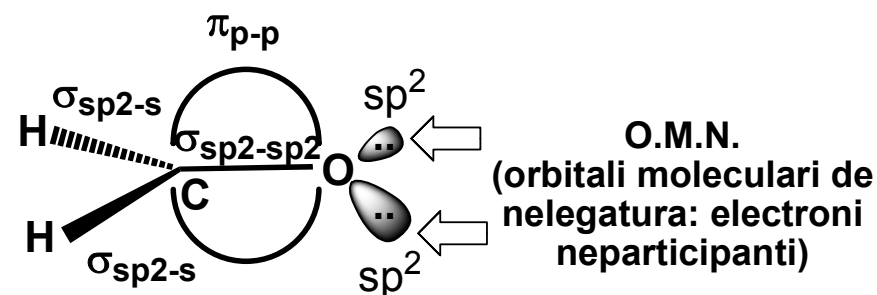
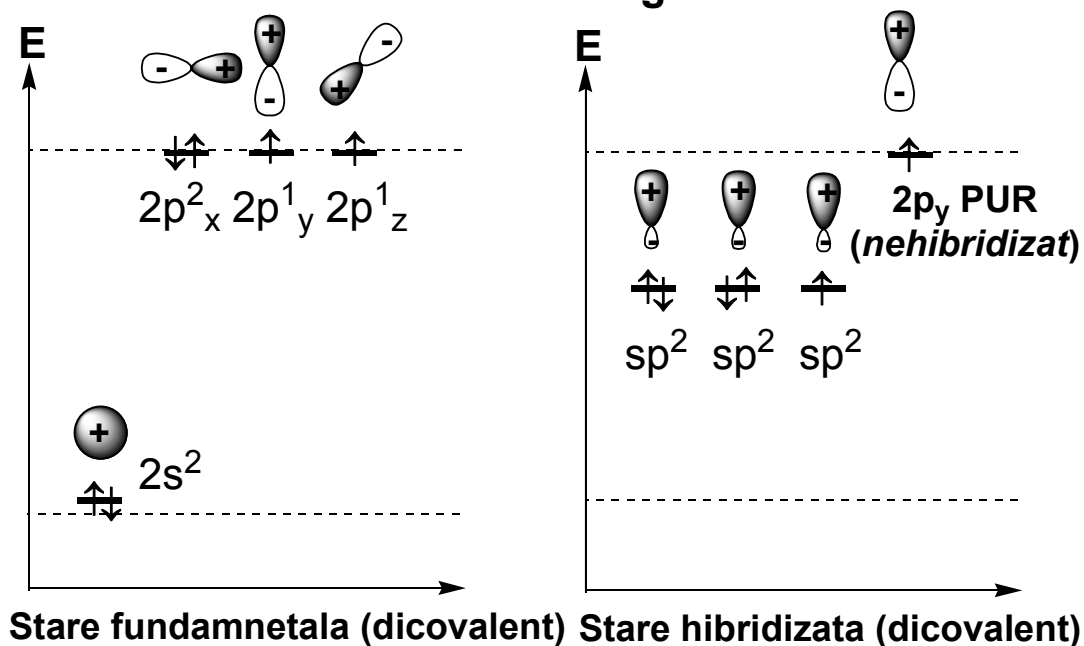
- In ansamblu, **energia starii electronice sp^2 este aceeaasi cu cea a starii nehibridizate tetracovalente**.

Exemple:**De retinut:**

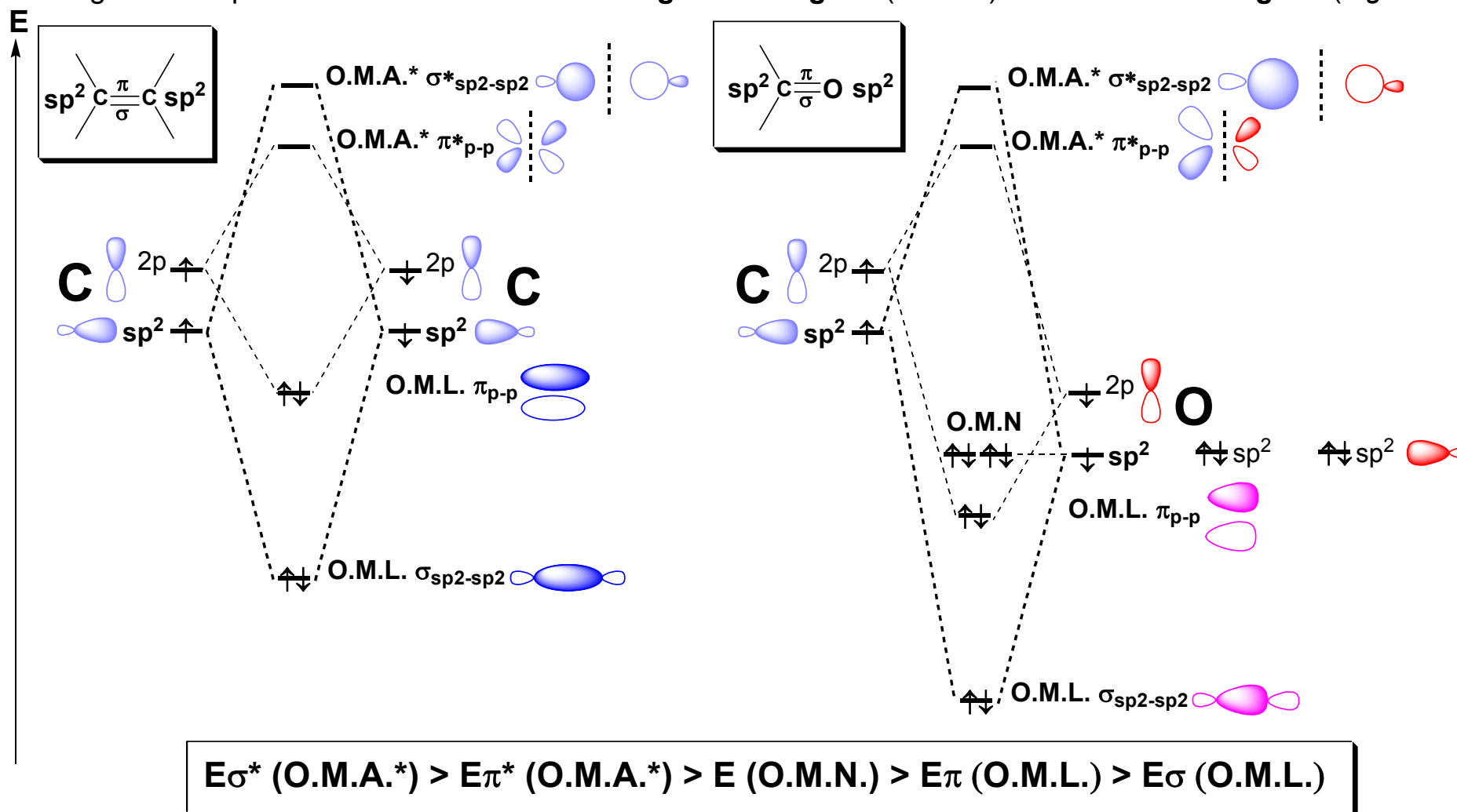
- Legatura intre cei doi atomi de carbon hibridi este D U B L A ($1\sigma + 1\pi$): liniutele din formula de structura "=" se refera la doua tipuri diferite de legaturi.
- Legatura DUBLA ($1\sigma + 1\pi$) reprezentata ca "=" NU PERMITE LIBERA ROTATIE A ATOMILOR LEGATI PRIN EA
- Cei 4 (patru) atomi legati de dubla legatura sunt, obligatoriu C O P L A N A R I, orientare spatiala care decurge din coplanaritatea orbitalilor sp²; PLANUL LEGATURII π (PI) ESTE PERPENDICULAR PE PLANUL CARE CONTINE LEGATURILE σ (SIGMA).



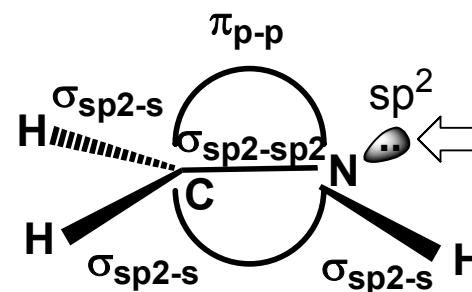
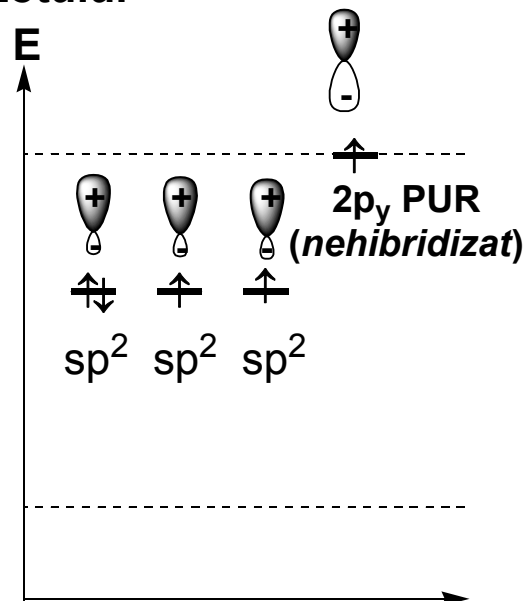
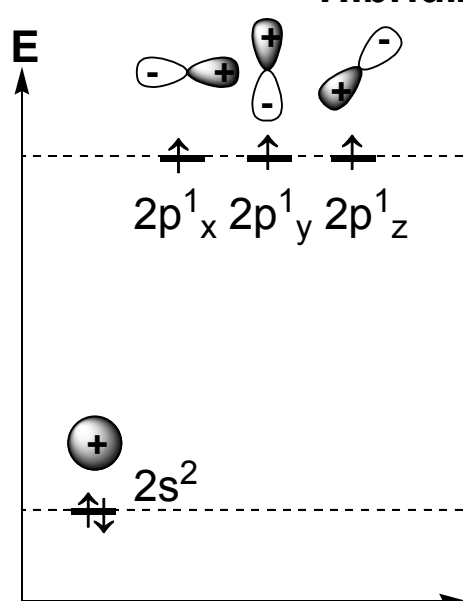
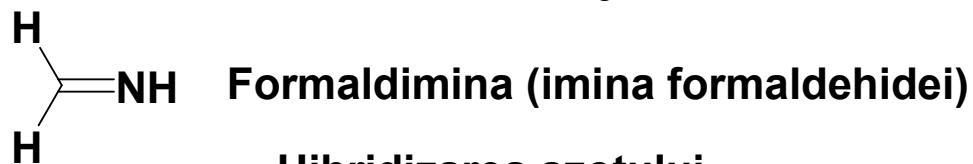
Hibridizarea oxigenului



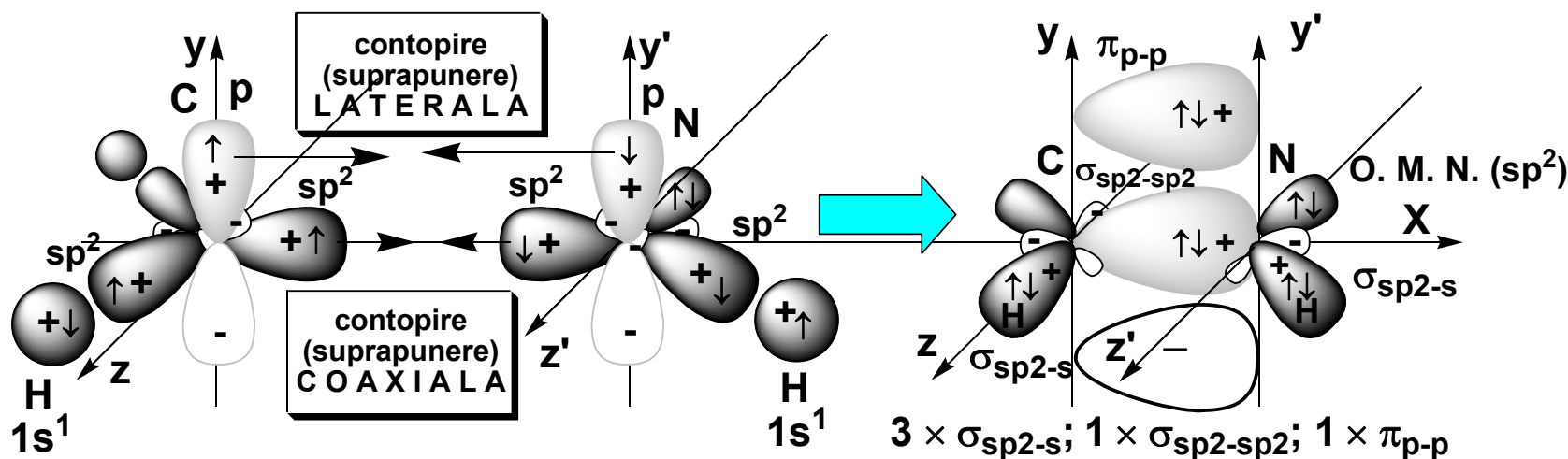
Aspecte energetice comparative ale **formarii dublelor legaturi omogene** ($>\text{C}=\text{C}<$) fata de cele **heterogene** (e.g. $>\text{C}=\text{O}<$)



- Contributia celor doi atomi la formarea O.M.L. si O.M.A* este **riguros aceeasi** numai in cazul legaturilor multiple **omogene** (atomi identici).
- In cazul legaturilor multiple **heterogene** (intre atomi diferiti), **atomul elementului mai electronegativ atrage mai puternic dubletul de electroni de legatura**, avand o **contributie mai mare la formarea O.M.L.**, indiferent de tipul lor (σ sau π); nivelul energetic al acestora este mai apropiat de cel al O.A. ai atomului elementului mai electronegativ; *mutatis-mutandis*, atomul elementului mai putin electronegativ contribuie mai mult la formarea O.M.A.*, exact in aceeasi masura.

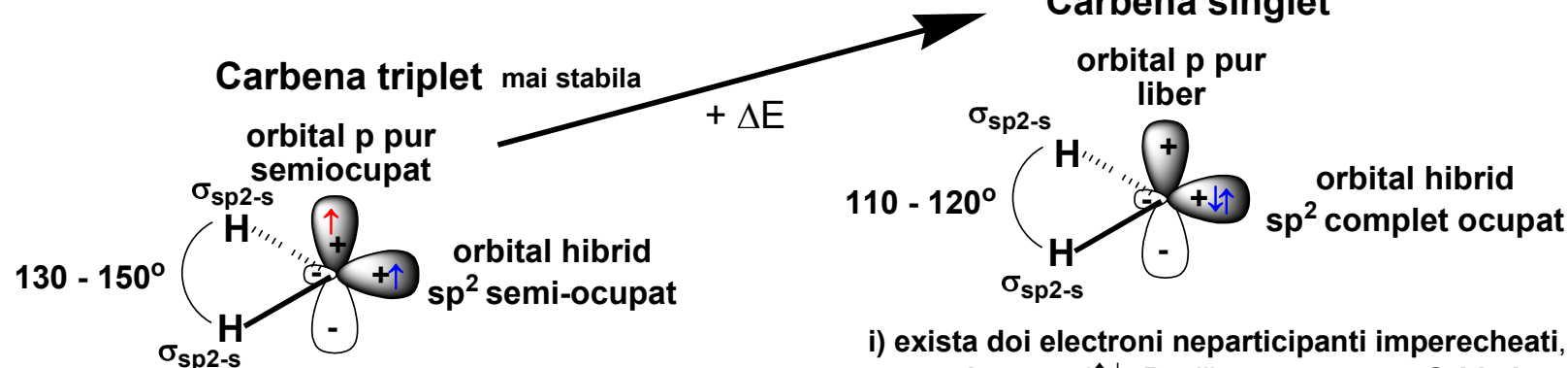


O.M.N.
(orbital molecular de
nelegatura: electroni
neparticipanti)



EXCEPTIA: CARBENA (METILENA) :CH₂

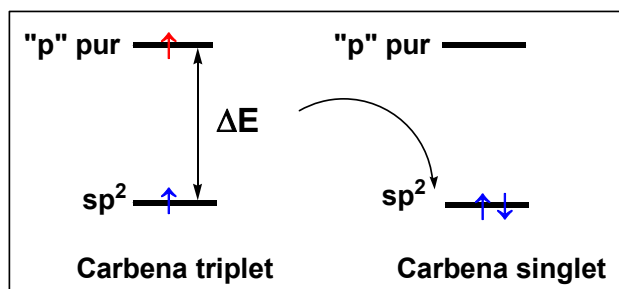
Ca atare, este o substanta organica extrem de instabila deoarece atomul de carbon are **s e x t e t** e l e c t r o n i c.

Carbena singlet

- exista doi electroni neparticipanti neimperecheati, cu *acelasi spin* (regula lui Hund) care ocupa fiecare cate un Orbital Molecular de Nelegatura (O.M.N.).
- orbitalii ocupati de acestia sunt diferiti ($E_p > E_{sp^2}$).
- orbitalul molecular de nelegatura (O.M.N.) sp^2 este coplanar cu cei doi orbitali moleculari (O.M.L.) σ_{sp^2-s} .
- repulsia electrostatica intre orbitalul sp^2 (semioocupat) si orbitalii moleculari σ_{sp^2-s} este *mai slaba*, decat repulsia electrostatica intre cei doi Orbitali Moleculari (O.M.) σ_{sp^2-s} .

- exista doi electroni neparticipanti imperecheati, cu **spin opus** ($\uparrow\downarrow$, Pauli) care ocupa un **Orbital Molecular de Nelegatura** (O.M.N.) hibrid sp^2
- orbitalul sp^2 complet ocupat are un nivel energetic mai mic decat cel al orbitalului "p" pur
- repulsia electrostatica intre Orbitalul Molecular de Nelegatura sp^2 (O.M.N., complet ocupat) si fiecare dintre Orbitalii Moleculari de Legatura σ_{sp^2-s} este *mai puternica* decat repulsia electrostatica intre cei doi orbitali σ_{sp^2-s}

ΔE , energia castigata prin coborarea electronului de pe nivelul energetic "p" (pur) pe nivelul energetic sp^2 e mai mica decat cea consumata pentru imperecherea celor doi electroni (cca. 40 kJ/mol)

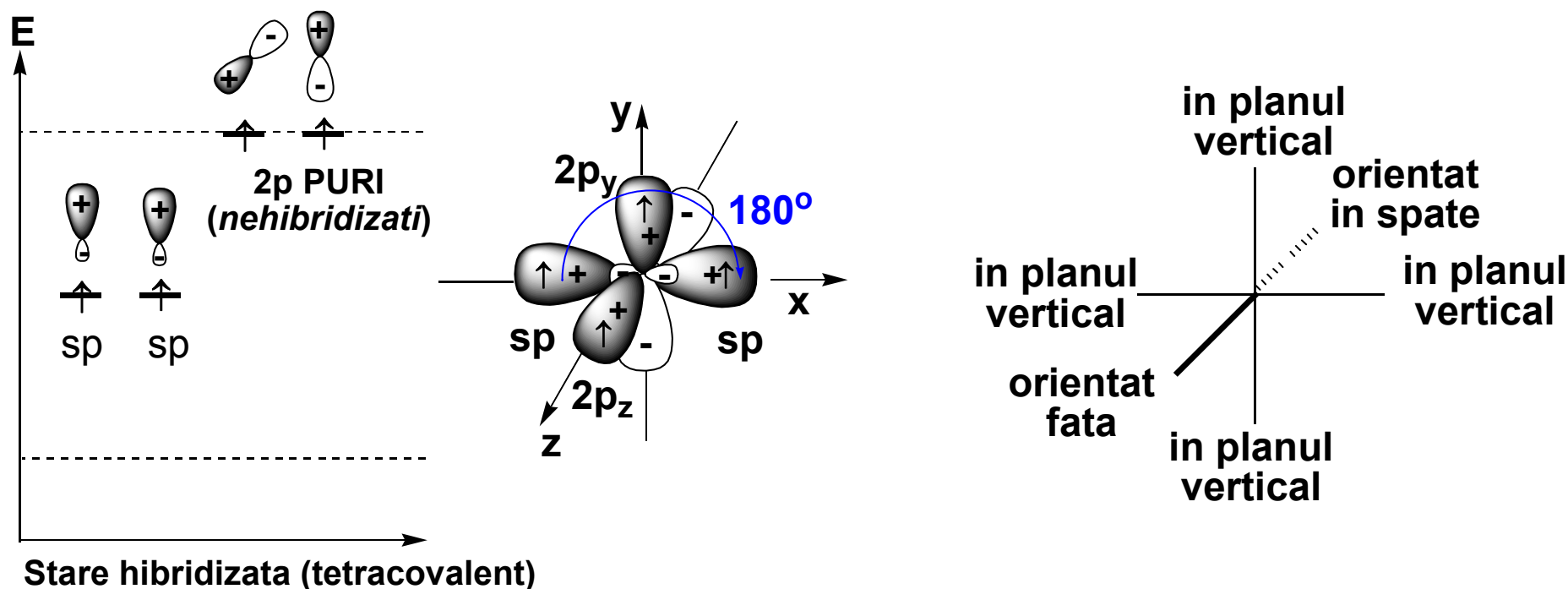


De retinut:

- Se defineste ca **multiplicitate** a unui sistem electronic marimea $2 \times |S| + 1$ in care $|S|$ este **spinul total** al moleculei.
Pentru carbena **triplet**: $2 (1/2 + 1/2) + 1 = 3$ (**TRIPLET**); pentru carbena **singlet**: $2 (1/2 - 1/2) + 1 = 1$ (**SINGLET**).

- ii) Structura carbenei (stare excitata singlet vs. stare fundamentala triplet) depinde de modul in care este generata, prin diferite procedee.
- iii) Stabilitatea mai mare a formei triplet **nu se regaseste** in cazul in care atomii de hidrogen sunt inlocuiti cu alti atomi sau grupari de atomi (e.g. **diclorocarbena singlet** :CCl₂ e *mai stabila* decat **diclorocarbena triplet** :CCl₂, vezi **CURS II**).

Hibridizarea sp



- Numita si “digonala” din punct de vedere al orientarii spatiale.
- In **stare hibridizata sp**, atomul de carbon formeaza **2 (doua) legaturi σ (sigma)**, cu **simetrie axiala**, de diverse tipuri, prin **participarea stricta a electronilor de pe orbitalii atomici hibridi sp**.
- In stare hibridizata sp, atomul de carbon **formeaza 2 (doua) legaturi π (pi)**, cu **plan de simetrie**, de diverse tipuri, prin participarea **electronilor de pe orbitalii atomici ramasi nehibridi 2p (puri)**.
- Starea de valenta se noteaza **2(sp)²2p²**.

Din punct de vedere **energetic**, un electron care populeaza un **orbital 2sp** este **mai sarac in energie**:

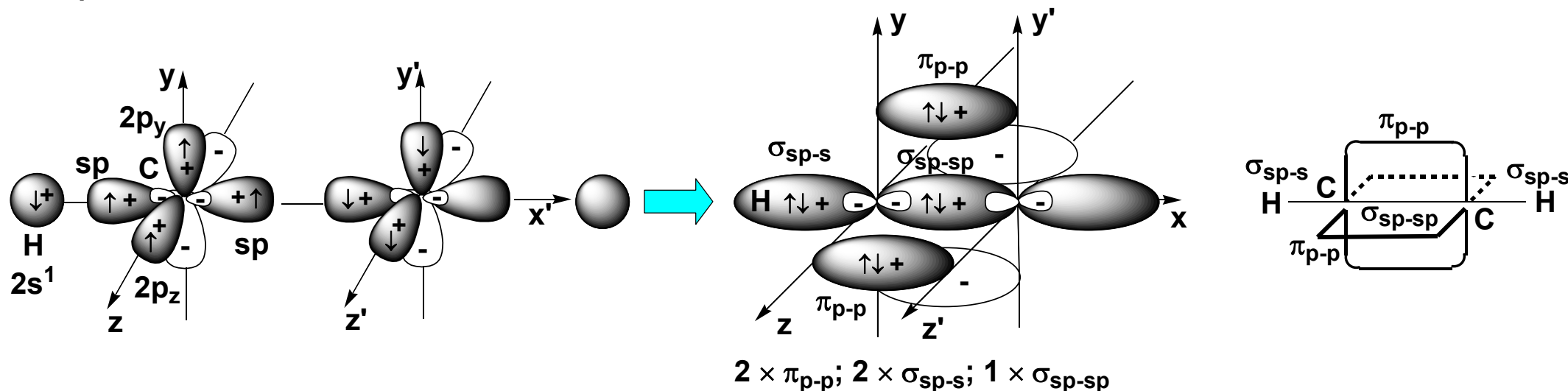
- i) Decat un electron care a populat un orbital **2p pur** deoarece un **orbital 2sp** contine **numai 50 % din energia unui orbital 2p pur** si **50 % din energia orbitalului 2s** (orbitalul **2s** castiga $1 \times \Delta E$ pe care o pierde un orbital **2p**)

ii) Decat un electron care populeaza un orbital sp^3 , respectiv sp^2 , fiind evidenta inegalitatea:

$$E_{sp} (50 \% E_p + 50 \% E_s) < E_{sp^2} (66 \% E_p + 34 \% E_s) < E_{sp^3} (75 \% E_p + 25 \% E_s) < E_p (100 \% E_p)$$

- In ansamblu, energia starii electronice sp este aceeaasi cu cea a starii nehibridizate tetracovelnte.

Exemple: acetilena $H-C\equiv C-H$

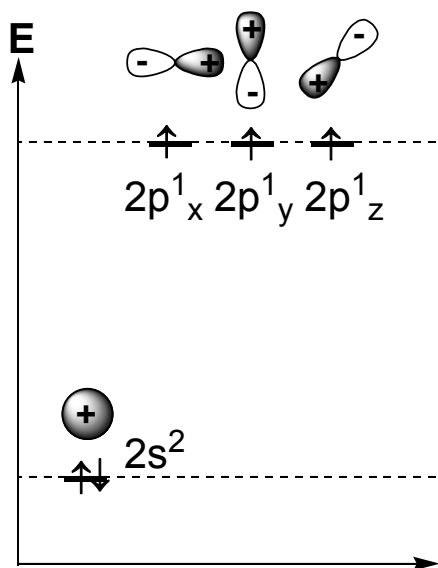


De retinut:

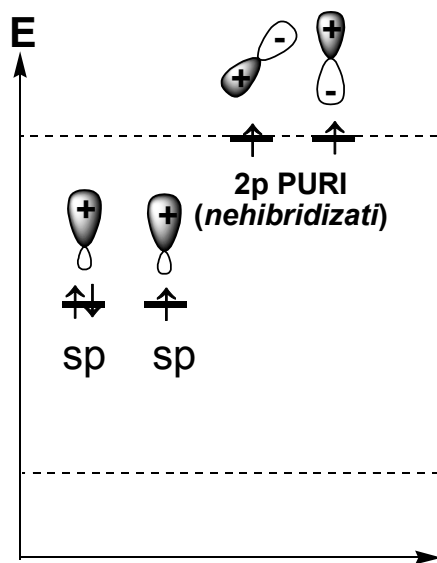
- Legatura intre cei doi atomi de carbon hibridi sp este **T R I P L A** ($1\sigma + 2\pi$): liniutele din formula de structura " $\equiv$ " se refera la doua tipuri diferite de legaturi.
- Legatura **TRIPLA** ($1\sigma + 2\pi$) reprezentata ca " $\equiv$ " **NU PERMITE LIBERA ROTATIE A ATOMILOR LEGATI PRIN EA.**
- Cei 4 (patru) atomi legati de, si prin tripla legatura sunt, obligatoriu **C O L I N I A R I**, conditie spatiala care decurge din coliniaritatea orbitalilor hibridi sp ; **PLANURILE CARE CONTIN LEGATURILE π (PI) SUNT PERPENDICULARE INTRE ELE SI FIECARE ESTE PERPENDICULAR PE PLANUL CARE CONTINE LAGATURILE σ (SIGMA).**

Exemple: acidul cianhidric $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

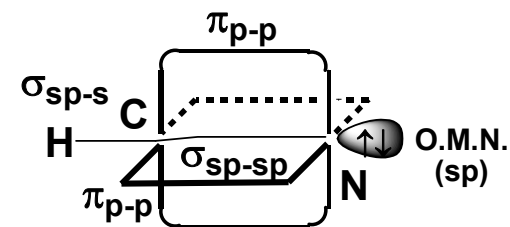
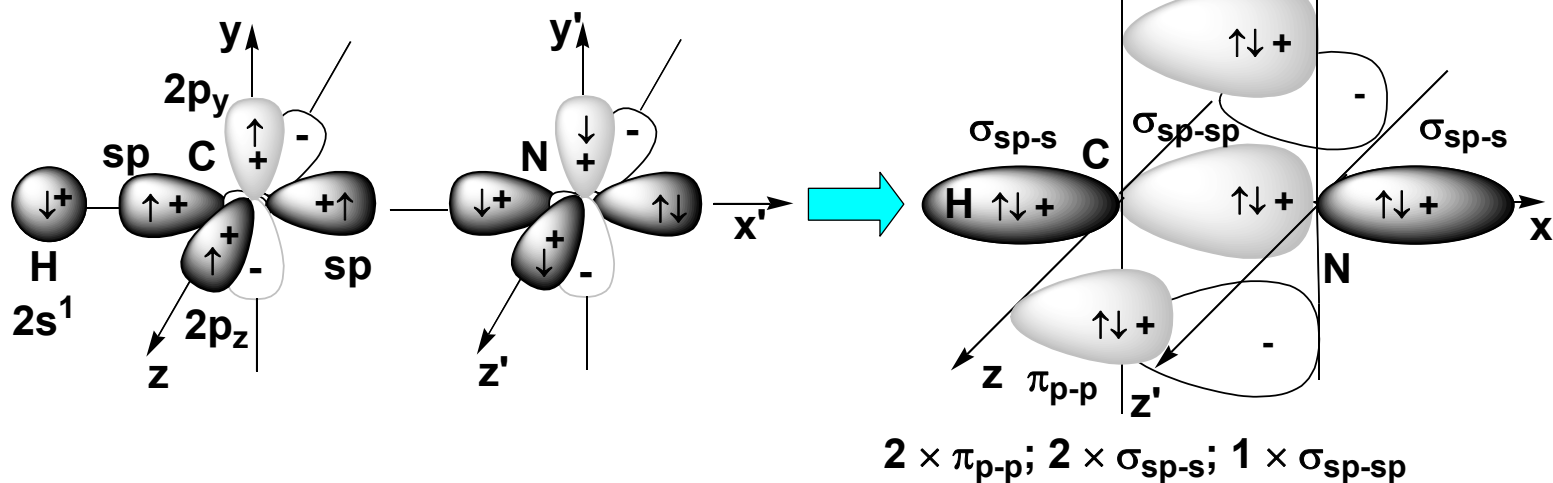
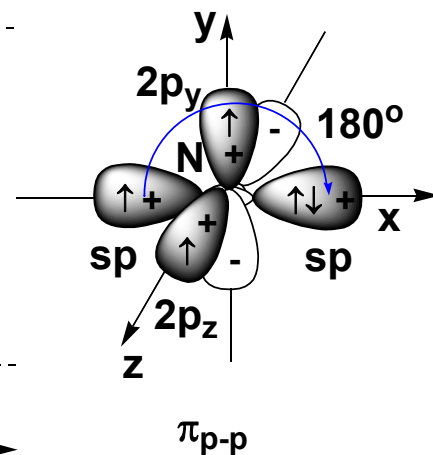
Hibridizarea azotului



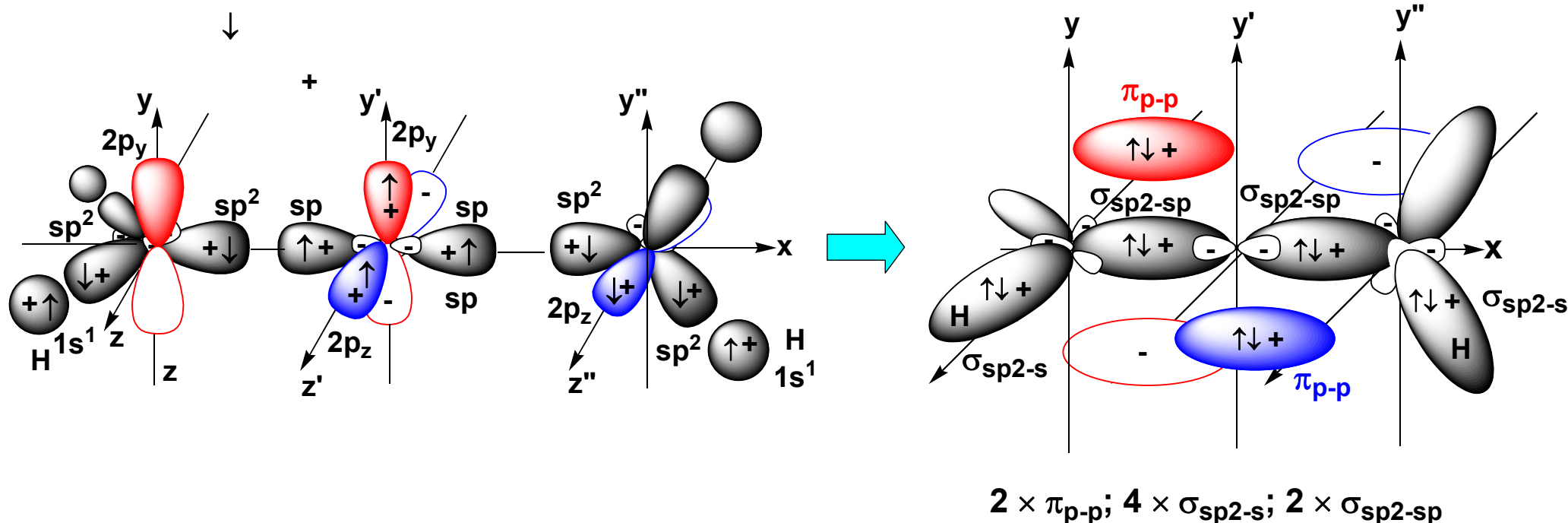
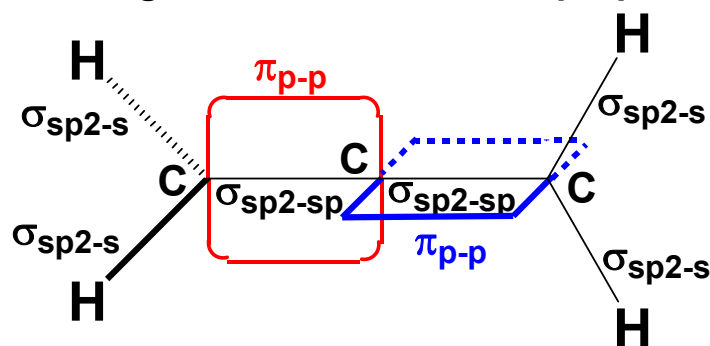
Stare fundamentală (tricovalent)



Stare hibridizată (tricovalent)



Combinari între hibridizarea sp^2 și sp ; double legaturi cumulate; alene; propadiena $H_2C=C=CH_2$



Observatii:

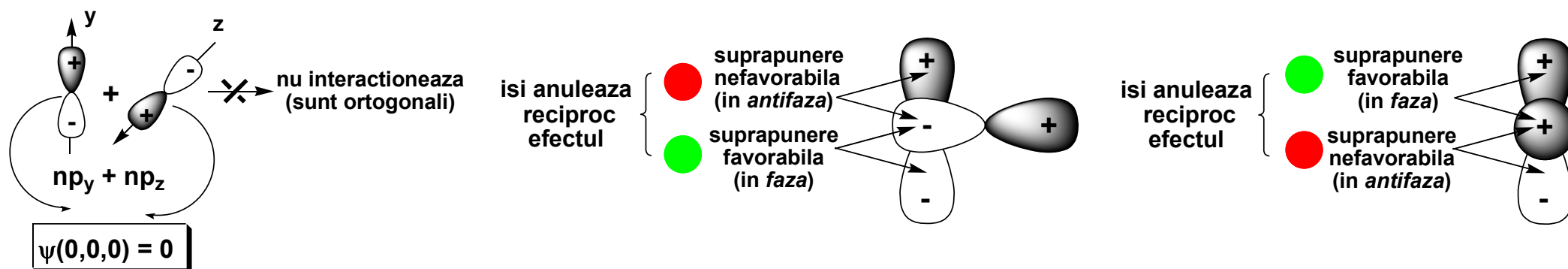
- i) Molecula este liniara in zona atomului de carbon central, hibrid sp .
- ii) Planele care contin cele doua legaturi π_{p-p} sunt perpendiculare unul pe celalalt.
- iii) Nu exista libera rotatie in jurul dublelor legaturi „=” ($\sigma + \pi$).
- iv) Cele doua double legaturi se definesc ca fiind CUMULATE deoarece implica simultan (sunt „cumulate”) acelasi atom de carbon.

De retinut ca foarte important:

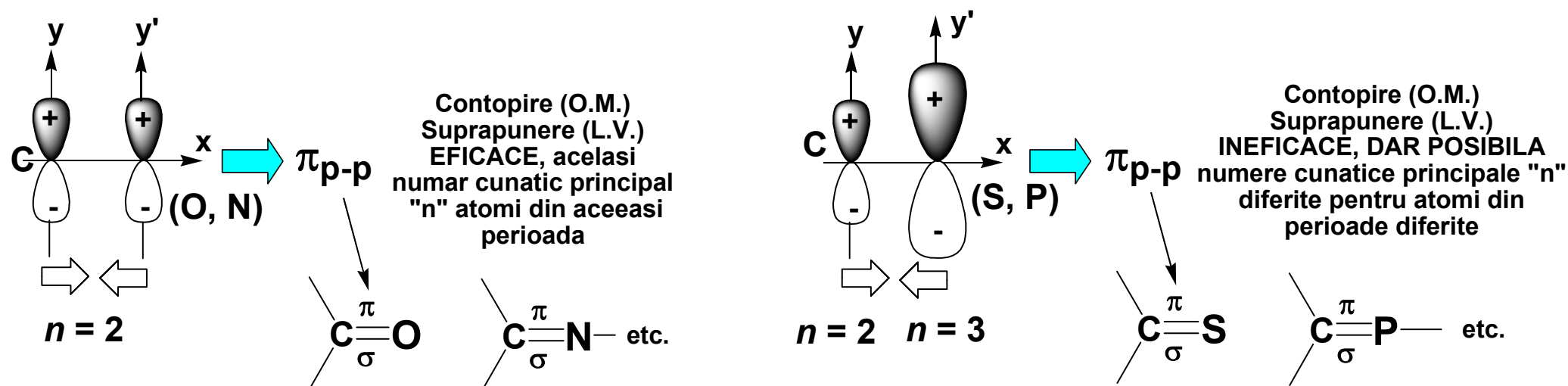
FACTORII CARE INFLUENTEAZA GRADUL DE INTERACTIUNE ORBITALA LA FORMAREA LEGATURILOR COVALENTE

i) Restricții privind simetria orbitalilor atomici (O.A.) monoelectronici, care se contopesc (O.M.) (suprapun, L.V.), pentru a forma legături covalente

INTERACTIUEA ORBITALA PERPENDICULARA ESTE "INTERZISA" !!!



ii) Restricții privind gabaritul (energia) orbitalilor interacționează la formarea legăturilor π_{p-p}

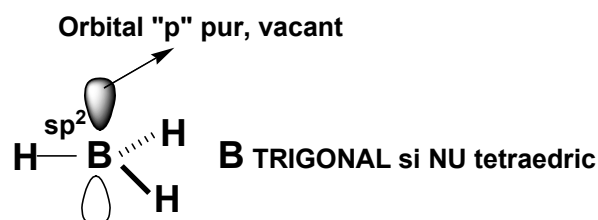


4.5. Se pot hibridiza orbitalii atomici ai tuturor elementelor: exemplu, hibridizarile sp^2 si sp^3 (Teoria VSEPR, *Valence Shell Electron Pair Repulsion*)

Esenta teoriei: o pereche de electroni imperecheati ($\uparrow\downarrow$) atasata unui atom central dintr-o molecula, indiferent de tipul de orbital molecular pe care il ocupa, de legatura (O.M.L., o legatura covalenta) sau orbital molecular de nelegatura (O.M.N., electroni neparticipanti), va tinde, intotdeauna, sa ocupe o pozitie spatiala cat mai indepartata de alta pereche de electroni ($\uparrow\downarrow$), indiferent de natura acesteia din urma (O.M.L. sau O.M.N.) $\Rightarrow$ minimizarea repulsiei intre orbitalii moleculari.

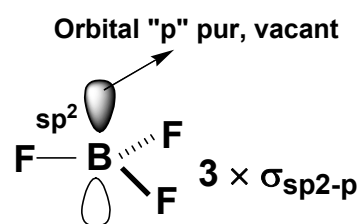
Particularitati: repulsia intre o pereche de electroni neparticipanti ($\uparrow\downarrow$, O.M.N.) si o pereche de electroni ($\uparrow\downarrow$) de pe un orbital molecular de legatura (O.M.L., covalenta) este mai mare decat repulsia intre doua perechi de electroni neparticipanti ($\uparrow\downarrow$, O.M.N.).

Hibridizari sp^2 : minimizarea repulsiei intre doi orbitali de legatura (O.M.L., e.g. doua legaturi σ)

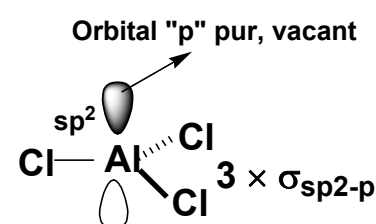


BH₃ Boran

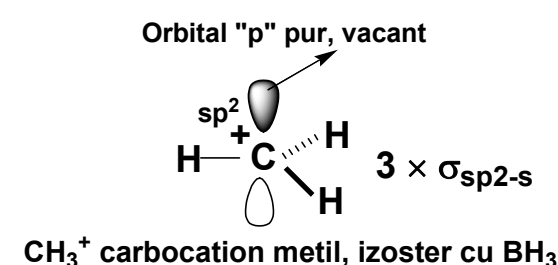
- B ($1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^0, 2p_z^0$) este hibrid sp^2
- repulsia electrostatica intre cele trei legaturi B-H σ_{sp^2-s} este mai mica la un unghi de 120° (sp^2) decat la un unghi de $109^\circ 28'$ (in cazul hibridizarii sp^3).
- cele trei legaturi σ_{sp^2-s} au un continut energetic mai mic decat trei legaturi σ_{sp^3-s} (in cazul unei hibridizari sp^3 a B)



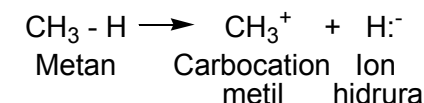
BF₃ Trifluorura de bor



AlCl₃ Triclorura de Aluminiiu

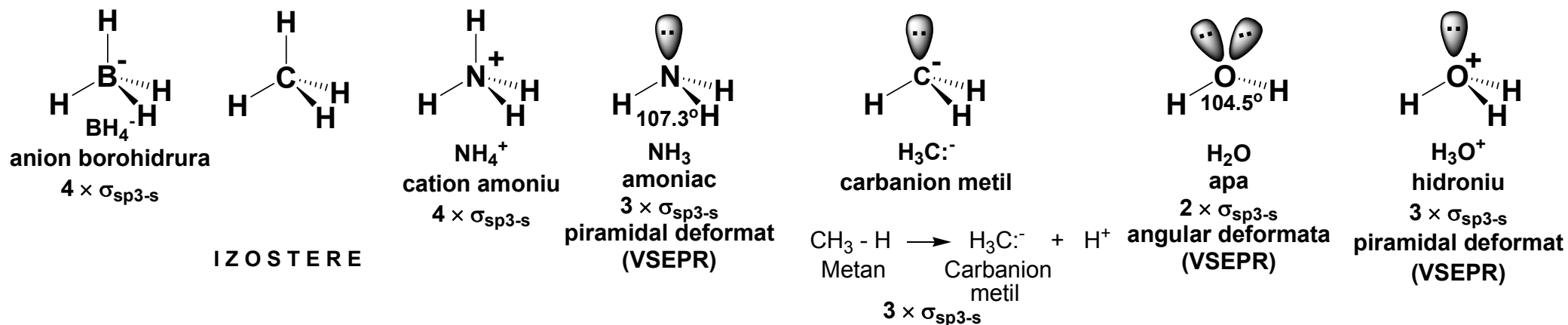


CH₃⁺ carbocation metil, izoster cu BH₃



- similar, aceeasi geometrie pentru toti carbocationii R_3C^+

Hibridizari sp^3

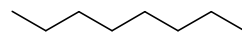


4.6. Capacitatea de concatenare a atomului de carbon

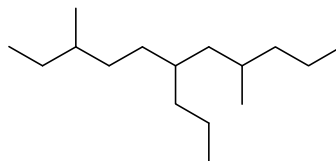
Carbonul are capacitatea unica de **concatenare avansata** (de a dezvolta legaturi cu el insusi).

Tipuri de catene (lanturi) de atomi de carbon:

Catene liniare neramificate



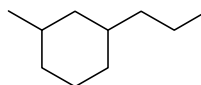
Catene liniare ramificate



Catene ciclice neramificate



Catene ciclice ramificate



Tipuri fundamentale de atomi de carbon in functie de tipul de concatenare

Tip de atom de carbon	Formula generala	Descriere	Exemple
NULAR	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	Nelegat de nici un alt atom de carbon	CCl_4 ; CO_2
PRIMAR	$\begin{array}{c} \\ -C-C \\ \end{array}$	Are 1 (una) singura valenta satisfacuta de un alt atom de carbon; poate fi hibrid sp^3 , sp^2 sau sp	$\text{sp}^3 \rightarrow \begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C}-C- \\ \end{array}$ $\text{sp}^2 \rightarrow \text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{sp} \rightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}$
SECUNDAR	$\begin{array}{c} \\ \text{C}-C-C \\ \end{array}$	Are 2 (doua) valente satisfacute de unul sau doi atomi de carbon ; poate fi hibrid sp^3 , sp^2 sau sp	$\text{sp}^3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{sp}^2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{sp} \rightarrow \text{O}=\text{C}=\text{CH}_2$
TERTIAR	$\begin{array}{c} \\ \text{C}-C-C \\ \quad \\ \quad \text{C} \end{array}$	Are 3 (trei) valente satisfacute de alti 1 - 3 atomi de carbon ; poate fi hibrid sp^3 , sp^2 sau sp	$\text{sp}^3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{sp}^2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{sp} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$
CUATERNAR	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-C-C \\ \quad \\ \quad \text{C} \end{array}$	Are toate cele 4 (patru) valente satisfacute numai de catre alti atomi de carbon ; poate fi hibrid sp^3 , sp^2 sau sp	$\text{sp}^3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-C-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{sp}^2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{sp} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$