

VEACESLAV KULCIŢKI

**REACTIVITATEA GRUPELOR FUNCŢIONALE  
HETEROATOMICE ÎN COMPUŞII ORGANICI**

Culegere de probleme

Chişinău, 2026

## CUPRINS

1. GRUPELE FUNCȚIONALE HETEROATOMICE ȘI REACTIVITATEA COMPUȘILOR ORGANICI. INTRODUCERE .....	4
2. COMPUȘI ORGANICI CU GRUPE FUNCȚIONALE HETEROATOMICE. DERIVAȚI HALOGENAȚI, ALCOOLI, FENOLI ȘI ETERI .....	9
3. COMPUȘII ORGANICI CU AZOT. NITRODERIVAȚI ȘI AMINE .....	24
4. COMPUȘI CARBONILICI. ALDEHIDE ȘI CETONE .....	31
5. ACIZI CARBOXILICI .....	41
6. DERIVAȚI AI ACIZILOR CARBOXILICI .....	48
7. REFERINȚE BIBLIOGRAFICE .....	55
8. ANEXE .....	56

## 1. REACTIVITATEA GRUPELE FUNCȚIONALE HETEROATOMICE ÎN COMPUȘII ORGANICI. INTRODUCERE

Compușii organici reprezintă o diversitate imensă, practic infinită de structuri chimice care este cauzată de lungimea catenelor ce formează scheletul carbonic, tipul heteroatomilor prezenți în molecule, precum și numeroasele oportunități de izomerie, constituțională și spațială (stereoizomerie). În virtutea acestei diversități, compușii organici din organismele vii îndeplinesc o multitudine de funcții bazate pe o reactivitate specifică a fiecăruia. Această reactivitate se manifestă în compușii organici în cel mai evident mod de către fragmentele moleculelor care conțin atomi sau grupe de atomi numite și grupe funcționale.

*Cum sunt definite grupele funcționale și cum se explică reactivitatea lor?*

În mod similar cu compușii anorganici, o transformare chimică a unui compus organic include ruperea unor legături chimice și formarea altor legături chimice noi. În mod general, decurgerea unei transformări chimice a unui compus organic trebuie să fie permisă termodinamic, condiție care se satisface prin scăderea energiei libere Gibbs a produșilor de reacție față de energia liberă a substanțelor reactante:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

unde  $\Delta G$  este variația energiei libere Gibbs,  $\Delta H$  – variația entalpiei,  $T$  – valoarea temperaturii și  $\Delta S$  – variația entropiei libere a sistemului reacțional.

Cu aplicație la compușii organici, pentru a avea o reactivitate specifică un compus trebuie să conțină legături chimice care pot fi ușor rupte pentru a asigura decurgerea reacției chimice prin formarea unor legături mai puternice cu o scădere totală a energiei libere. O grupă funcțională include în mod obligatoriu astfel de legături, care pot fi ușor rupte pentru a manifesta o reactivitate specifică.

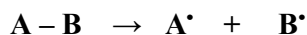
*Care legături chimice pot fi ușor rupte?*

Este logic că pot fi ușor rupte legăturile chimice slabe. Pentru compușii organici au fost determinate experimental valorile *Energiilor de Disociere a Legăturilor (EDL)* și aceste valori facilitează interpretarea reactivității. Cu cât valoarea tabelară a *EDL* este mai joasă, cu atât legătura chimică poate fi mai ușor ruptă. Acest lucru este evidențiat în Tabelul 1, în care sunt incluse valorile *EDL* pentru unele tipuri de atomi ce intră în componența compușilor organici.

**Tabelul 1. Energia de disociere a legăturilor (EDL, kcal mol<sup>-1</sup>) pentru legăturile A-B**

A•\B• ( $\Delta H^\circ_f$ )	H (52.1)	F (19.0)	Cl (29.0)	Br (26.7)	I (25.5)	OH (8.9)	NH <sub>2</sub> (44.5)	Me (35.1)	Et (29.0)	<sup>t</sup> Pr (21.5)	<sup>t</sup> Bu (12.3)	Ph (80.5)	CN (105.0)
Me (35.1)	104.9	115	83.7	72.1	57.6	92.1	85.2	90.1	89.0	88.6	87.5	103.5	122.4
Et (29.0)	101.1	111	84.8	72.4	56.9	94.0	84.8	89.0	87.9	87.1	85.6	102.2	121.6
<sup>t</sup> Pr (21.5)	98.6	110.6	85.2	73.9	57	95.5	86.0	88.6	87.1	85.6	82.7	101.0	120.9
<sup>t</sup> Bu (12.3)	96.5	113	84.9	72.6	55.6	95.8	85.7	87.5	85.6	82.7	78.6	98.3	117.8
Ph (80.5)	112.9	127.2	97.1	84	67	112.4	104.2	103.5	102.2	101.0	98.3	118	134
PhCH <sub>2</sub> (49.7)	89.7	98.7	74	63	51	82.6	71.7	77.6	76.7	76.4	72.3	97	107.4
Allyl (41.4)	88.8	-	71	59	45.6	80.1	-	76.5	75.4	75.2	73.2	87.6	108.7
Vinyl (71.1)	110.7	123.3	91.2	80.8	-	-	-	101.4	100.0	99.2	97.8	116	133

Valorile *EDL* incluse în tabelul 1 sunt calculate în baza *modului homolitic de scindare* a legăturii respective. În acest caz, fiecare electron care formează legătura este păstrat de atomii respectivi, în urma scindării rezultând doi radicali liberi:



Astfel, scindarea homolitică este cu atât mai probabilă, cu cât valorile *EDL* a legăturii sunt mai mici. Din datele din tabel putem vedea că legăturile C-C și C-H au valori ale *EDL* cu mult mai mari (104.9 kcal mol<sup>-1</sup> și 90.1 kcal mol<sup>-1</sup> pentru legăturile CH<sub>3</sub>-H și CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) decât valorile respective pentru legăturile dintre grupele alchil și halogeni, cum este iodul (57.6 kcal mol<sup>-1</sup> pentru legătura CH<sub>3</sub>-I). Astfel o scindare eficientă homolitică e cu mult mai probabilă sub influența factorilor fizici ca încălzirea sau iluminarea pentru o legătură C-I, decât pentru o legătură C-C sau C-H.

Din datele tabelii 1 mai vedem și valorile *EDL* pentru legăturile carbonului cu alți heteroatomi întâlniți pe larg în compușii organici, ca oxigenul și azotul, sunt destul de mari (92.1 kcal mol<sup>-1</sup> și 85.2 kcal mol<sup>-1</sup> pentru legăturile CH<sub>3</sub>-OH și CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>), comparabile cu valorile *EDL* pentru legăturile C-C și C-H. Apare întrebarea cum are loc scindarea în condițiile de reacție a acestor legături, odată ce scindarea lor homolitică solicită un efort energetic major? Realitatea este că în majoritatea transformărilor compușilor organici domină o altă cale de scindare a legăturilor chimice – *scindarea heterolitică*. Scindarea heterolitică a unei legături chimice **A - B** în procesul reacției rezultă în reținerea perechii de electroni de către atomul mai electronegativ și formarea unui orbital liber la al doilea atom al legăturii scindate. Astfel, atomul **A** care păstrează perechea de electroni în urma scindării heterolitice se transformă în anion, iar atomul **B** care rămâne cu orbitalul liber devine cation:



Pentru o *scindare heterolitică* facilă sunt necesare legături polarizate, formate între atomi ce diferă esențial prin electronegativitate. Din această perspectivă, hidrocarburele saturate cu greu pot demonstra grupe funcționale reactive. Electronegativitățile carbonului și hidrogenului se deosebesc foarte puțin (C-2.5, H-2.1) și polaritatea legăturilor C-H nu este suficientă pentru o *scindare heterolitică*. Pe de altă parte, heteroatomii legați de atomii de carbon în compușii organici, formând legături mai polare, pot fi mai ușor scindate heterolitic manifestându-și reactivitatea într-un mod care mimează transformările ionice a compușilor anorganici.

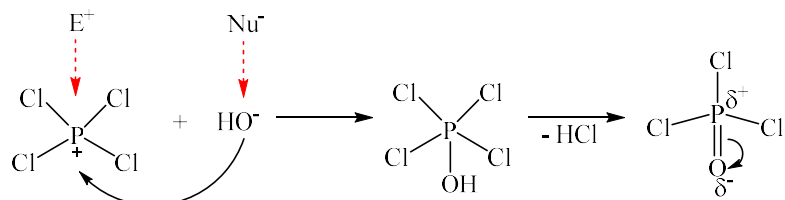
Aici e cazul să menționăm, că formarea speciilor organice cationice și anionice la fel este energetic deficitară și atomii care sunt polarizați pozitiv sau negativ au o repartizare parțială ( $\delta^{+}$  /  $\delta^{-}$ ) și nu unitară (+1 / -1) a sarcinii. Speciile ionice sunt mai rar întâlnite în transformările organice. Cu toate acestea, prezența unei sarcini, chiar și parțiale, în compușii organici conduce la apariția unei reactivități suficiente a atomilor care poartă această sarcină. Atomii care poartă sarcină parțial pozitivă ( $\delta^{+}$ ) au afinitate față de electroni și se numesc *electrofili*, iar atomii care poartă sarcină parțial negativă ( $\delta^{-}$ ) au afinitate față de speciile cu sarcină pozitivă (generic- nuclee atomice) și se numesc *nucleofili*. Procesul de transformare chimică care conduce la scindarea heterolitică a legăturilor chimice are loc între un partener (substrat sau reagent) *electrofil* și unul *nucleofil* într-o succesiune de etape descrise de *mecanismele specifice de reacții*.

*Ce este un mecanism de reacție?*

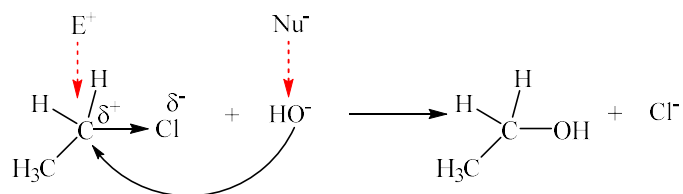
Mecanismul unei reacții chimice este o reprezentare descriptivă a modului de transfer a electronilor care formează legăturile chimice în procesul de rupere a legăturilor în moleculele inițiale și formarea legăturilor în produșii de reacție. Altfel fiind spus, o reacție chimică este definită de un flux de electroni de la o moleculă la alta, de la atomii *nucleofilii* la atomii *electrofilii*. Acest model vine de la ideea atracției între sarcini opuse ca fiind forța dominantă în reacțiile chimice. Speciile *electrofile* purtând sarcină pozitivă au afinitate față de speciile *nucleofile* încărcate cu sarcină negativă. Cu toate că interacțiunea electrostatică demult nu este privită ca unica forță motrice a transformărilor chimice, descrierea mecanismelor de reacție pe calea interacțiunii *electrofil – nucleofil* se păstrează și permite de a explica decurgerea transformărilor chimice a compușilor organici.

Pentru a înțelege descrierea mecanismelor de reacții în chimia organică este necesar să ținem cont de unele convenții referitor la reprezentarea grafică a polarizării legăturilor și a deplasărilor de electroni. Astfel, polarizarea legăturilor sigma  $\sigma$  este reprezentată prin o săgeată dreaptă cu vârful la atomul spre care este polarizată legătura și poartă sarcină parțial negativă ( $\delta^-$ ). Polarizarea unei legături  $\pi$  sau deplasarea unei perechi neparticipante de electroni este reprezentată prin o săgeată curbată, la fel cu vârful spre direcția deplasării densității electronice. Transferul unei perechi de electroni de la *nucleofil* către *electrofil* este reprezentat prin o săgeată curbată cu vârful spre atomul *electrofil*. Transferul unui singur electron de la *radicalii liberi, legături sau atomi* este reprezentat prin o săgeată curbată cu vârf de harpon.

Varianta extremă a interacțiunii *electrofil – nucleofil* este interacțiunea între un anion și un cation, analog transformărilor compușilor anorganici:



După cum am menționat mai sus, în majoritatea compușilor organici speciile *electrofile* și *nucleofile* nu poartă sarcini unitare (-1 / +1), dar parțiale ( $\delta^+$  /  $\delta^-$ ), ceea ce este suficient pentru decurgerea unei reacții în cadrul căreia *nucleofilul* transferă sarcina *electrofilului*:



În concluzie, particularitățile de structură ale unei grupe funcționale care asigură reactivitatea specifică a compușilor organici sunt determinate în primul rând de prezența legăturilor chimice polarizate R-X (X = nemetal  $\neq$  H), R-M (M = metal) cu centre *electrofile* și *nucleofile* sau a legăturilor chimice cu o energie de disociere a legăturilor (EDL) joasă, cum ar fi halogenurile R-Hal sau peroxo-derivații R-O-O-R' (R = alchil sau acil) care pot ușor scinda homolitic. Polarizarea legăturilor multiple (C=C, C $\equiv$ C) este de asemenea cauza reactivității compușilor organici nesaturați și aromatici, în procesul reacțiilor de adiție sau substituție ce conduc la compuși funcționalizați cu heteroatomi.

Totalitatea grupelor funcționale în compușii organici determină reactivitatea lor specifică și proprietățile funcționale dorite din punct de vedere practic.

Problemele propuse pentru rezolvare independentă în fiecare capitol sunt precedate de o scurtă introducere teoretică asupra nomenclurii și structurii grupelor funcționale discutate. Sarcinile propuse reprezintă un grad de dificultate mediu spre avansat și realizarea lor cu succes solicită consultarea atentă a suportului de curs, precum și a altor surse suplimentare, după cum sunt recomandate în descrierea curriculumului disciplinar.

Scopul cursului de bază Chimie Organică II este studiul reactivității compușilor organici manifestate prin grupele funcționale aferente și în acest context problemele expuse abordează, de regulă, transformări de o singură sau două etape.

Pentru a facilita identificarea soluțiilor, în debutul rezolvării se recomandă identificarea grupelor funcționale în compușii prezentați și evaluarea transformărilor care pot avea loc în condițiile descrise. Majoritatea transformărilor compușilor organici includ interacțiuni de tip electrofil-nucleofil sau acid-bază. Pentru a estima în mod rațional reactivitatea manifestată în fiecare caz concret, grupa funcțională abordată urmează a fi analizată din punct de vedere al polarizării legăturilor chimice și identificarea centrelor electrofile sau nucleofile, acide sau bazice, mai ales a celor centrate pe atomii de carbon. În interpretarea acidității-bazicității compușilor organici servesc definițiile acestora date de Brønsted și Lewis. Conceptul acid-bază formulat de Arrhenius este mai puțin aplicabil în chimia organică: transformările compușilor organici au loc preponderent în medii nepolare, fără o disociere totală a speciilor reacționale care se observă în transformarea compușilor anorganici.

O mare parte din transformările grupelor funcționale în compușii organici includ reacții de oxido-reducere. În evaluarea acestora ne ajută calculul numărului formal de oxidare la atomii grupelor funcționale abordate și estimarea în baza valorilor calculate a capacității de reducător sau oxidant. Pentru realizarea reacțiilor de oxidare și reducere există un set de reactivi ( $H_2$ ,  $LiAlH_4$ ,  $NaBH_4$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ) care urmează a fi selectați cu atenție, în baza suportului teoretic al cursului.

Odată cu aceasta, identificarea mersului unei reacții și stabilirea structurii compușilor rezultanți trebuie să fie în deplină concordanță cu un mecanism argumentat al transformării realizate. Cunoașterea mecanismului unei transformări în chimia organică reprezintă un ajutor robust în asimilarea materialului teoretic al cursului și este încurajată cu fermitate.

**Cerința minimă pentru validarea lucrului independent realizat de fiecare student reprezintă 10 probleme rezolvate la fiecare temă prezentată în culegere, dintre care cel puțin trei probleme de nivel avansat (marcate cu !!!). Evaluarea lucrului independent va fi realizată în cadrul consultațiilor planificate conform planului didactic. Este încurajată prezentarea lucrului individual în decurs de 10 zile după discuția temei la orele de prelegere. Neprezentarea lucrului individual în volumul minim solicitat echivalează cu neadmiterea la examenul final.**

În final, va aducem cateva idei utile culese din spațiul virtual, care sperăm să va ajute la asimilarea mai usoara a acestui obiect fundamental - *Chimia Organică*.

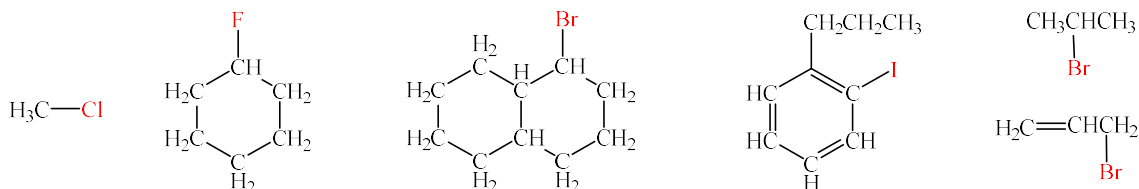
- ✚ **Nu ignorați elementele de bază:** *Hibridizarea, rezonanța și aciditatea-bazicitatea sunt fundamentul.*
- ✚ **Identificați grupele funcționale:** *Ele sunt „personajele” fiecărei reacții.*
- ✚ **Reprezentați polarizarea legăturilor (deplasarea electronilor):** *Este limbajul chimiei organice.*
- ✚ **Înțelegeți, nu tociți:** *Concentrați-vă pe mecanisme, nu doar pe ecuații.*
- ✚ **Exersați cu probleme:** *Cu cât rezolvați mai mult, cu atât devine mai clar.*
- ✚ **Desenați cât mai des structuri:** *Vizualizarea moleculelor vă ajută să memorizați mai bine.*
- ✚ **Exersați în mod regulat:** *Practica cu măsură, dar consecventă este mai bună decât învățatul intensiv pe ultima sută de metri.*

***Chimia Organică nu este grea, este doar un puzzle. Odată ce vedeți imaginea în ansamblu, totul se leagă!***

## 2. COMPUȘI ORGANICI CU GRUPE FUNCȚIONALE HETEROATOMICE. DERIVAȚI HALOGENAȚI, ALCOOLI, FENOLI ȘI ETERI

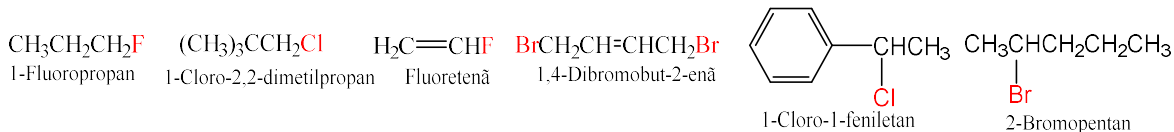
### Derivații halogenați simpli. Structura și nomenclatura

Reprezintă o clasă de compuși organici caracterizați prin o structură de hidrocarbură cu atomi de halogen în calitate de grupe funcțională heteroatomice. Ei rezultă în urma substituției unui sau a mai multor atomi de hidrogen în hidrocarburi cu atomi de halogen.

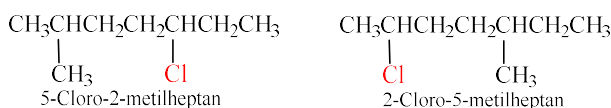


Conform regulilor *IUPAC*, derivații halogenați sunt numiți în felul următor:

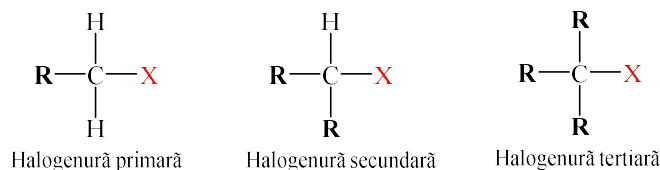
- Ca bază în nomenclatura derivaților halogenați servește numele alcanului cu catena cea mai lungă;
- Halogenul este privit ca un substituent în catenă;
- Numerotarea catenei asigură numărul minim la atomul de carbon legat cu halogenul;



- Dacă în catenă este un substituent halogen și alchil, ambii sunt considerați cu prioritate egală, iar numerotarea catenei este atribuită astfel, ca substituentul mai aproape de capătul catenei să aibă un număr mai mic, substituienții sunt enumerați în ordine alfabetică.



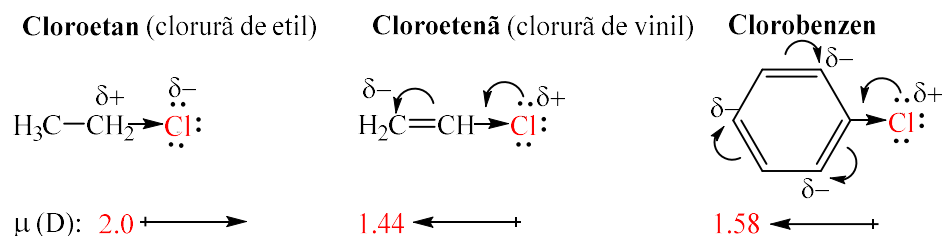
Derivații halogenați sunt clasificați ca primari, secundari sau terțiari, în dependență de gradul de substituție cu radicali alchil (**R**) a atomului de carbon la care este legat atomul de halogen (**X**).



### Proprietățile fizice și reactivitatea derivaților halogenați

Polarizarea legăturilor C-X în halogenoderivați determină proprietățile fizice și reactivitatea lor în reacțiile cu mecanism heterolitic. Astfel, în halogenurile de alchil (cloroetan) legăturile carbon-halogen sunt polarizate spre halogenul mai electronegativ, la care în rezultat apare un exces de sarcină negativă

( $\delta^-$ ). Respectiv la atomul de carbon se formează un exces de sarcină pozitivă ( $\delta^+$ ) și acesta devine un centru reacțional electrophil (care manifestă reactivitate față de nucleofili - speciile cu un exces de sarcină negativă). Momentul dipol  $\mu$  al moleculei are valoarea de 2.0 D și este orientat spre atomul de halogen.

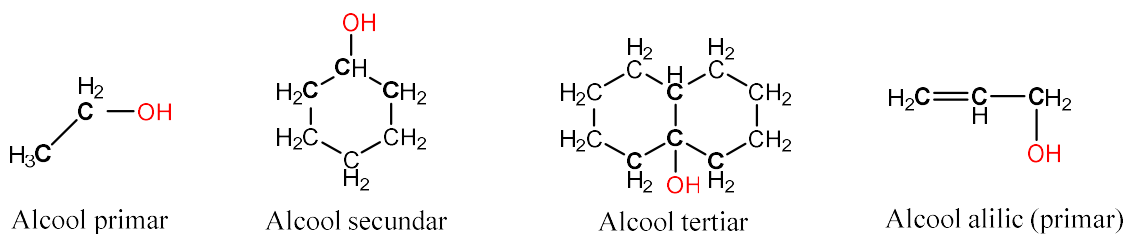


La cloroetenă și clorobenzen situația este inversă. Cu toate că legăturile  $\sigma$  C-Cl sunt polarizate a fel spre halogen, prezența legăturii duble sau sistemului aromatic face ca electronii neparticipanți ai atomului de halogen să intre în conjugare cu electronii  $\pi$  respectivi, ceea ce conduce la o deplasare a sarcinii de la halogen către legătura dublă sau în nucleul aromatic. Atomul de halogen devine astfel parțial pozitiv, iar excesul de sarcină negativă este deplasat la atomul distant al legăturii duble sau în nucleul aromatic. Momentul dipol  $\mu$  al moleculelor respective are aproximativ aceleași valori ca și la halogenurile de alchil, numai că orientarea acestuia este inversă. În consecință, atomii de carbon legați de halogen nu mai au caracter electrophil și nu manifestă reactivitate relevantă față de agenții nucleofili.

Deoarece halogenoderivații posedă un moment dipol din cauza legăturilor polare C-X, aceștea au puncte de fierbere mai înalte decât alcanii corespunzători. Densitatea lor este mai mare decât la alcanii și apă. Halogenoderivații sunt insolubili în apă. Au gust dulceag, proprietăți narcotice (cloroform), lacrimogene (bromura de benzil), cancerigene ( $\text{CCl}_4$ , clorura de benzil).

### Alcoolii. Structura și nomenclatura

Reprezintă o clasă de compuși organici derivați ai hidrocarburilor în care atomii de hidrogen sunt substituiți cu grupe funcționale hidroxil  $-\text{OH}$ . În dependență de tipul atomilor de carbon la care sunt legate grupele hidroxil (atomi de carbon primari, secundari sau terțiari), alcoolii sunt clasificați în alcoolii primari, secundari și terțiari. În alcoolii atomul de carbon care poartă grupa hidroxil nu are alte grupe funcționale heteroatomice ( $-\text{O}$ ,  $-\text{N}$ ,  $-\text{Hal}$ , etc.).

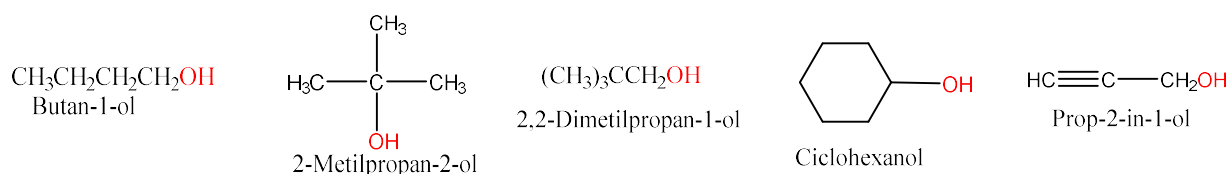


Alcoolii în care grupa hidroxil este la un atom de carbon  $\text{sp}^2$  al dublei legături se numesc *enoli*. Enolii nu sunt stabili și se regrupează formând compuși carbonilici. Alcoolii în care grupa hidroxil este legată direct la un atom de carbon din nucleul benzenic se numesc *fenoli*. Cu toate că în fenoli grupa hidroxil este legată la un atom de carbon în starea de hibridizare  $\text{sp}^2$ , spre deosebire de enoli, fenolii sunt compuși stabili și reprezintă o clasă importantă de compuși pe larg răspândiți în sursele naturale. Stabilitatea

fenolilor este cauzată de particularitatea nucleului benzenic, care datorită aromaticității prezintă un avantaj energetic major ce stabilizează structura enolică a fenolilor.

Conform regulilor *IUPAC*, alcoolii sunt numiți în felul următor:

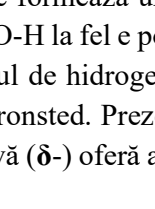
- Numele alcoolului se formează adăugându-se la sfârșitul numelui hidrocarburii respective sufixul „-ol”, precedat de cifra care indică poziția grupei hidroxil în catenă;
- Grupele hidroxil au prioritate față de grupele alchil, iată de ce catena aleasă cea mai lungă trebuie să conțină numai de câțiva grupă alcoolică;
- Numerotarea atomilor de carbon în catenă se face în așa mod, ca grupa hidroxil să aibă un locant minim;
- În cazul prezenței mai multor grupe alcoolice în moleculă, sufixul utilizat este respectiv „-diol, -triol, etc.”, iar cu cifre separate în fața acestui sufix sunt indicate pozițiile grupelor hidroxil în catenă.



### Proprietățile fizice și reactivitatea alcoolilor

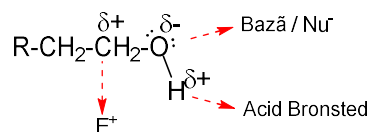
Reprezentanții inferiori  $\text{C}_1\text{-C}_3$  au miros specific și sunt solubili în apă în orice proporție. Reprezentanții intermediari  $\text{C}_4\text{-C}_6$  au miros neplăcut și sunt parțial solubili în apă. Reprezentanții superiori sunt substanțe solide, nu au miros și sunt practic insolubili în apă.

	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	HOH
Mr	156	46	18
p.f., °C	72	78.3	100

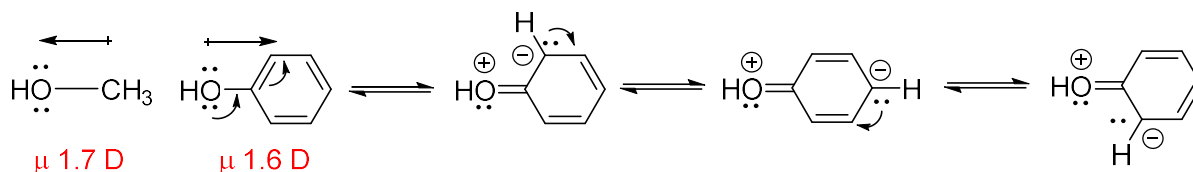


Alcoolii au densitate mai mică decât apa. Punctele de fierbere ale alcoolilor sunt mai înalte decât la halogenoderivații cu masă moleculară mai mare din cauza legăturilor de hidrogen intermoleculare formate de grupele hidroxil.

Polarizarea legăturilor C-OH în alcoolii determină proprietățile chimice și fizice ale alcoolilor. Legăturile carbon-oxigen sunt polarizate spre oxigen, la care în rezultat apare un exces de sarcină negativă ( $\delta^-$ ). Respectiv la atomul de carbon se formează un exces de sarcină pozitivă ( $\delta^+$ ) și acesta devine un centru reacțional electrol. Legătura O-H la fel e polarizată spre oxigen, fiind mai polară (1.5 D) decât C-O (0.9 D). Din această cauză atomul de hidrogen poate fi mai ușor eliminat de o bază în formă de proton, manifestând astfel aciditate Bronsted. Prezența perechilor de electroni neparticipanți la atomul de oxigen și excesul de sarcină negativă ( $\delta^-$ ) oferă alcoolilor un centru nucleofil și un caracter de bază Brönsted/Lewis.



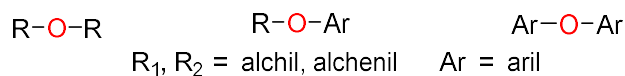
Polarizarea fenolilor este opusă cu cea a alcoolilor, datorită conjugării electronilor neparticipanți ai oxigenului cu nucleul aromatic:



În rezultat aciditatea fenolilor este cu mult mai mare decât aciditatea alcoolilor, iar nucleul aromatic este mai activ în reacțiile de substituție electrofilă și reacționează selectiv în pozițiile *orto*- și *para*- față de grupa fenolică.

### Eterii. Structura și nomenclatura

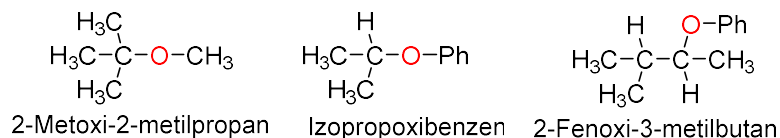
Eterii sunt derivații alcoolilor sau fenolilor în care două grupe alchil/aryl sunt legate de acelaș atom de oxigen, iar atomii de carbon legați direct cu oxigenul nu mai au alți substituenți heteroatomici (O, N, Hal, etc.):



Conform regulilor *IUPAC*, eterii sunt numiți în felul următor:

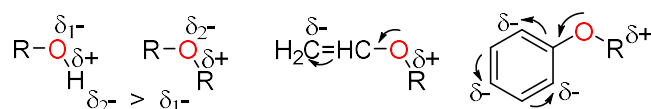
- Numele eterilor se formează prin adăugarea cuvântului „*eter*” la numele radicalilor:
 

$C_2H_5-O-C_2H_5$	$CH_3-O-C_2H_5$	$CH_3-O-C_6H_5$	$CH_2=CH-O-C_4H_9$
Eter etilic	Eter metiletilic	Eter metilfenilic	Eter vinilbutilic
- Dacă unul din radicali posedă structură mai complicată el este abordat ca alcoxiderivat:



### Proprietățile fizice și reactivitatea eterilor

Eterii au puncte de fierbere mai joase decât alcoolii respectivi (alcool etilic vs. eter dietilic). Aceasta e posibil datorită dispariției legăturilor de hidrogen formate între grupele hidroxil ale alcoolilor. Momentul dipol al eterilor este mai mic decât al alcoolilor, dar nucleofilitatea lor este mai mare, datorită prezenței a două grupe alchil electronodonoare la atomul de oxigen. Acest lucru este confirmat și de energia de ionizare a eterilor mai mică decât a alcoolilor.



În virtutea polarizării naturale a eterilor și nucleofilității atomului de oxigen, aceștia au proprietăți pronunțate de baze Brønsted și Lewis, formând aducți atât cu hidracizii, cât și cu acizii Lewis.

Aril- și enoleterii sunt mai activi în reacțiile de substituție și respectiv adiție electrofilă decât arenele sau olefinele. Aceștia au densitatea electronică mărită a sistemului electronic  $\pi$  datorită efectului de

conjugare a electronilor  $p$  neparticipanți ai atomului de oxigen (efect  $+M$ ). Acest efect contribuie la mărirea reactivității grupelor alchenil și aril respective.

Derivați halogenați, alcooli, fenoli și eteri. Probleme pentru rezolvare independentă

1. Reprezentați formulele de structură pentru fiecare din halogenurile și alcoolii numiți:

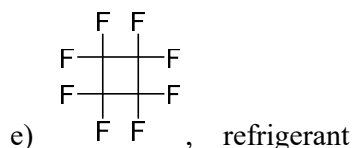
- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| a) Ciclobutanol                       | g) 2,6-Dicloro-4-metiloctan-4-ol         |
| b) Butan-2-ol                         | h) <i>trans</i> -4-Terțbutilciclohexanol |
| c) Heptan-3-ol                        | i) 1-Bromo-3-iodopropan-2-ol             |
| d) Pentadecan-1-ol                    | j) 1-Ciclopropiletanol                   |
| e) <i>trans</i> -2-Clorociclopentanol | k) 2-Ciclopropiletanol                   |
| f) 4-Metil-hexan-2-ol                 | l) Clorotrifluorometan                   |

2. Reprezentați formulele de structură pentru fiecare din compușii numiți:

- |                                  |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| a) 2,6-Dibromoanisol             | f) Clorură de <i>p</i> -bromobenzil |
| b) <i>p</i> -Fluorostiren        | g) 2-Cloronaftalina                 |
| c) 4,4'-Diiodobifenil            | h) 1,8-Dicloronaftalina             |
| d) 2-Bromo-1-cloro-4-nitrobenzen | i) 9-Fluorofenantrena               |
| e) 1-Cloro-1-feniletan           |                                     |

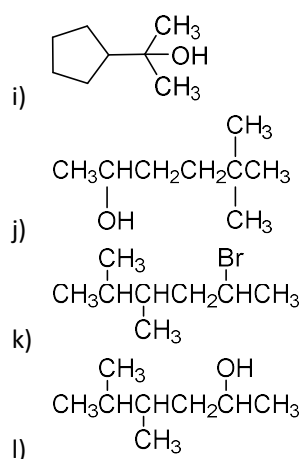
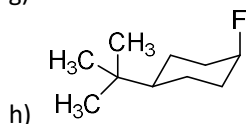
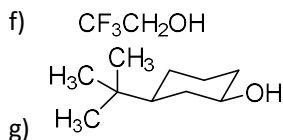
3. Multe fluoruri de alchil (cunoscute ca fluorocarbură) au fost anterior utilizate intens în calitate de propelenți în aerosoluri, însă dovezile care au confirmat acumularea acestora în straturile superioare ale atmosferei și distrugerea stratului de ozon au condus la interzicerea acestora pentru astfel de utilizări. Alte aplicații practice ale fluorurilor de alchil sunt încă permise, după cum este indicat mai jos. Numiți compușii prezentați conform nomenclurii IUPAC:

- a)  $\text{Cl}_2\text{CF}_2$  (Freon 12), refrigerant  
 b)  $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  (Freon 114), refrigerant  
 c)  $\text{F}_2\text{CBrCl}$ , utilizat în stingătoare  
 d)  $\text{F}_3\text{CCHBrCl}$  (halotan), anestetic



4. Dați numele compușilor următori conform nomenclurii IUPAC:

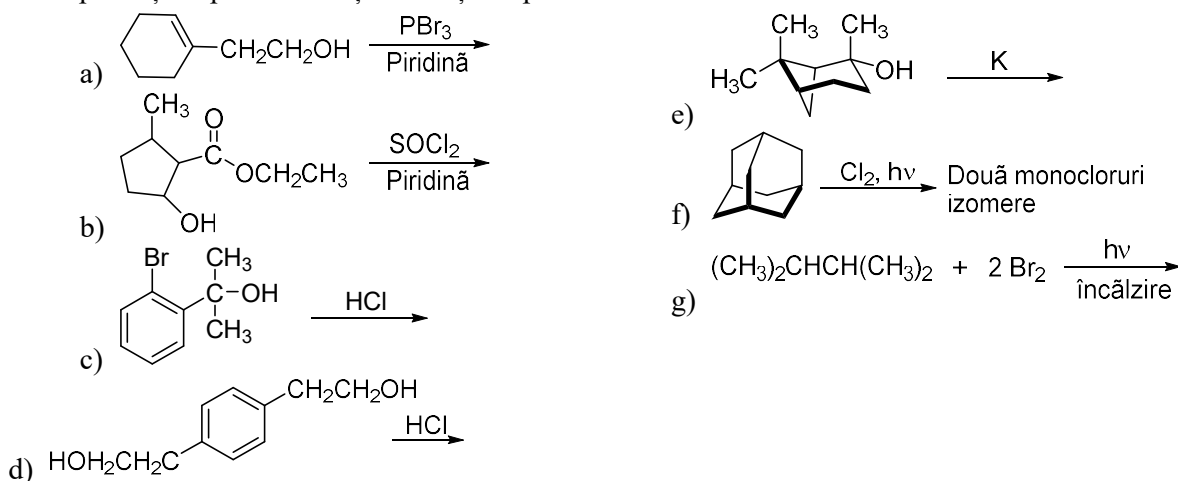
- a)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{I}$   
 b)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$   
 c)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 d)  $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{Br}$   
 e)  $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Br}$



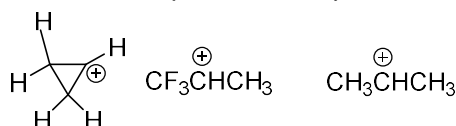
5. Reprezentați formulele de structură a tuturor izomerilor alcoolilor (în afară de stereoizomeri) cu formula moleculară  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . Numiți fiecare izomer conform nomenclurii IUPAC.

6. Grupa hidroxil este mai puțin voluminoasă decât grupa metil și manifestă o preferință mai puțin pronunțată pentru orientarea ecuatorială decât pentru cea axială în derivații ciclohexanului. În baza acestei informații arătați toți izomerii metilciclohexanolului, prezentând fiecare izomer în conformația cea mai stabilă. Numiți fiecare izomer conform nomenclurii IUPAC. !!!
7. Mentolul este utilizat în calitate de odorant în industria alimentară, farmaceutică și a tutunului. El reprezintă stereoisomerul cel mai stabil al 2-isopropil-5-metilciclohexanolului. Desenați conformația stereoisomerul cel mai stabil al mentolului și numiți orientarea (axială sau ecuatorială) tuturor grupelor funcționale. Care este configurația grupei hidroxil față de grupa isopropil: cis- sau trans-? Dar față de grupa metil? !!!
8. Neomentolul (2-isopropil-5-metilciclohexanol) este un stereoisomer al mentolului, având același schelet, dar o repartizare spațială diferită a substituenților în ciclohexan. După mentolul cel mai stabil, neomentolul este al doilea izomer în șirul stabilității din toți stereoisomerii posibili. Ținând cont că grupa hidroxil este mai puțin voluminoasă decât grupa metil și manifestă o preferință mai puțin pronunțată pentru orientarea ecuatorială decât pentru cea axială în derivații ciclohexanului, desenați conformația cea mai stabilă a neomentolului și numiți orientarea (axială sau ecuatorială) tuturor grupelor funcționale. Care este configurația grupei hidroxil față de grupa isopropil: cis- sau trans-? Dar față de grupa metil? !!!
9. Fiecare din perechile de compuși prezentați interacționează într-o reacție reversibilă acido-bazică (Brønsted). Completați schemele cu produșii de reacție și identificați acidul și baza reactante, acidul și baza conjugată obținută după reacție și direcția reacției în care  $K > 1$ .
- a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons$  e)  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\ominus + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
- b)  $\text{HF} + \text{H}_2\text{N}^\ominus \rightleftharpoons$  f)  $\text{F}^\ominus + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$
- c)  $\text{HI} + \text{HO}^\ominus \rightleftharpoons$  g)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{H}_2\text{N}^\ominus \rightleftharpoons$
- d)  $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO}^\ominus + \text{HCl} \rightleftharpoons$
10. Identificați produșii de reacție. În caz ca e posibilă formarea a doi regioizomeri în cantități apreciabile, arătați-i pe ambii.
- a) Clorobenzen + clorura de acetil (catalizator  $\text{AlCl}_3$ )
- b) Bromobenzen + magneziu (solvent - eter dietilic)
- c) Produsul reacției b) + acid clorhidric diluat
- d) Bromură de p-bromobenzil +  $\text{NaCN}$
- e) Clorură de p-clorobenzendiazonium + N,N-dimetilanilina
11. Scrieți ecuațiile reacției dintre butan-1-ol și următorii reagenți:
- a) Litiu e) Bromura de hidrogen, încălzire
- b) Sodiu f) Bromura de sodiu, acid sulfuric, încălzire
- c) Potasiu g) Tribromura de fosfor
- d) Amida de sodiu ( $\text{NaNH}_2$ ) h) Clorura de tionil
- Prezentați soluțiile pentru interacțiunea ciclohexanolului cu aceiași reagenți.

12. Fiecare din reacțiile următoare decurge cu randamente bune, dar include substanțe inițiale cu structură mai complexă decât compuși simpli monofuncționali. Completați schemele cu structura produșilor predominanți ai reacțiilor prezentate.



13. Aranjați ionii de carboniu în ordinea creșterii stabilității lor:

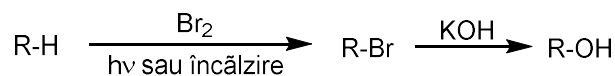


14. Constantele de disociere ale etanolului și 2,2,2-trifluoroetanolului diferă cu un factor de  $10^4$ . Care din acești doi e un acid mai tare. Care e diferența dintre valorile pKa a acestor doi alcooli?
15. Perfluoroneopentanul  $(CF_3)_4C$  poate fi sintetizat în siguranță la fluorinarea directă a neopentanului la  $-78^\circ C$ . Scrieți și egalați ecuația reacției.
16. Cu scopul obținerii de noi substanțe cu efect anestetic a fost realizată clorurarea fotochimică a 1,2-dicloro-1,1-difluoropropanului. Au fost obținuți doi produși izomerici, unul dintre care este 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropanul. Reprezentați formula de structură și numiți conform regulilor IUPAC al doilea izomer obținut.
17. Dintre izomerii pentanului ( $C_5H_{12}$ ), arătați izomerul care la clorurare radicalică formează:
- O singură monoclorură
  - Trei monocloruri izomere
  - Patru monocloruri izomere
  - Două dicloruri izomere
18. Scrieți ecuațiile reacțiilor, inclusiv reagenții necesari pentru prepararea butan-1-olului conform următoarelor metode: !!!
- Hidroborare-oxidare a unei alchene;
  - Utilizarea unui reactiv Grignard;
  - Utilizarea unui reactiv Grignard cu un număr al atomilor de carbon diferit de cel selectat în p. b);
  - Reducere unui acid carboxilic;



24. Care din alcoolii izomerici cu formula moleculară  $C_5H_{12}O$  pot fi obținuți la reducerea cu borohidruură de sodiu a unui compus carbonilic?

25. O cale posibilă de obținere a alcoolilor include următoarele transformări:

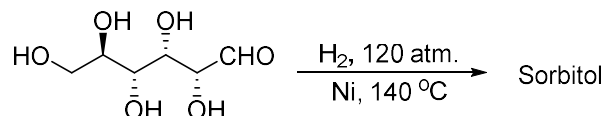


E posibilă utilizarea acestei scheme pentru obținerea alcoolilor de mai jos? Scrieți ecuațiile reacțiilor respective.

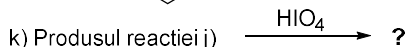
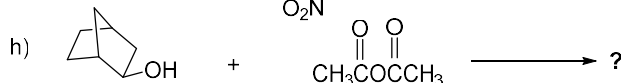
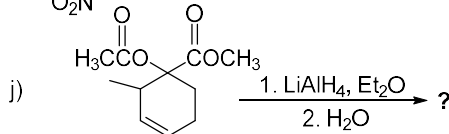
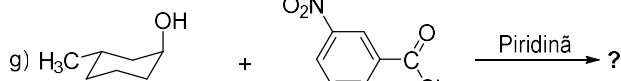
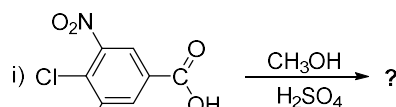
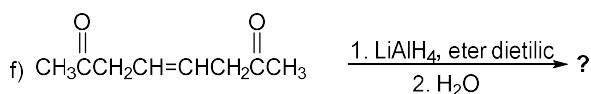
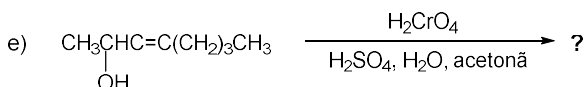
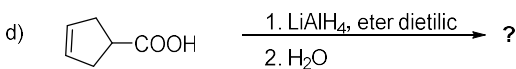
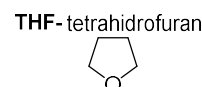
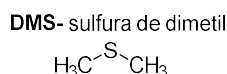
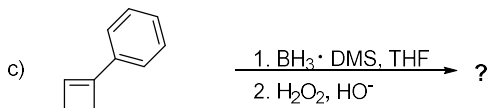
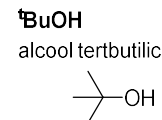
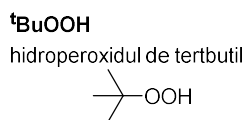
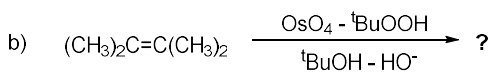
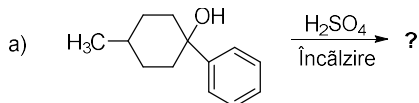
- Butan-1-olului din butan;
- 2-metilpropan-2-olului din 2-metilpropan;
- Alcoolului benzilic din toluenă.

Care din alcoolii susmenționați se obține mai eficient conform schemei descrise?

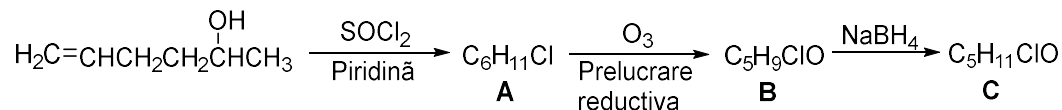
26. Sorbitolul este un îndulcitor care deseori substituie zaharoza deoarece este mai bine tolerat de către pacienții cu diabet zaharat. El este de asemenea un intermediar în sinteza vitaminei C. Sorbitolul se prepară industrial la hidrogenizarea glucozei cu un catalizator de nichel la presiune înaltă. Completați schema cu structura chimică a sorbitolului:



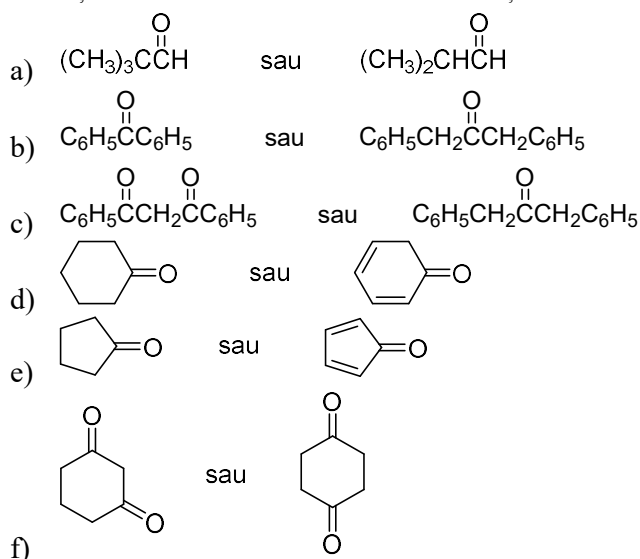
27. Reacțiile următoare sunt cunoscute și decurg în mod selectiv în condițiile specificate. Completați schemele cu produșii obținuți. !!!



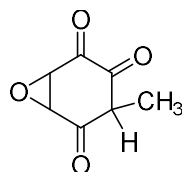
28. Completați seria transformărilor de mai jos cu formulele de structură ale compușilor **A**, **B** și **C**:



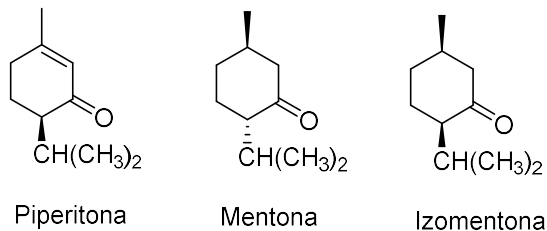
29. Formarea enolilor din compuși carbonilici este un proces reversibil. Selectați în fiecare pereche compusul care prezintă un conținut mai mare a formei enolice. Pentru exemplele selectate scrieți reacțiile de enolizare catalizate de baze și de acizi.



30. Acidul terreic este un compus natural cu proprietăți antibiotice. Structura lui reală reprezintă un enol, izomer al tricetonei prezentate mai jos. Prezentați formulele a două forme enolice ale acidului terreic și sugerați care din ele este mai stabilă. !!!



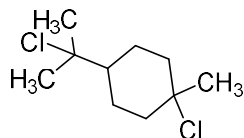
31. Piperitona, mentona și izomentona sunt trei cetone naturale.



Dați o explicație rezonabilă la următoarele fenomene:

- Piperitona optic activă suferă racemizare la tratare cu etoxid de sodiu în etanol.
- Mentona este transformată într-un amestec de mentona și izomentonă la tratare cu acid sulfuric de 90 %. !!!

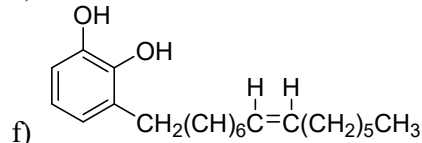
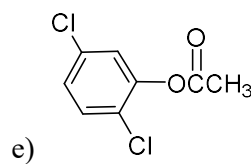
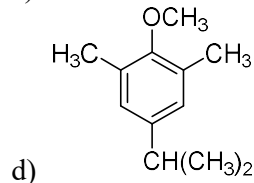
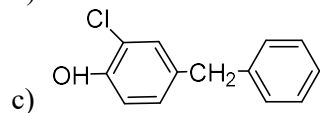
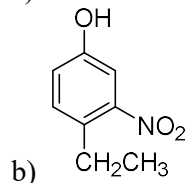
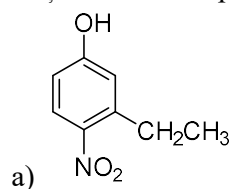
32. Componentul principal al uleiului esențial de eucalipt nu conține legături multiple și are formula moleculară  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . El interacționează cu acidul clorhidric formând diclorura prezentată mai jos.



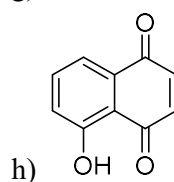
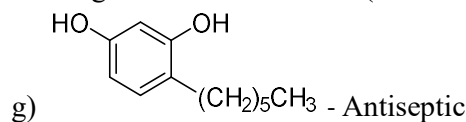
Deduceți formula de structură a componentul principal al uleiului esențial de eucalipt și explicați mecanismul de formare a diclorurii la tratarea lui cu acid clorhidric. !!!

33. Prezentați trei metode diferite de sinteză a fenolului pornind de la benzen și folosind reactivi organici sau anorganici.

34. Dați numele compușilor următori conform nomenclurii IUPAC:



- Urușiol, componentul principal al uleiului alergic din edera toxică (*Toxicodendron*)



- Juglonă, obținută din cojile verzi de nuci

35. Regulile IUPAC admit utilizarea numelor triviale pentru o serie de fenoli binecunoscuți. Aceștea sunt enumerați mai jos, de rând cu numele lor sistematice. Desenați formulele de structură pentru fiecare compus:

a) Vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehida) – un component al uleiului din boabe de vanilie cu o aromă plăcută caracteristică

b) Timol (2-isopropil-5-metilfenol) – component al uleiului de cimbru de câmp (*Thymus vulgaris*)

c) Carvacrol (5-isopropil-2-metilfenol) - component al uleiului de cimbru de câmp (*Thymus vulgaris*) și uleiului de maghiran (*Origanum majorana*)

d) Eugenol (4-alil-2-metoxifenol) - component al uleiului de cuișoare (*Eugenia caryophyllata*)

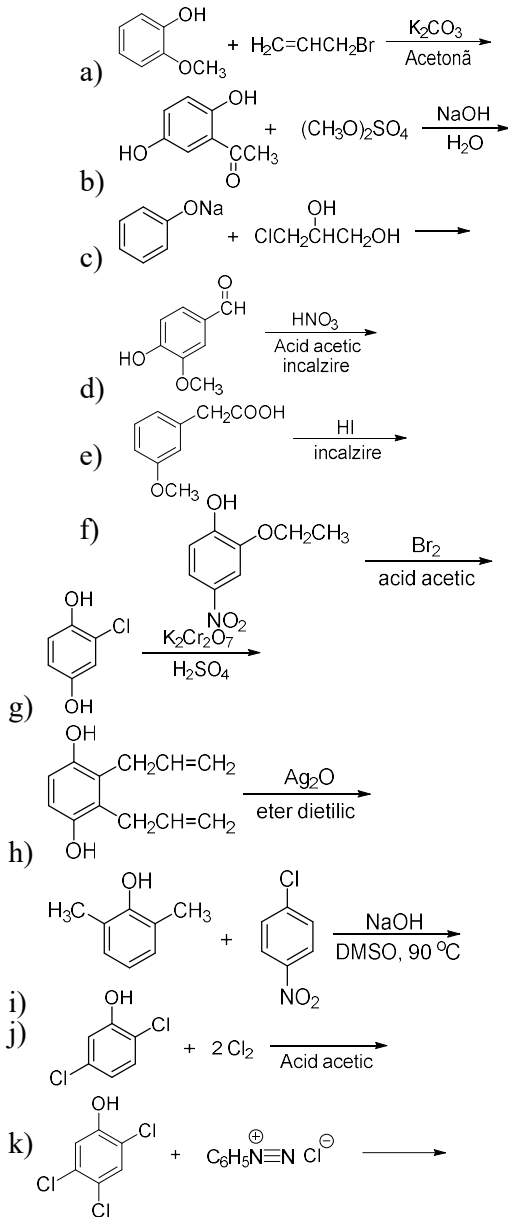
e) Acid galic (acid 3,4,5-trihidroxibenzoic) – obținut în rezultatul taninelor izolate din diferite plante

f) Alcoolul salicilic (alcool o-hidroxibenzilic) – obținut din scoarța de plop sau salcie

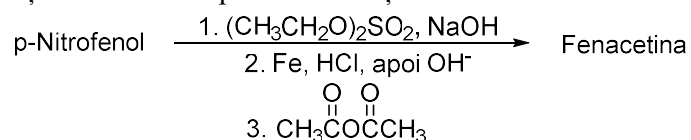
36. Care fenol din perechile enumerate este mai acid? Argumentați răspunsul.

- a) 2,4,6-Trimetilfenol sau 2,4,6-trinitrofenol  
 b) 2,6-Diclorofenol sau 3,5-diclorofenol  
 c) 3-Nitrofenol sau 4-nitrofenol  
 d) Fenol sau 4-cianofenol  
 e) 2,5-Dinitrofenol sau 2,6-dinitrofenol

37. Fiecare din reacțiile următoare decurge cu randamente bune, completați schemele cu structura produsilor predominant ai reacțiilor prezentate. !!!



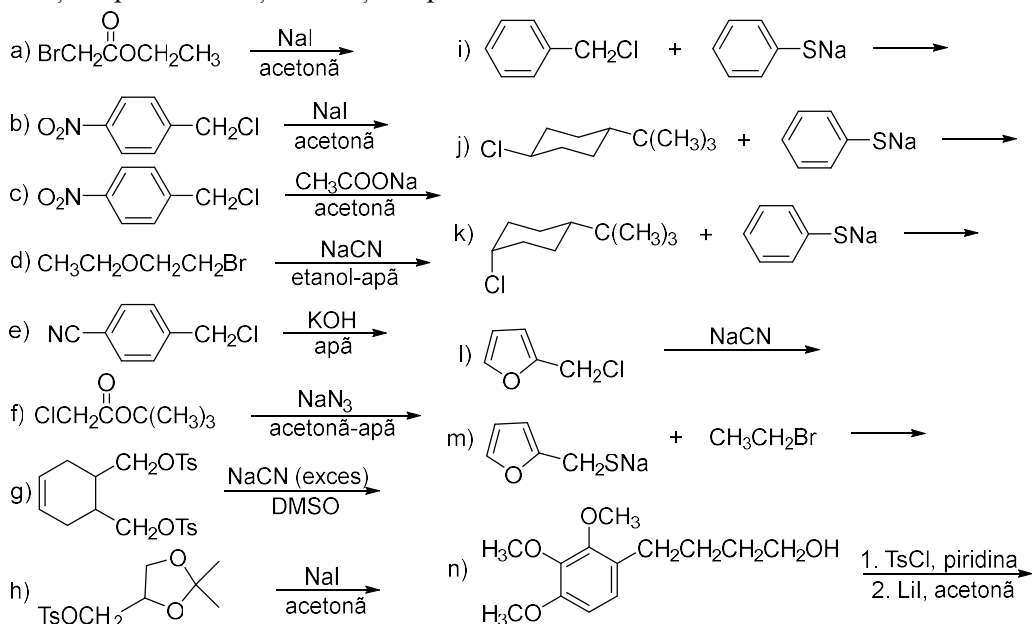
38. Scrieți ecuațiile reacției propuse, indicând coeficienții stoechiometrici: !!!
- Fenol + hidroxid de sodiu
  - Produsul reacției a) + bromură de etil
  - Produsul reacției a) + dimetilsulfat
  - Produsul reacției a) + butil p-toluensulfonat
  - Produsul reacției a) + anhidrida acetică
  - o*-Cresol + clorura de benzoil
  - m*-Cresol + oxid de etilenă
  - 2,6-Diclorofenol + brom
  - p*-Cresol + exces apă de brom
  - Eter isopropilic fenilic + exces bromură de hidrogen + încălzire
39. Sinteza substanței analgezice fenacetina este expusă în schema de mai jos. Reprezentați formulele de structură a produșilor fiecărei etape a schemei și a fenacetinei finale.



40. Identificați formulele de structură a compușilor A-C din schema sintetică de mai jos:
- Fenol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\xrightarrow{\text{încalzire}}$  compusul **A** (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>)
  - Compusul **A** + Br<sub>2</sub>  $\xrightarrow[2. \text{H}^+]{1. \text{OH}^-}$  Compusul **B** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>7</sub>S<sub>2</sub>)
  - Compusul **B** + H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow[\text{încalzire}]{\text{H}^+}$  Compusul **C** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO)
41. Reprezentați structura produsului principal de reacție care este format la reacția 1-bromopropanului cu următorii reagenți:
- Iodură de sodiu în acetonă
  - Acetat de sodiu în acid acetic
  - Etoxidul de sodiu în etanol
  - Cianura de sodiu în dimetilsulfoxid
  - Azida de sodiu în etanol apos
  - Hidrogenosulfura de sodiu în etanol
  - Metantiolatul de sodiu (CH<sub>3</sub>-SNa) în etanol
42. Reprezentați structura produsului principal de reacție care este format la reacția 2-bromopropanului cu următorii reagenți:
- Iodură de sodiu în acetonă
  - Acetat de sodiu în acid acetic
  - Etoxidul de sodiu în etanol
  - Cianura de sodiu în dimetilsulfoxid
  - Azida de sodiu în etanol apos
  - Hidrogenosulfura de sodiu în etanol
  - Metantiolatul de sodiu (CH<sub>3</sub>-SNa) în etanol.

La interacțiunea 2-bromo-2-metilpropanului cu fiecare din reagenții susmenționați se formează unul și același produs. Numiți acest produs.

43. Fiecare din reacțiile următoare decurge cu randamente bune, completați schemele cu structura produsilor predominanți ai reacțiilor prezentate. !!!

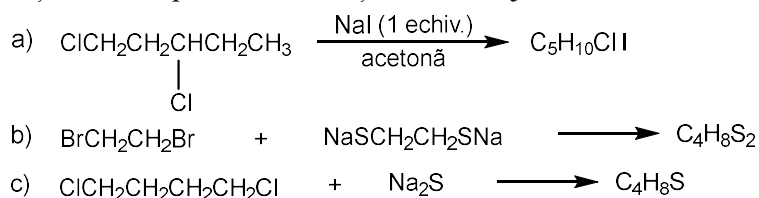


44. Aranjați toate clorurile izomere cu formula  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  în ordinea descrescătoare a vitezei de reacție cu azida de sodiu în acetona.

45. Indicați care dintre reacții va decurge cu o viteză mai mare: !!!

- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  sau  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  cu cianura de sodiu în dimetil sulfoxid
- 1-Cloro-2-metilbutan sau 1-cloropentan cu iodura de sodiu în acetona
- Clorura de n-hexil sau clorura de ciclohexil cu azida de sodiu în etanol apos
- Solvoliza bromurii de neopentil sau a bromurii de terț-butil în etanol
- Solvoliza 1-bromo-2-metilpropanului sau a 2-bromobutanului în acid formic apos
- Reacția 1-clorobutanului cu acetat de sodiu în acid acetic sau cu metoxid de sodiu în metanol
- Reacția 1-clorobutanului cu azida de sodiu sau cu sodium p-toluensulfonat în etanol apos.

46. Identificați structura produsului reacțiilor de mai jos:



47. Atribuiți mecanismele adecvate afirmațiilor de mai jos ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ,  $\text{S}_{\text{N}}2$ , E1, E2): !!!

- Halogenurile de metil reacționează cu etoxidul de sodiu în etanol numai conform acestui mecanism.
- Halogenurile primare care nu posedă impedimente sterice reacționează cu etoxidul de sodiu în etanol numai conform acestui mecanism.
- La tratarea bromurii de ciclohexil cu etoxid de sodiu în etanol produsul majoritar este format conform acestui mecanism.

- d) Produsul majoritar de substituție obținut la solvoliza bromurii de terț-butil în etanol decurge conform acestui mecanism.
  - e) În etanolul care conține etoxid de sodiu bromura de terț-butil reacționează preferențial conform acestui mecanism.
  - f) Aceste mecanisme de reacție reprezintă procese concertate.
  - g) Reacțiile care decurg conform acestor mecanisme sunt stereospecifice.
  - h) Aceste mecanisme de reacții includ ioni de carboniu.
  - i) Aceste mecanisme de reacții sunt cel mai probabil în acțiune atunci când produșii de reacție au un schelet carbonic regrupat.
  - j) Iodurile de alchil reacționează mai eficient decât bromurile de alchil în reacțiile care implică aceste mecanisme.
48. Propuneți o sinteză eficientă pentru fiecare din compușii de mai jos pornind de la compușii inițiali indicați și utilizând oricare reagent organic sau inorganic. !!!
- a) Fluorura de etil din alcool etilic
  - b) Cianura de ciclopentil din ciclopentan
  - c) Cianura de ciclopentil din ciclopentenă
  - d) Cianura de ciclopentil din ciclopentanol
  - e)  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  din alcool etilic
  - f) Iodura de izobutil din clorura de izobutil
  - g) Iodura de izobutil din clorura de terț-butil
  - h) Azidă de izopropil din isopropanol
  - i) Azidă de izopropil din propan-1-ol
  - j) Azidă de (S)-sec-butil din alcool (R)-sec-butilic
  - k) (S)-Butan-2-tiol din (R)-butan-2-ol

### 3. COMPUȘII ORGANICI CU AZOT. NITRODERIVAȚI ȘI AMINE

#### Nitroderivați. Structura și nomenclatura

În compușii organici pot fi incluși atomi de azot în diferite moduri, prin intermediul legăturilor simple și multiple:

**C-N:** **R-NH<sub>2</sub>** (amine), **R-NHOH** (hidroxilamine), **-NO<sub>2</sub>** (nitro-compuși), **R-NO**(nitrozo-compuși), **R-NHOH** (hidroxilamine), **R-NH-NH<sub>2</sub>** (hidrazide),

**R-N=N-R** (azo-compuși), **R-N=N=N** (azide), **[R-N≡N]<sup>+</sup>** (diazocompuși).

**C=N:** **R=NR** (imine)

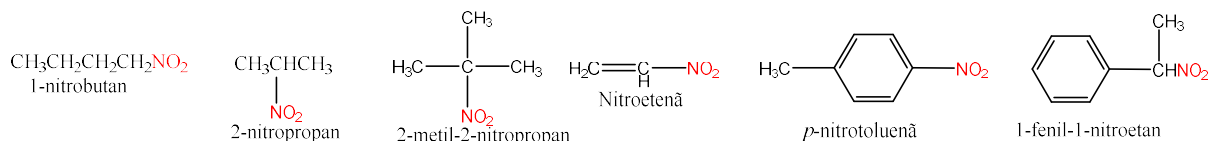
**C≡N:** **R-C≡N** (nitrili)

Fragmentele cu azot pot fi integrate atât în structuri aciclice, cât și ciclice.

Nitroderivații sunt derivați ai hidrocarburilor în care atomii de hidrogen sunt substituiți cu grupe nitro – NO<sub>2</sub>. În nitroderivați aromatici grupa nitro- este legată de un atom de carbon al nucleului benzenic sau a altui ciclu aromatic.

La fel ca alcoolii, nitroderivații se deosebesc în primari, secundari și terțiari, în dependență de tipul atomului de carbon la care este legată grupa nitro (primar, secundar sau terțiar).

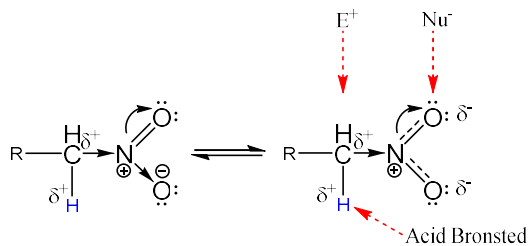
Conform regulilor nomenclurii sistematice IUPAC, grupa nitro- este tratată ca un substituent în catena de bază.



#### Proprietățile fizice și reactivitatea nitroderivaților

Compuși incolori, dar cu timpul capătă nuanță gălbuie datorită degajării lente a NO<sub>2</sub>. Punctul de fierbere mai înalt decât la alcoolii. Insolubili în apă. Miros de migdale. Unii reprezentanți (nitropropan) sunt toxici.

Azotul formează 4 legături, dintre care una este N→O donor-acceptor. Azotul este parțial polarizat pozitiv, iar atomii de oxigen – negativ. În consecință molecula nitroderivatului este polară. Deoarece grupa nitro- conține trei atomi cu electronegativitate sporită și o sarcină parțială pozitivă la atomul de azot, direct legat de atomul de carbon, grupa nitro- este una puternic electronoacceptoare, polarizând puternic legătura C-N:



Atomul de hidrogen legat de atomul de carbon adiacent grupei nitro- devine unul mobil, fiind capabil la deprotonare cu bază, anionul rezultat fiind stabilizat de acțiunea electronoacceptoare a grupei nitro-. Valorile pKa a nitroalcanilor pot varia între 8 - 10, depășind substanțial aciditatea Brønsted a alcoolilor.

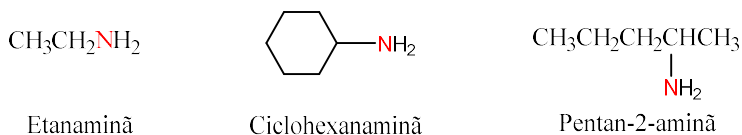
### Amine. Structura și nomenclatura

Aminele sunt derivați ai amoniacului, în care atomii de hidrogen sunt substituiți cu radicali alchil:

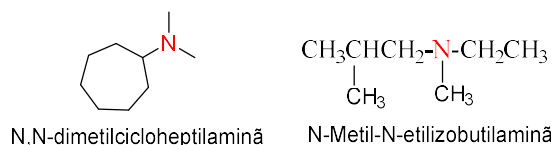
$\text{NH}_3$	Amoniac
$\text{R-NH}_2$	Amine primare
$\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$	Amine secundare
$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$	Amine terțiare

Atomul de azot în amine poate forma și patru legături cu atomi de carbon din contul perechii sale de electroni neparticipanți, rezultând în săruri cuaternare de amoniu. În compușii respectivi  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$  atomul de azot este cuaternizat și poartă sarcină pozitivă, balansată de un anion ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ).

Conform regulilor IUPAC, pentru numirea aminelor primare se folosește numele hidrocarburii din care derivă amina, urmat de locantul grupei amine și cuvântul „amină”. Numerotarea catenei începe de la carbonul mai apropiat de grupa amină.



- Numele aminelor secundare și terțiare se formează ca N-derivații alchilați ai aminelor primare cu catena cea mai lungă:



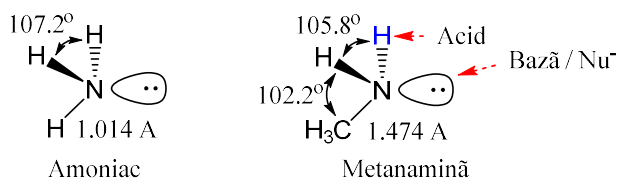
- În compușii care conțin și alte grupe funcționale heteroatomice, grupa amină este inferioară grupelor oxigenate și numerotarea catenei se face cu prioritate la grupele oxigenate. Grupele amine se identifică ca amino- substituenți:



### Proprietățile fizice și reactivitatea aminelor

Aminele inferioare sunt lichide (cu excepția metilaminei, dimetilaminei și etilaminei care sunt gaze). Aminele au miros specific pătrunzător, care amintește mirosul amoniacului. Punctul de fierbere a aminelor este mai jos decât a alcoolilor și nitroderivaților cu același număr de atomi de carbon.

Aminele sunt polare, au proprietăți nucleofile și de bază datorită perechii de electroni neparticipante de la azot. Cu baze puternice aminele primare și secundare pot fi deprotonate.

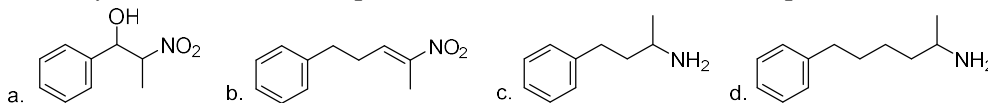


Momentul dipol la amine este mai mic ca la alcoolii dar cu toate acestea aminele sunt nucleofili mai puternici decât alcoolii:

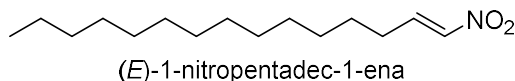
$\text{Nu}^- = 0$	$\text{Nu}^- >$	$\text{Nu}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$\mu = 0 \text{ D}$	$\mu = 1.2 \text{ D}$	$\mu = 1.7 \text{ D}$
p.f. $-42^\circ\text{C}$	p.f. $17^\circ\text{C}$	p.f. $78^\circ\text{C}$

*Nitroderivați și amine. Probleme pentru rezolvare independentă*

1. Propuneți o schemă de sinteză a derivaților cu azot prezentați, folosind în calitate de materie primă nitroetanul și o aldehida. Sinteza poate include una sau mai multe etape. !!!

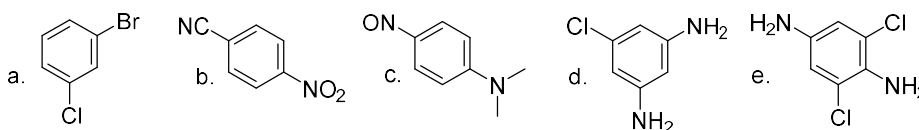


2. Termitele sunt insecte sociale și fiecare specie de termite are „ostașii” săi care protejază cuibul de invadatori. Termitele-ostași din specia *Proterhinotermes simplex* au o glandă specială din care împrășcă asupra invadatorilor o nitroalchenă toxică: (*E*)-1-nitropentadec-1-ena. !!!



Propuneți sinteza 1-nitropentadec-1-enei folosind în calitate de materie primă:

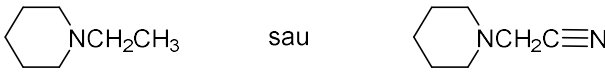

- Nitrometanul și aldehida cu catena saturată din 14 atomi de carbon – tetradecanalul.
  - Nitrometanul și alcoolul cu catena saturată din 13 atomi de carbon – tridecan-1-olul.
3. Propuneți o cale de transformare a nitrobenzenului în derivații aromatici prezentați, selectând condițiile de reacție *A-I* propuse: !!!

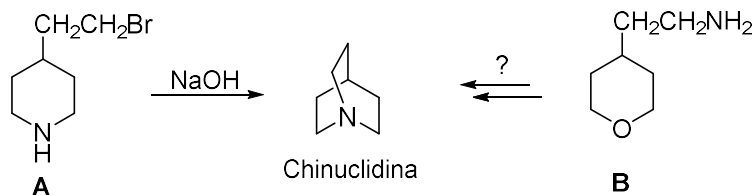


**Condiții de reacție.** *A:*  $\text{H}_2$ , Ni cat.; *B:* KBr, CuBr; *C:* KCN, CuCN; *D:*  $\text{HNO}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; *E:*  $\text{CH}_3\text{I}$ , bază (piridină); *F:*  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ; *G:* NaOH, 10 % apos; *H:*  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , bază (piridină); *I:*  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cat.

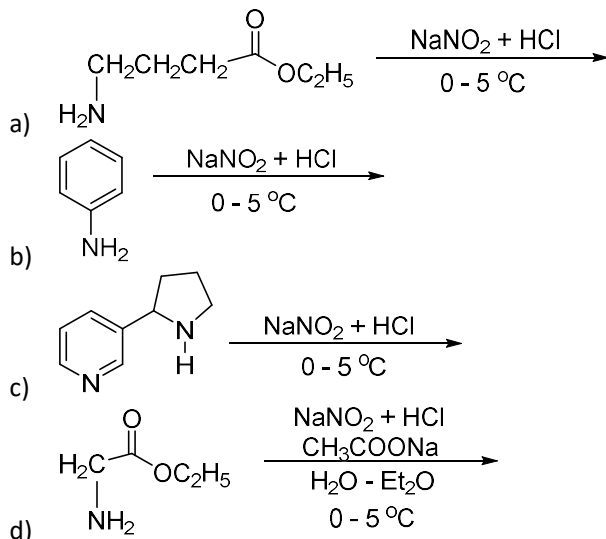
4. O serie de amine naturale cu activitate biologică, precum și preparate farmaceutice care conțin grupe funcționale amine sunt numite cu nume triviale. Prezentați formulele de structură și numele triviale la următoarele amine:

a) Acid 4-aminobutanoic – compus chimic implicat în procesele metabolice din creier;

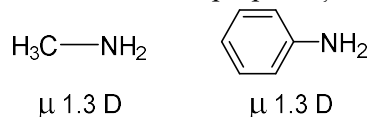
- b) 2-(3,4,5-Trimetoxifenil)etan-1-amina – compus cu proprietăți halucinogene izolat din plante;  
c) Butan-1,4-diamina – compus format în procesul de putrefacție a organismelor proteice;  
d) *Trans*-2-fenilciclopropan-1-amina – ingredient activ farmaceutic cu proprietăți antidepresante;  
e) N-Benzil-N-metilprop-2-in-1-amina - ingredient activ farmaceutic cu proprietăți hipotensive;  
f) 1-Fenilpropan-2-amina - ingredient activ farmaceutic cu proprietăți de stimulent al sistemului nervos central;  
g) N-metil-1-fenilpropan-2-amina – drog de abuz;  
h) 1-(*m*-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol - ingredient activ farmaceutic cu proprietăți de decongestionare nazală.
5. Selectați amina cu proprietăți bazice mai puternice din fiecare pereche de amine de mai jos:
- a)  $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$  sau  $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ;  
b)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  sau  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ;  
c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  sau  $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{NH}_2$ ;  
d)  sau  
e) 
6. Fiecare din următoarele dihalogenuri formează cu 1 echivalent de ftalimidă de potasiu (reacția Gabriel) o singură N-(haloalchil)ftalimidă. Scrieți ecuațiile reacțiilor respective și explicați selectivitatea procesului pentru fiecare substrat aparte:
- a)  $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$   
b)  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$   
c)  $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
7. Scrieți structura produsului format la interacțiunea benzilaminei cu reagenții următori: !!!
- a) HBr  
b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
c)  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
d)  $\text{CH}_3\text{COCl}$   
e)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$   
f) Acetona  
g) Acetona în prezență de cianoborohidruură de sodiu  
h) Oxid de etilenă  
i) 1,2-epoxipropan  
j) Exces de iodură de metil  
k) Nitrit de sodiu în soluție diluată de acid clorhidric
8. Amina biciclică chinuclidina este o bază puternică cu valoarea  $\text{pK}_a$  a acidului conjugat = 11. Fragmentul de chinuclidină intră în componența multor alcaloide naturale, dintre care cel mai cunoscut este chinina – un metabolit secundar izolat din scoarța arborelui „Quina” care este utilizat în calitate de medicament pentru tratarea malariei. Chinuclidina poate fi preparată din compusul **A** la tratare cu hidroxid de sodiu. Chinuclidina a fost de asemenea obținută și din compusul **B**. Scrieți ecuațiile reacțiilor de transformare a compusului **B** în chinuclidină. !!!



9. Identificați produșii de reacție:

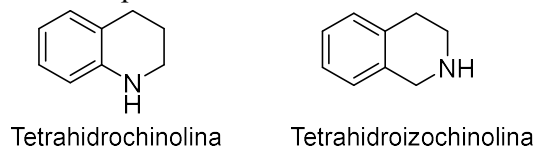


10. Metilamina și anilina au aceeași valoare absolută a momentului dipol. Cu toate acestea una din aceste amine are proprietăți bazice mai puternice.



Arătați care din ele este bază mai puternică și explicați de ce se observă acest fenomen.

11. La aminele de mai jos valorile  $\text{p}K_b$  diferă cu un factor de 40000. Care din aceste amine este o bază mai puternică?



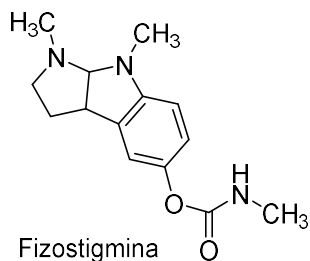
12. Fiecare din aminele de mai jos este o bază mai slabă decât anilina. Explicați acest fenomen, arătând deplasările densității electronice în structurile respective care conduc la scăderea bazicității.

- o*-Cianoanilina;
- p*-Cianoanilina;
- Acetanilida
- p*-Aminoacetofenona

13. Propuneți o sinteză a fiecărui compus pornind de la benzen și oricare reagenți organici sau anorganici. !!!

- m*-Bromofenol

- b. *m*-Bromiodobenzen
  - c. *m*-Fluoropropiofenona
  - d. *m*-Izopropilnitrobenzen
  - e. *o*-Izopropilanilina
  - f. *p*-Izopropilanilina
  - g. 4-Izopropil-1,3-benzendiamina
  - h. *p*-Cloroanilina
  - i. *m*-Aminoacetofenona
14. Prezentați structurile și numiți conform nomenclaturii IUPAC toți izomerii cu formula moleculară C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N care conțin inelul benzenic.
- a. Care din izomerii definiți este baza cea mai puternică?
  - b. Care din izomerii definiți formează N-nitrozoamine la tratarea cu nitrit de sodiu și acid clorhidric?
  - c. Care din izomerii definiți se nitrozează în nucleul aromatic?
15. Aranjați compușii din fiecare grupă în ordinea scăderii bazicității.
- a. Amoniac, anilina, N-metilanilina;
  - b. Acetanilida, anilina, N-metilanilina;
  - c. 2,4-Dicloroanilina, 2,4-dimetilanilina, 2,4-dinitroanilina;
  - d. 3,4-Dicloroanilina, 4-cloro-2-nitroanilina, 4-cloro-3-nitroanilina;
  - e. Dimetilamina, difenilamina, N-metilanilina;
  - f. *p*-Aminoacetofenona, *p*-anisidina, 1,4-benzendiamina.
16. Fisostigmina este un alcaloid obținut din o plantă West-Africană și este folosită la tratarea glaucomei. Tratarea fisostigminei cu iodură de metil conduce la formarea unei sări cuaternare de amoniu. Care este structura acestei sări?



17. Scrieți structura produșilor de reacție a anilinei cu următorii reagenți:
- a. Acid bromhidric;
  - b. Iodură de metil în exces;
  - c. Acetaldehidă;
  - d. Acetaldehidă, H<sub>2</sub>, Raney Ni;
  - e. Anhidridă acetică;
  - f. Clorură de benzoil;
  - g. Clorură de benzensulfonil;
  - h. Nitrit de sodiu, acid sulfuric apos, 0-5 °C;
  - i. Produsul reacției (h) la încălzire în mediu apos acid;
  - j. Produsul reacției (h) la tratare cu CuCl;
  - k. Produsul reacției (h) la tratare cu CuBr;

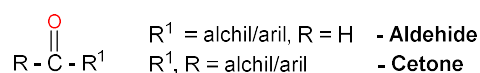
!!!

- l. Produsul reacției (h) la tratare cu CuCN;
  - m. Produsul reacției (h) la tratare cu acid hipofosforos;
  - n. Produsul reacției (h) la tratare cu KI;
  - o. Produsul reacției (h) la tratare cu HBF<sub>4</sub>, urmată de încălzire;
  - p. Produsul reacției (h) la tratare cu fenol;
  - q. Produsul reacției (h) la tratare cu N,N-dimetilanilină.
18. Scrieți structura produșilor de reacție a acetanilidei cu următorii reagenți:
- a. Acid azotic și acid sulfuric;
  - b. Trioxid de sulf și acid sulfuric;
  - c. Acid clorosulfonic;
  - d. Produsul reacției (c) la tratare cu dimetilamina;
  - e. Brom în acid acetic;
  - f. Clorură de terț-butil și AlCl<sub>3</sub>;
  - g. Clorură de acetyl și AlCl<sub>3</sub>;
  - h. Acid clorhidric 6M, reflux;
  - i. Hidroxid de sodiu apos, reflux.
19. Propuneți o sinteză a fiecărui compus pornind de la anilină și oricare reagenți organici sau anorganici.
- a. *p*-Nitroanilina
  - b. 2,4-Dinitroanilina
  - c. *p*-Aminoacetanilida
20. Fiecare din compușii menționați au fost obținuți din *p*-nitroanilină. Prezentați succesiunea de reacții care au asigurat această transformare. !!!
- a. *p*-Nitrobenzonitril;
  - b. 3,4,5-Tricloroanilina;
  - c. 1,3-Dibromo-5-nitrobenzen;
  - d. 3,5-Dibromoanilina;
  - e. *p*-Acetaminofenol.
21. Fiecare din compușii menționați au fost obținuți din *o*-anisidină (*o*-metoxianilină). Prezentați succesiunea de reacții care au asigurat această transformare.
- a. *o*-Bromoanizol;
  - b. *o*-Fluoroanizol;
  - c. 3-Fluoro-4-metoxiacetofenona;
  - d. 3-Fluoro-4-metoxibenzonitril;
  - e. 3-Fluoro-4-metoxifenol.

## 4. COMPUȘI CARBONILICI. ALDEHIDE ȘI CETONE

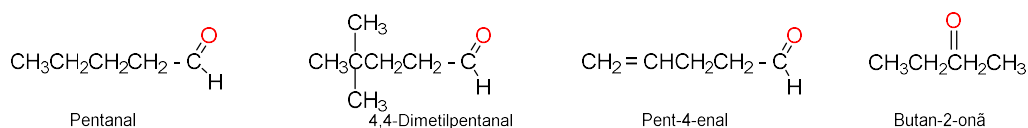
### Aldehide și cetone. Structura și nomenclatura

Structura generală a aldehydelor și cetonelor este prezentată de grupa carbonil. În aldehide aceasta este legată de un singur radical alchil sau aril, iar la cetone grupa carbonil este legată de doi radicali identici sau diferiți:

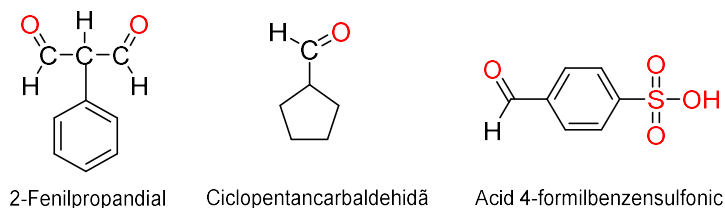


Nomenclatura se bazează pe catena cea mai lungă care include grupa carbonil:

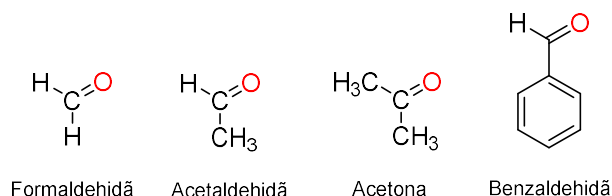
- Pentru formarea numelui, la numele radicalului respectiv se adaugă sufixul *-al* la aldehide și sufixul *-onă* la cetone:



- Dacă în moleculă sunt prezente două grupe carbonil, sufixele respective sunt *-dial* (aldehide) și *-dionă* (cetone).
- Dacă în structură există grupe funcționale superioare grupei carbonil, grupa aldehydă este abordată ca substituent numit *-formil*, sau *-carbaldehydă*.



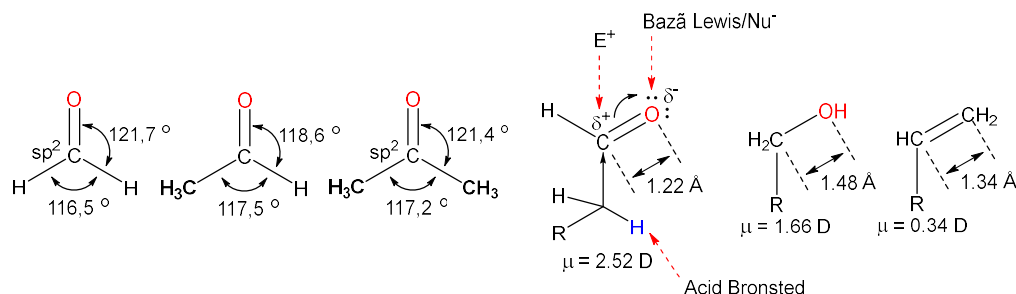
- Unele aldehide sau cetone se utilizează pe larg cu numele triviale:



### Proprietățile fizice și reactivitatea aldehydelor și cetonelor

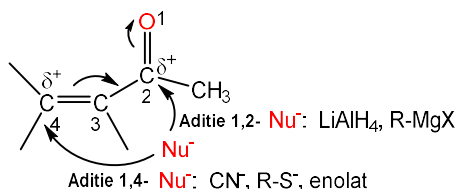
Aldehidele și cetonel inferioare ( $\text{C}_1 - \text{C}_7$ ) sunt lichide, cu excepția aldehydelor formice și acetice, care au puncte de fierbere  $-21^\circ\text{C}$  și respectiv  $20.2^\circ\text{C}$ . Legăturile de hidrogen intermoleculare sunt mai slabe ca în alcoolii respectivi, de aceea aldehidele și cetonel au puncte de fierbere mai joase.

Proprietățile chimice ale aldehydelor și cetonelor sunt dictate în măsură majoră de polarizarea avansată a legăturii  $\text{C}=\text{O}$  cu generarea unui centru electrofil puternic la atomul de carbon carbonilic, care interacționează eficient cu nucleofili de diferit gen în procese de adiție nucleofilă.



Atomul de carbon  $\alpha$ - față de grupa carbonil este polarizat pozitiv în măsură mai mică, dar suficient ca hidrogenii acesuia să fie deprotonați cu baze puternice, conducând la anioni de enolați ce sunt pe larg utilizați în calitate de C-nucleofili. Valorile pKa a aldehydelor și cetonelor au valori de ordinul 20.

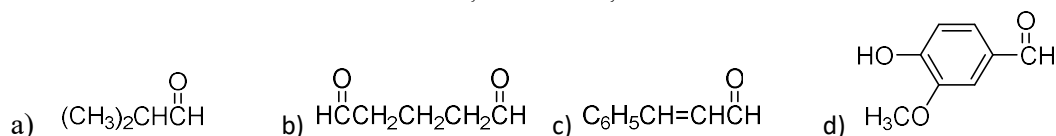
O reactivitate deosebită au compușii carbonilici  $\alpha,\beta$ -nesaturați. Conjugarea legăturii duble cu grupa carbonil conduce la transferul centrului electofil de la atomul de carbon carbonilic la atomul  $\beta$ - al legăturii duble. Astfel aditia nucleofililor poate avea loc atât în mod obișnuit (aditie 1,2), cât și în mod conjugat (aditie 1,4):



Selectivitatea aditiei nucleofile la compușii carbonilici  $\alpha,\beta$ -nesaturați depinde preponderent de natura nucleofilului: nucleofilii duri dau 1,2-aditie, iar nucleofilii moi formează selectiv produși de 1,4-aditie.

### Aldehide și cetone. Probleme pentru rezolvare independentă

1. Mai jos sunt prezentate formulele de structură a unor aldehide binecunoscute. Numiți fiecare din acestea conform nomenclurii IUPAC și identificați numele lor triviale:



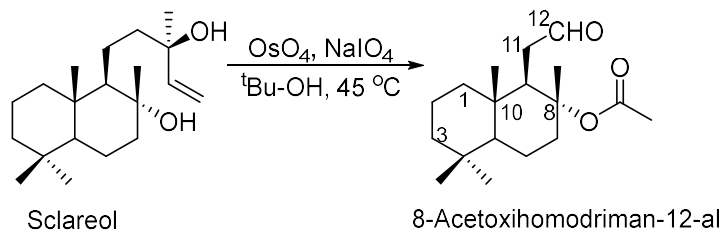
2. Prezentați formulele de structură și numiți conform nomenclurii IUPAC toate aldehidele și cetonile izomerice cu formula moleculară  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . !!!

- a) Care din izomerii numiți conduc la alcooli chirali în reacția cu borohidruș de sodiu?
- b) Care din izomerii numiți conduc la alcooli chirali în reacția cu iodura de metilmagneziu?

3. Prezentați formulele de structură a aldehydelor și cetonelor de mai jos. Ținând cont că fiecare din acestea au și nume triviale, identificați cel puțin câte un nume trivial pentru fiecare compus.

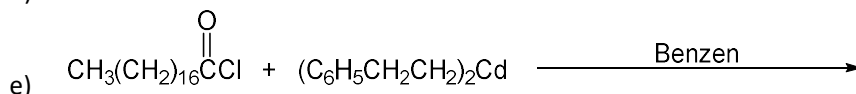
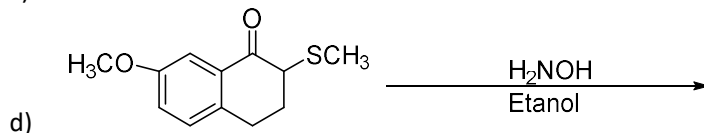
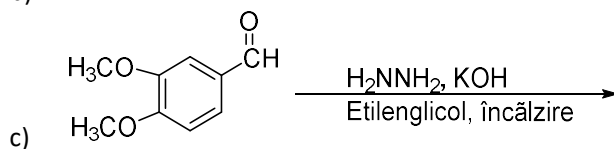
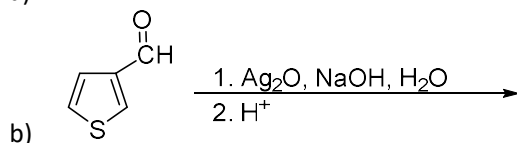
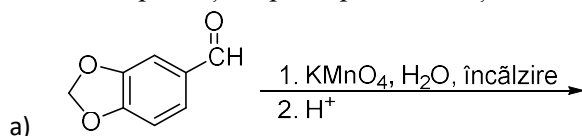
- a) 2,2,2-Tricloroetanal
- b) 2,2-Dimetilpropanal

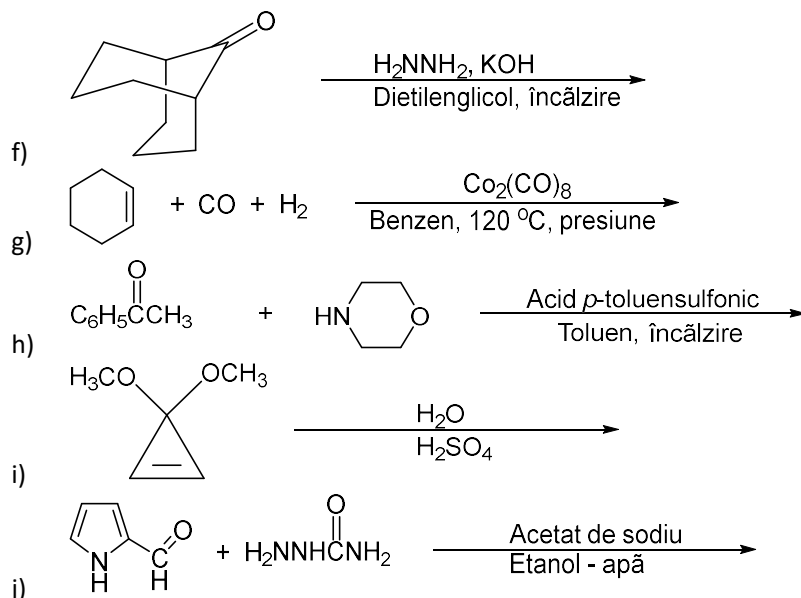
- c) Prop-2-enal  
d) (2E)-But-2-enal  
e) (2E)-3,7-Dimetilocta-2,6-dienal  
f) 3,3-Dimetilbutan-2-ona  
g) 1,2-Difeniletanona  
h) 4-Hidroxi-4-metilpentan-2-ona  
i) 4-Metilpent-3-en-2-ona  
j) 2-Metil-5-(prop-1-en-2-il)ciclohex-2-en-1-ona  
k) Butan-2,3-diona  
l) 5,5-Dimetilciclohexan-1,3-diona  
m) 1,3-Difenilbut-2-en-1-ona
4. Nonanalul este o aldehidă cu proprietăți de atractant față de țânțarii din specia *Culex*, care sunt purtători ai unor infecții ce afectează animalele și oamenii. Propuneți o sinteză a nonanalului din următorii compuși:
- a) Nonanol  
b) Acid nonanoic (trei metode)  
c) Acid oleic
5. Octan-2-ona este un compus utilizat în industria parfumerică. Propuneți o sinteză a octan-2-unei din următorii compuși și alți reagenți organici sau anorganici necesari:
- a) Octan-2-ol; b) Heptan-1-ol; c) Oct-1-enă; d) 2-Metilnon-1-enă; e) Pentanal; f) Hexanol.
6. Sclareolul este un diol natural izolat industrial din plantele de salvie (*Salvia Sclarea*). Acest diol servește ca materie primă pentru sinteza unor substanțe cu miros de ambră care sunt utilizați în calitate de fixatori ai aromei în parfumurile de lux. Una din metodele sintetice utilizate în aceste procese include oxidarea sclareolului cu tetraoxid de osmiu în prezență de un exces de periodat de potasiu, iar ca solvent se utilizează *tert*-butanolul. În rezultat se obține acetoxialdehida 8-acetoxihomodriman-12-al. Explicați cum are loc formarea acestei acetoxialdehide, dacă se cunoaște că în vasul reacțional are loc o succesiune de transformări, inclusiv reacții de deshidratare, dihidroxilare, formare a unui hemiacetal, scindare a diolilor vicinali. Prezentați succesiunea corectă ale acestor reacții care explică formarea 8-acetoxi-homodriman-12-alului din sclareol. !!!



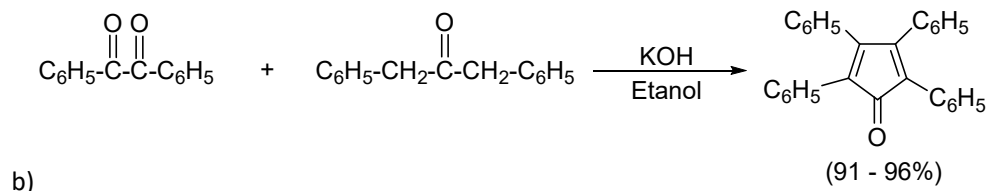
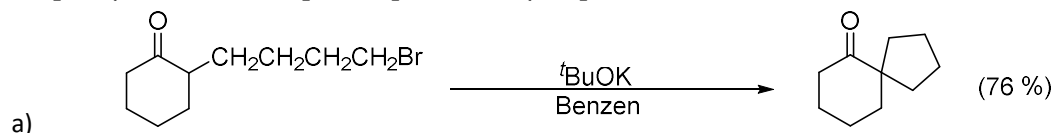
7. Formarea acetalilor compușilor carbonilici cu alcoolii vicinali este o metodă des utilizată de protecție a grupei carbonil în aldehide sau cetone. Reacția de regulă este realizată la temperatura camerei în benzen în prezența unui acid sulfonic. Scrieți structurile acetalilor formați din:
- a) Ciclohexanonă și etilenglicol;  
b) Aldehidă benzoică și propan-1,3-diol;  
c) Izobutil metil cetonă și etilenglicol;

- d) Izobutil metil cetonă și 2,2-dimetilpropan-1,3-diol.
8. Scrieți structura produșilor de reacție dintre propanal și următorii reagenți:
- $\text{LiAlH}_4$ ;
  - $\text{NaBH}_4$ ;
  - $\text{H}_2$  (cat. Ni);
  - Iodură de metilmagneziu, urmată de soluție apoasă a unui acid anorganic;
  - Acetilură de sodiu, urmată de soluție apoasă a unui acid anorganic;
  - Fenilitiu, urmat de soluție apoasă a unui acid anorganic;
  - Metanol care conține acid clorhidric anhidru;
  - Etilenglicol, acid para-toluensulfonic în benzen;
  - Anilină;
  - Dimetilamină, acid para-toluensulfonic în benzen;
  - Hidroxilamină;
  - Hidrazină;
  - Produsul reacției l) la încălzire cu NaOH în trietilenglicol;
  - p-Nitrofenilhidrazină;
  - Semicarbazidă;
  - Cianură de sodiu în prezența acidului sulfuric;
  - Oxid de argint;
  - Acid cromic;
  - Permanganat de potasiu.
9. Repetați problema 8, utilizând ciclopentanona în calitate de substrat.
10. Fiecare din reacțiile prezentate mai jos decurg cu un randament bun. Completați schemele cu structurile produșilor principali de reacție:

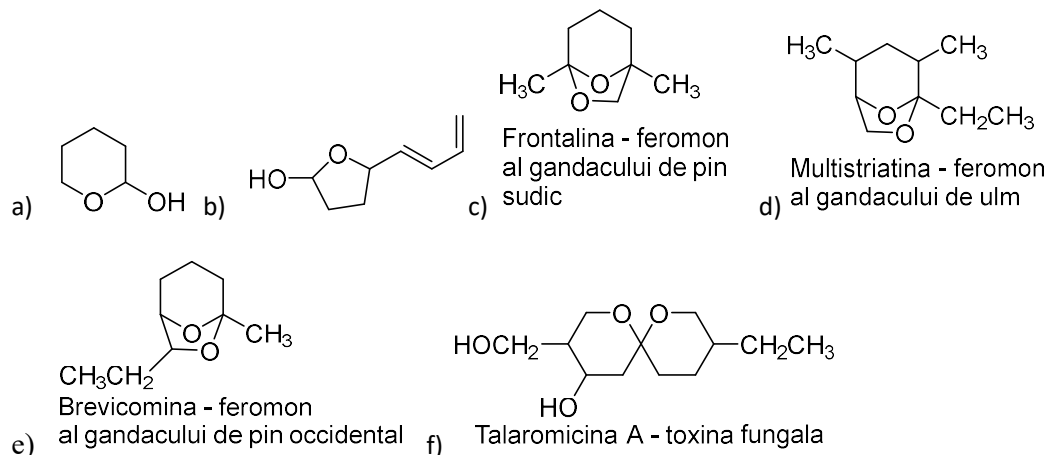




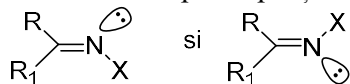
11. Propuneți un mecanism posibil pentru reacțiile prezentate: !!!



12. Compușii care conțin atât grupa carbonil, cât și grupe alcool sunt de regulă mai stabili în formă de hemiacetali sau acetali ciclici decât în forma compușilor hidroxi-carbonilici cu catenă deschisă. Astfel de exemple sunt prezentate mai jos. Deduceți pentru fiecare din ele structura formelor hidroxi-carbonilice cu catena deschisă. !!!



13. Compușii care conțin o legătură dublă C=N manifestă izomerie geometrică similar cu olefinele. În structurile acestora configurația este specificată folosind descriptorii E-Z considerând perechea de electroni neparticipanți ai azotului ca un substituent cu prioritate minoră:

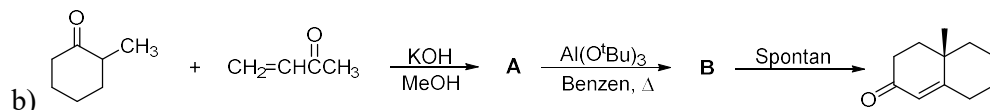
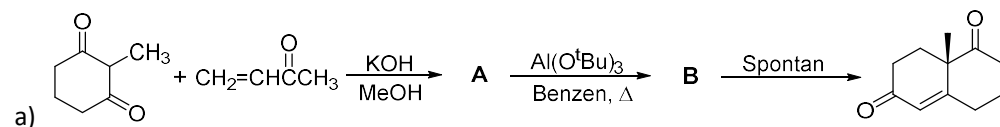


Prezentați structurile următorilor compuși, ținând cont de configurația specificată:

- (Z)-CH<sub>3</sub>CH=NCH<sub>3</sub>
  - (E)-Oxima acetaldehidei
  - (Z)-Hidrazona butan-2-unei
  - (E)-Semicarbazona acetofenonei
14. Propuneți o sinteză a benzofenonei din următorii compuși inițiali și oricare reagenți anorganici: !!!
- Clorură de benzoil și benzen
  - Clorură de benzoil și bromobenzen
  - Alcool benzilic și bromobenzen
  - Bromodifenilmetan (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHBr
  - Dimetoxidifenilmetan (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
  - 1,1,2,2-Tetrafeniletină (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>
15. Spuneți câți atomi de hidrogen sunt disponibili pentru deprotonare în pozițiile α- la compușii carbonilici de mai jos.
- 3,3-Dimetilbutan-2-ona
  - 2,2-Dimetilpropanal
  - Benzil metil cetona
  - Ciclohexanona
16. Clorurarea butan-2-unei în condiții acide conduce la formarea a doi izomeri cu formula moleculară C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ClO în cantități aproape egale. Arătați structura ambilor compuși, precum și structura formelor enolice care conduc la formarea lor.
17. Prezentați formulele de structură
- La două forme enolice mai stabile a 3-oxobutanalului
  - La două forme enolice mai stabile a hexan-2,4-dionei
  - La două forme enolice mai stabile a 1-fenilbutan-1,3-dionei
18. Scrieți structurile ionilor de enolat derivați din compușii 1,3-dicarbonilici propuși, inclusiv structurile formelor de rezonanță.
- 2-Metilciclopentan-1,3-diona
  - 1-Fenilbutan-1,3-diona
  - 2-Formilciclohexanona
19. Prezentați structurile produșilor reacției de adiție aldol a
- Pentanalului
  - 2-Metilbutanalului
  - 3-Metilbutanalului
20. Realizarea reacției aldol la încălzire conduce la deshidratarea produșilor de reacție și formarea compușilor carbonilici α,β-nesaturați. Această transformare se numește condensare aldol. Prezentați structurile produșilor de condensare aldol a

- a) Pentanalului  
b) 2-Metilbutanalului  
c) 3-Metilbutanalului
21. Prezentați structurile produșilor reacției de adiție mixte aldol dintre aldehida benzoică și  
a) Acetofenonă  
b) *tert*-Butil metil cetonă  
c) Ciclohexanonă

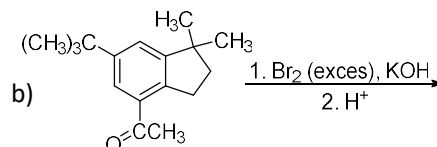
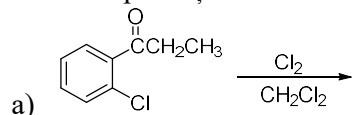
22. O metodă eficientă de asamblare a fragmentului biciclic al decalinei în cadrul sintezelor antibioticelor și steroidelor este bazată pe o succesiune de reacții care include o adiție Michael a 2-metilciclohexan-1,3-dionei la metilvinilcetonă, urmată de o condensare aldolică intramoleculară. Această metodă se numește anularea Robinson, după numele chimistului englez Sir Robert Robinson care a elaborat-o. Completați schema de mai jos cu intermediarii acestei succesiuni de transformări **A** și **B**. Care este rolul bazei (KOH și  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ) în aceste transformări? !!!

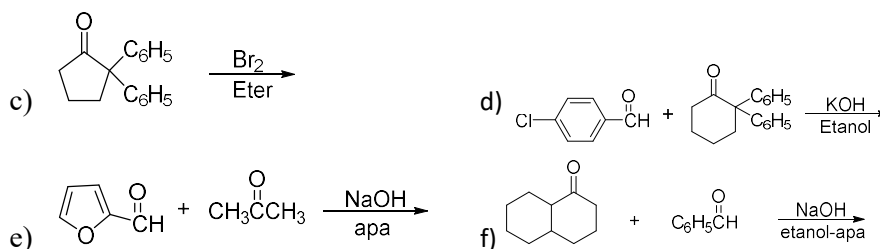


23. Prezentați formulele de structură a tuturor aldehydelor și cetonelor izomere cu formula moleculară  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ . !!!
- a) Există stereozomeri între acești compuși?  
b) Există compuși chirali între acești compuși?  
c) Care din acești compuși sunt compuși carbonilici  $\alpha,\beta$ -nesaturați?  
d) Care din acești compuși pot fi preparați prin o condensare aldol simplă (nu mixtă)?  
e) Care din acești compuși are 4 atomi de hidrogen echivalenți în poziție  $\alpha$ - față de grupa carbonil?

24. Prezentați structura produșilor de reacție a 3-fenilpropanalului cu reagenții de mai jos:
- a)  $\text{Cl}_2$  în acid acetic  
b) NaOH în etanol,  $10^\circ\text{C}$   
c) NaOH în etanol,  $70^\circ\text{C}$   
d) Produsul reacției c) cu  $\text{NaBH}_4$  în etanol  
e) Produsul reacției c) cu cianura de sodiu în etanol acidulat

25. Fiecare din reacțiile prezentate mai jos decurg cu randamente bune. Completați schemele cu structura produșilor:



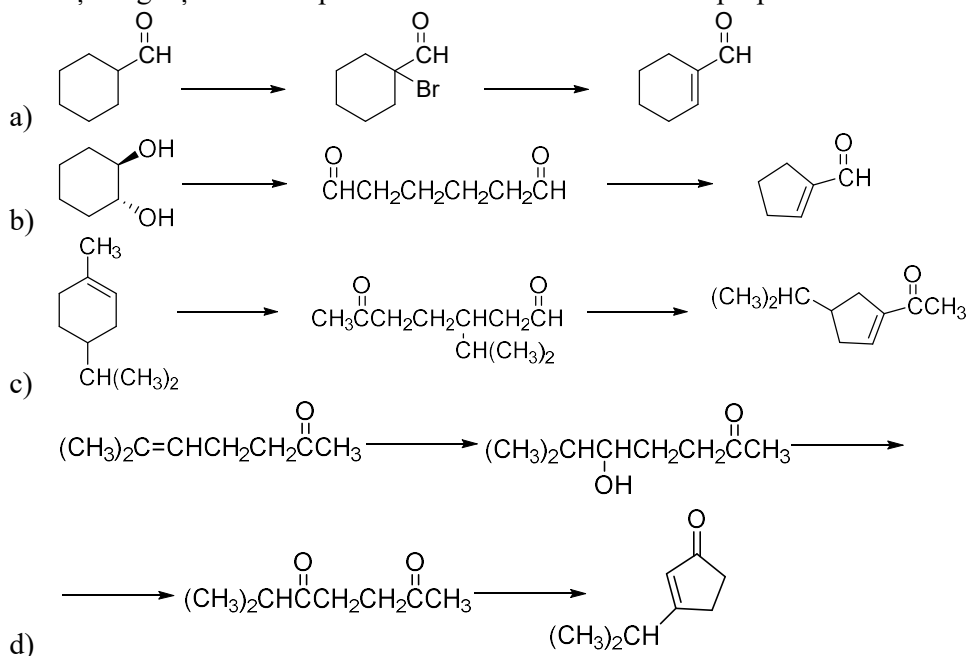


26. Arătați o cale de obținere a compușilor următori din pentan-3-onă. În majoritatea cazurilor sunt necesare mai multe etape.

- 2-Bromopentan-3-onă
- Pent-1-en-3-onă
- Pent-1-en-3-ol
- Hexan-3-onă
- 2-metilpentan-3-onă
- 2-metil-1-fenilpent-1-en-3-onă

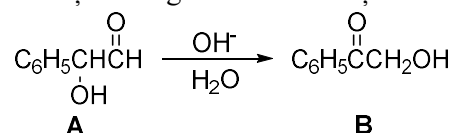
27. Arătați reagenții necesari pentru realizarea transformărilor propuse

!!!

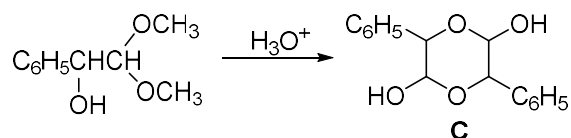


28. O perioadă îndelungată de timp încercările de a obține compusul **A** au fost nereușite din cauza izomerizării acestuia în compusul **B**. Această reacție de izomerizare este catalizată de urme de bază și decurge conform reacției:

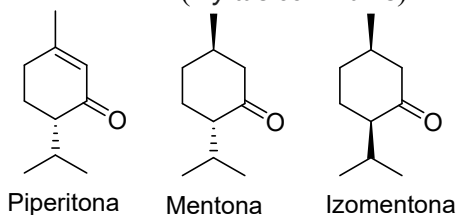
!!!



- Propuneți un mecanism pentru această reacție de izomerizare.
- Altă tentativă de a obține compusul **A** la hidroliza dimetilacetalului respectiv a condus exclusiv la formarea derivatului dioxanului **C**. Explicați cum se formează compusul **C**.

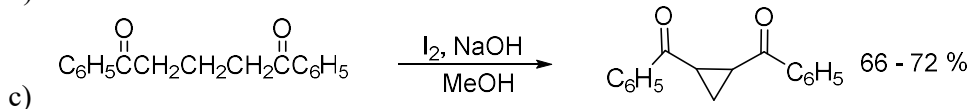
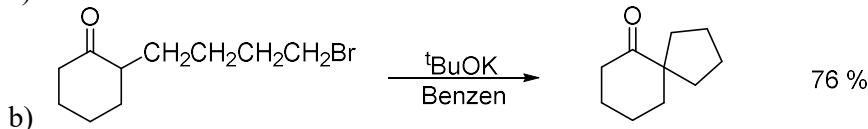
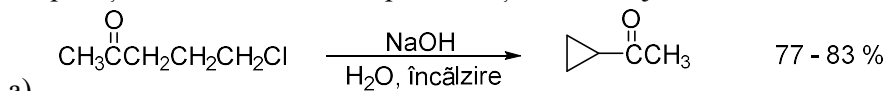


29. Piperitona, mentona și izomentona sunt cetone cu un schelet carbonic compus din două fragmente de izopren. Aceste cetone au un miros plăcut se conțin în uleiurile aromate produse din diferite plante: piperitona – în uleiul de eucalipt (*Eucalyptus dives*), mentona – în uleiul de mentă (*Mentha piperita*), izomentona – în uleiul de mirt (*Myrtus communis*).

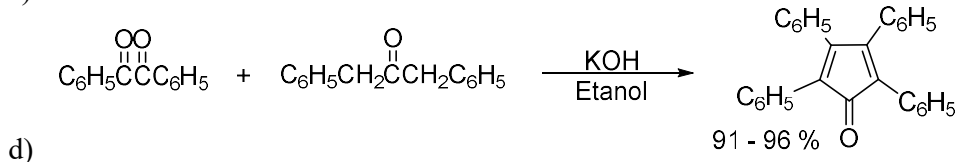
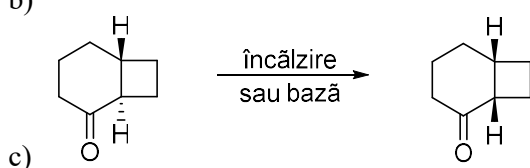
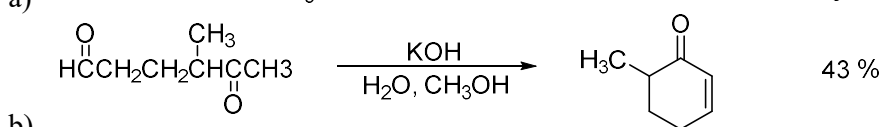
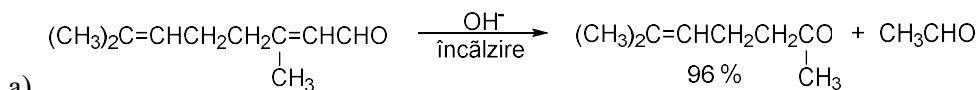


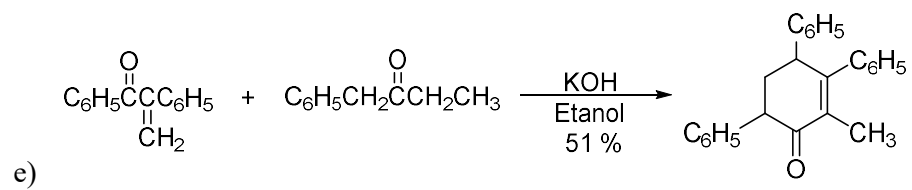
Sugerați explicații rezonabile pentru următoarele observații:

- Piperitona optic activă se transformă în piperitonă racemică la tratarea cu soluție de etoxid de sodiu în etanol.
  - Mentona se transformă în amestec de mentonă și izomentonă la tratare cu soluție de 90 % de acid sulfuric.
30. Propuneți un mecanism care explică reacțiile de mai jos.



31. Propuneți un mecanism rezonabil pentru reacțiile de mai jos. !!!

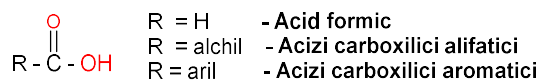




## 5. ACIZI CARBOXILICI

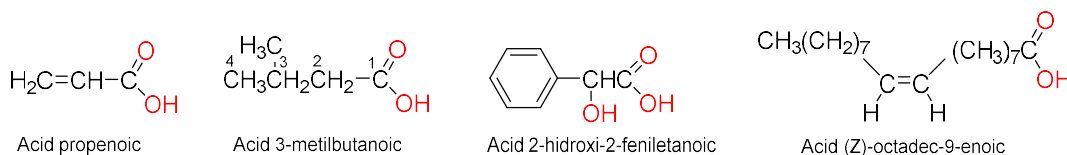
### Acizi carboxilici. Structura și nomenclatura

Structura generală a acizilor carboxilici include grupa carboxil, legată de un radical alchil sau aril. Acidul formic are grupa carboxil legată de un atom de hidrogen.

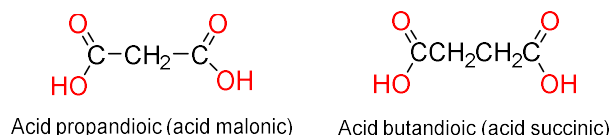


Nomenclatura acizilor carboxilici se bazează pe catena cea mai lungă care include grupa carboxil:

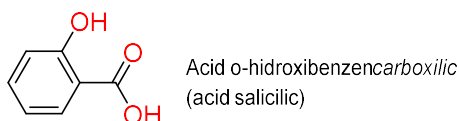
- Pentru formarea numelui sistematic conform IUPAC se folosește cuvântul ”acid”, după care se identifică hidrocarbura care corespunde catenei cele mai lungi ce include grupa carboxil, însoțită de substituienții și locanții respectivi și urmată de sufixul *-oic*. Numerotarea catenei se începe de la grupa carboxil.



- Dacă în moleculă sunt prezente două grupe carboxil, la numele hidrocarburi care corespunde catenei dintre ambele grupe carboxil se adaugă sufixul *-dioic*.



- În cazuri mai complexe numele începe cu cuvântul „acid”, urmat de identificarea hidrocarburi (cu substituienți și locanții respectivi), urmată de sufixul *-carboxilic*:

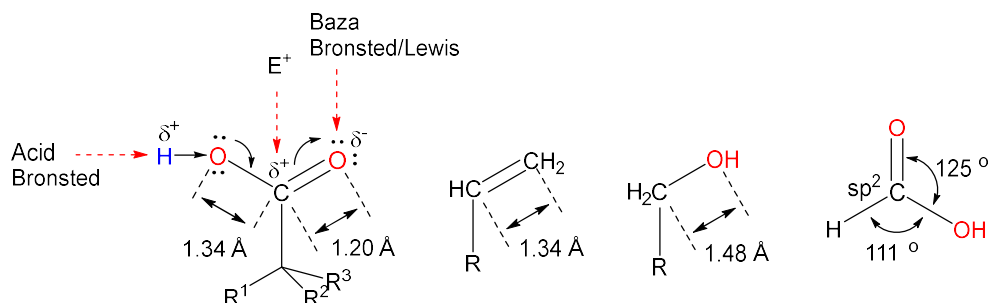


### Proprietățile fizice și reactivitatea acizilor carboxilici

Acizii monocarboxilici inferiori sunt substanțe lichide cu miros înțepător, uneori neplăcut. Solubilitatea în apă scade odată cu mărirea catenei, acidul formic și acetic fiind miscibili în orice proporție cu apa. Datorită asocierii puternice între grupele carboxil, asigurate de legăturile de hidrogen, acizii carboxilici au puncte de fierbere mai înalte decât alcoolii corespunzători.

Structura grupei carboxil determină proprietățile chimice a acizilor carboxilici. Aciditatea Bronsted a acizilor carboxilici este cauzată de polarizarea legăturii C=O spre oxigen și diminuarea parțială a centrului electrofilic centrat pe atomul de carbon carboxilic de către al doilea atom de oxigenul adiacent prin un efect de conjugare a perechii de electroni neparticipante. În rezultat legătura H-O devine puternic polarizată la oxigen și deprotonarea este cu mult ușurată. Anionul de carboxilat rezultat are sarcina negativă delocalizată între ambii atomi de oxigen, fiind astfel stabilizat în măsură

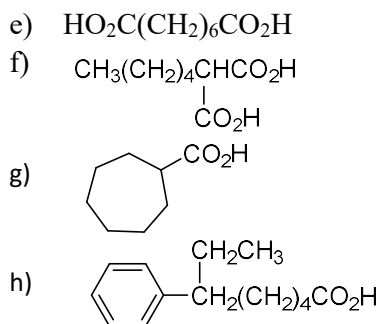
avansată, ceea ce contribuie la fel în mod favorabil procesului de deprotonare. Acizii carboxilici demonstrează valori ale pKa de ordinul 0.5 – 5, în dependență de lungimea catenei și caracterul substituției în catenă. Pe măsura creșterii catenei aciditatea scade, iar prezența substituenților electronoacceptori în catenă conduce la creșterea acidității.



Atomul de oxigen carbonilic manifestă proprietăți de bază Bronsted, fiind ușor protonat de către acizii minerali, cu aciditate mai sporită. În rezultatul protonării se formează un cation de carboxonium, în care se mărește substanțial caracterul electrofil al atomului de carbon și are loc o interacțiune eficientă cu diferiți nucleofili. În stare neprotonată, atomul de carbon carboxilic are caracter electrofil mai puțin pronunțat, iar majoritatea nucleofililor în reacțiile cu acizii carboxilici liberi interacționează inițial în calitate de baze, generând anioni de carboxilat.

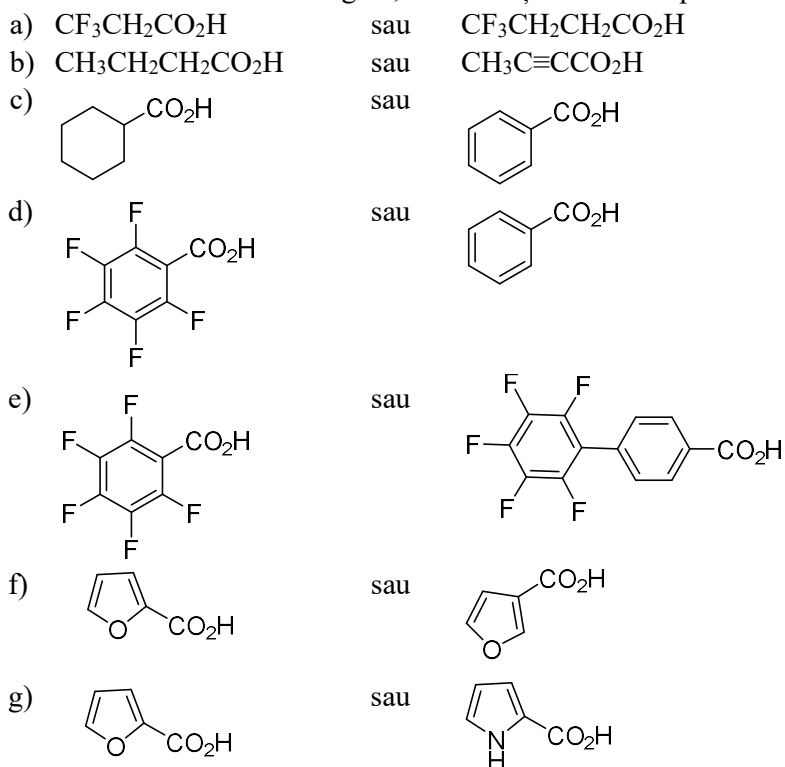
#### Acizi carboxilici. Probleme pentru rezolvare independentă

- Mai mulți acizi carboxilici sunt cunoscuți cu numele lor triviale decât cele sistematice. Unii din aceștia sunt prezentați mai jos. Reprezentați formulele de structură pentru fiecare compus.
  - Acidul lactic (acid 2-hidroxi-propanoic) este prezent în laptele acru iar în organismul uman este un metabolit ce se formează în țesutul muscular în urma exercițiului fizic.
  - Acidul mandelic (acid 2-hidroxi-2-feniletanoic) se formează în prune, pere și alte fructe.
  - Acidul miristic (acid tetradecanoic) poate fi obținut din o serie de grăsimi.
  - Acidul undecilenic (acid undec-10-enoic) este folosit în combinație cu sarea sa de zinc pentru a combate infecțiile fungale umane (*tinea pedis*).
  - Acidul mevalonic (acid 3,5-dihidroxi-3-metilpentanoic) este un produs intermediar în biosinteza steroidelor și terpenoidelor – familii importante de compuși naturali.
  - Acidul tiglic (acid (2E)-2-metilbut-2-enoic) este un constituent a diferitor uleiuri naturale.
  - Acidul malic (acid 2-hidroxi-butandioic) este component al merelor și altor fructe.
  - Acidul citric (acid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxilic) este component al fructelor citrice.
  - Ibuprofenul (acid 2-(p-izobutilfenil)propanoic) este un preparat farmaceutic antiinflamatoriu.
  - Acidul salicilic (acid 2-hidroxi-benzoic) este un compus prezent în scoarța arborelui de salcie.
- Numiți fiecare din compușii prezentați mai jos conform nomenclaturii IUPAC:
  - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$
  - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{K}$
  - $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$
  - $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

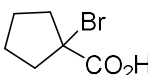
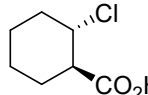
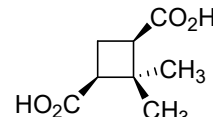
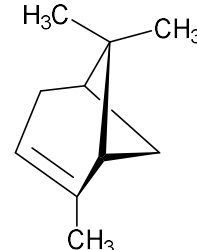


3. Aranjați compușii din fiecare grupă de mai jos în ordinea scăderii acidității.
- Acid acetic, etan, etanol;
  - Benzen, acid benzoic, alcool benzilic;
  - Propandial, 1,3-propandiol, acid propandioic, acid propanoic;
  - Acid acetic, etanol, acid trifluoracetic, 2,2,2-trifluoroetanol, acid trifluorometansulfonic ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ );
  - Acid ciclopentancarboxilic, 2,4-pentandionă, ciclopentanonă, ciclopentenă.

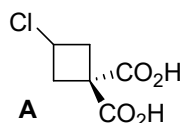
4. Aciditatea acizilor carboxilici este mai mare în măsura în care substituenții grupei carboxil sunt capabili să stabilizeze anionul de carboxilat prin diminuarea densității electronice. !!!  
Conducându-vă de această regulă, identificați acidul mai puternic în exemplele prezentate.



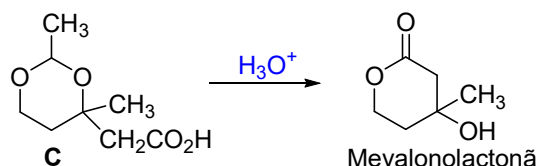
5. Propuneți o metodă de sinteză a acidului butanoic din următorii compuși:
- |                |                         |
|----------------|-------------------------|
| a) Butan-1-ol  | e) Propan-2-ol          |
| b) Butanal     | f) Oct-4-enă            |
| c) But-1-enă   | g) Acetaldehidă         |
| d) Propan-1-ol | h) Acid etilpropandioic |

6. Indicați produsul de reacție a acidului pentanoic cu următorii reactivi:
- Hidroxid de sodiu
  - Hidrogenocarbonat de sodiu
  - Clorură de tionil
  - Tribromură de fosfor
  - Alcool benzilic, acid sulfuric (catalitic)
  - Clor, tribromură de fosfor (catalitic)
  - Brom, triclorură de fosfor (catalitic)
  - Produsul la g) tratat cu iodura de sodiu în acetonă
  - Produsul la g) tratat cu amoniac apos
  - Hidrua de litiu aliminiu, urmată de hidroliză
  - Bromură de fenilmagneziu
7. Arătați cum poate fi transformat acidul butanoic în compușii următori:
- Butan-1-ol
  - Clorură de butanoil
  - Butanal
  - 1-Clorobutan
  - 1-Fenilbutan-2-onă
  - Octan-4-onă
  - Acid 4-bromobutanoic
  - Acid (2*E*)-but-2-enoic
8. Propuneți o succesiune de transformări pentru a obține compușii următori din acid acetic: !!!
- $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
  - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
  - $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
  - $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
  - $\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$
  - $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
  - $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}^+-\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
  - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
9. Propuneți o succesiune de transformări pentru a obține compușii următori din substanțele inițiale indicate: !!!
- Acid 2-metilpropanoic din alcool terț-butilic
  - Acid 3-metilbutanoic din alcool terț-butilic
  - $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$  din  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$
  - 3-Fenilbutan-1-ol din 3-fenilbutanonitril
  - Acid 2,4-dimetilbenzoic din *m*-xilen
  - Acid 4-cloro-3-nitrobenzoic din *p*-clorotoluenă
  - (*Z*)- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$  din propină
  - $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  din  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$
  -  din bromură de ciclopentil
  -  din (*E*)- $\text{ClCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$
  -  din 

10. La încălzirea compusului **A** se obțin doi izomeri. Indicați structura acestora.

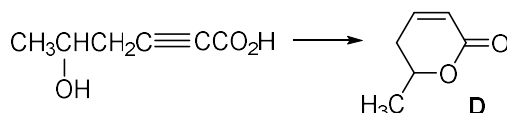


11. Un acid carboxilic cu formula moleculară  $C_{14}H_{26}O_2$  poate fi izolat din uleiul de sardine și este transformat în amestec echimolar de acizi nonanoic și pentandioic la oxidarea cu  $KMnO_4$  în mediu acid. Care este structura acestui acid natural?
12. Hidrogenizarea acidului levulinic ( $CH_3C(O)CH_2CH_2CO_2H$ ) la  $220\text{ }^\circ C$ , presiune înaltă și în prezență de catalizator de nichel se obține cu un randament de 94% un singur produs – compusul **B** ( $C_5H_8O_2$ ). În spectrul infraroșu al compusului **B** sunt absente benzile caracteristice grupelor hidroxil, iar la agitărea cu soluție saturată de hidrogenocarbonat de sodiu, compusul **B** nu degajă imediat  $CO_2$ . Care este structura compusului **B**? !!!
13. La păstrare în soluție diluată de acid mineral, compusul **C** este transformat în mevalonolactonă.

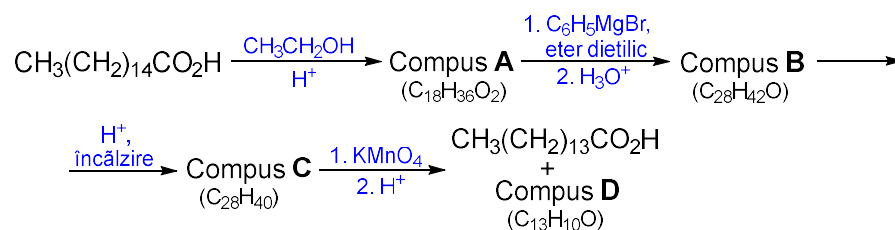


Propuneți un mecanism pentru această transformare. Care este produsul ce se formează de asemenea în această transformare? !!!

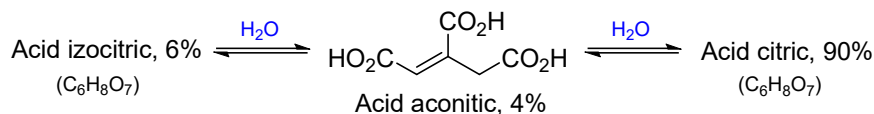
14. Propuneți condițiile de reacții pentru prepararea compusului **D** din acidul 5-hidroxihexin-2-oi.



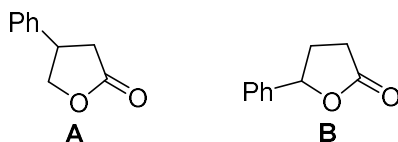
15. O metodă de transformare a unui acid carboxilic în altul care conține cu un atom de carbon mai puțin este degradarea Barbier-Wieland. A fost aplicată pentru sinteza acidului pentadecanoic din acidul hexadecanoic după cum este arătat în schema de mai jos. Identificați structura compușilor **A-D** din schemă. !!!



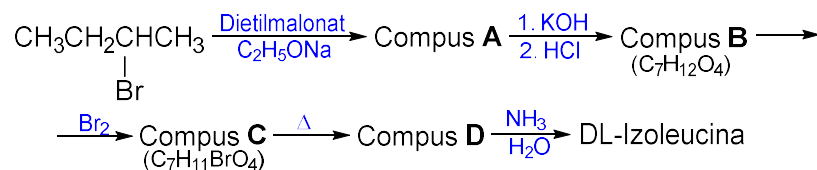
16. În prezența enzimei aconitaza, legătura dublă a acidului aconitic se hidratează. Reacția este reversibilă care conduce la stabilirea echilibrului reprezentat în schema de mai jos.



- a) Acidul tricarboxilic prezent majoritar la echilibru este acidul citric, substanța responsabilă pentru gustul acru al fructelor citrice. Acidul citric este achiral. Reprezentați structura acidului citric.
- b) Care ar putea fi structura acidului izocitric (la reacția enzimatică de hidratare nu au loc regrupări de schelet). Câți stereoisomeri sunt posibili la acidul izocitric?
17. Identificați structura produșilor reacțiilor prezentate mai jos: !!!
- Dietilmalonat cu 1-bromopentan și etoxid de sodiu;
  - Saponificarea și decarboxilarea produsului obținut în (a);
  - Iodura de metil și produsului obținut în (a) tratat cu etoxid de sodiu;
  - Saponificarea și decarboxilarea produsului obținut în (c);
  - Dietilmalonat cu 1-bromo-3-cloropropan și un echivalent de etoxid de sodiu;
  - Produsul obținut în (e), tratat cu un aldoilea echivalent de etoxid de sodiu;
  - Saponificarea și decarboxilarea produsului obținut în (f);
  - Dietilmalonat cu fenil vinil cetona și etoxid de sodiu;
  - Saponificarea și decarboxilarea produsului obținut în (h).
18. La adăugarea a unui echivalent de iodură de metilmagneziu la dietilmalonat, reactivul Grignard a fost consumat, dar unicul produs izolat după prelucrarea obișnuită (HCl-H<sub>2</sub>O) a reacției a fost dietilmalonatul inițial. Explicați cauza acestui rezultat și scrieți ecuația reacției respective. Repetarea acestei reacții și prelucrarea cu D<sub>2</sub>O-DCl a condus la obținerea dietilmalonatului deuterat. Prezentați formula de structură a acestui compus. !!!
19. Identificați structura produsului principal al următoarelor reacții:
- Dietilmalonat cu 6-metil-2-ciclohexenonă și etoxid de sodiu în etanol;
  - Produsul reacției (a) tratat cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu, urmată de neutralizare cu acid mineral apos și încălzire ulterioară;
  - Dietilmalonat cu 1-bromo-2-metilbutan și etoxid de sodiu în etanol;
  - Produsul reacției (c) tratat cu soluție apoasă de acid mineral și încălzire ulterioară.
20. Utilizarea epoxizilor în calitate de agenți de alchilare a dietilmalonatului reprezintă o cale sigură de sinteză a  $\gamma$ -hidroxiacizilor carboxilici, care ușor se lactonizează. Scrieți ecuațiile reacțiilor care ilustrează o astfel de transformare a oxidului de stiren. Care din lactone **A** sau **B** se formează în acest proces? !!!

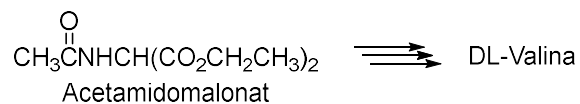


21. a) DL-Izoleucina a fost preparată în urma succesiunii de transformări prezentată mai jos. Completați schema cu structurile necunoscute **A**, **B**, **C** și **D**:



- b) Propuneți o schemă similară de sinteză a DL-Fenilalaninei.
22. Prezentați etapele de sinteză a valinei folosind metoda Strecker.

23. Prezentați etapele de sinteză a valinei pornind de la acetamidomalonat. Explicați care ar fi cauzele ca această sinteză sa decurgă cu un randament mic (31%).

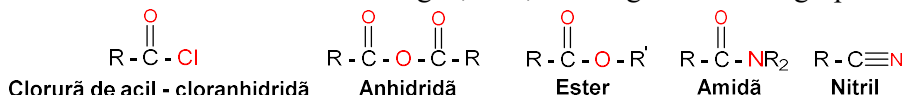


24. Prezentați structura cea mai stabilă a tirozinei:
- a) În formă cationică;                      c) În formă de monoanion;  
b) În formă zwitterionică;                d) În formă de dianion.
25. Scrieți formulele de structura ale speciilor majoritare formate în soluția apoasă de izoleucină la modificarea valorilor pH de la 1 la 9 apoi la 13.

## 6. DERIVAȚI AI ACIZILOR CARBOXILICI

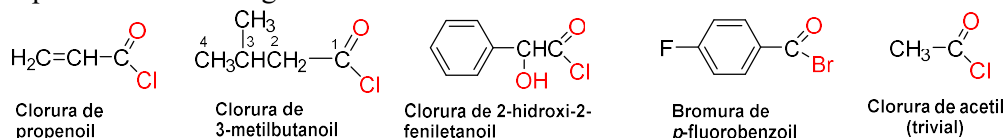
### Derivați ai acizilor carboxilici. Structura și nomenclatura

Derivații acizilor carboxilici (cu excepția nitrililor) păstrează de la aceștea atomul de carbon carbonilic și mai are un alt substituent heteroatomic - halogen, azot, sau oxigen diferit de grupa hidroxil:



Nomenclatura derivatilor acizilor carboxilici se bazează pe numele acidului corespunzător:

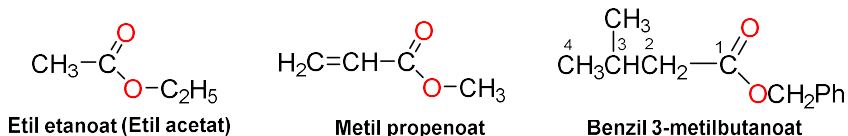
- Numele halogenurilor de acil se formează prin identificarea halogenului, urmata de numele radicalului acil la care este legat. Acesta se numeste prin utilizarea sufixului *-oil* în locul sufixului *-oic* din acidul carboxilic. Clorurile de acil sunt pe departe cel mai des utilizate, comparativ cu alte halogenuri:



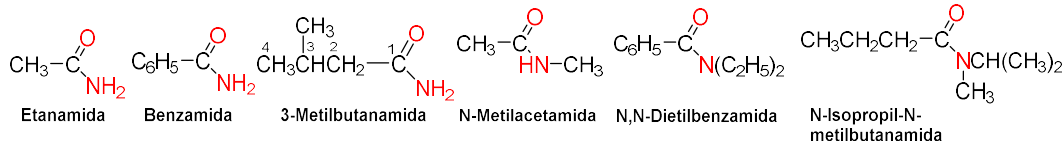
- Numele anhidridelor cu aceleași grupe acil se formează prin substituirea cuvântului *“acid”* cu *“anhidridă”*. Dacă resturile acil sunt diferite (anhidride mixte), acestea se menționează în ordine alfabetică:



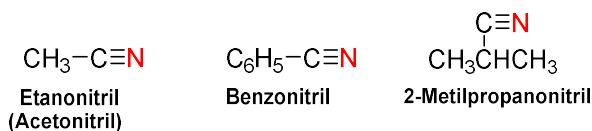
- Numele esterilor se formează considerându-i ca alcanoați de alchil. Grupele acil și alchil sunt specificate în mod independent. Mai întâi este numită grupa alchil, urmată de grupa acil. Ultima primește sufixul *-oat* în loc de *-oic*:



- Amidele de tipul  $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$  se numesc prin substituția sufixului *“oic”* din numele acidului carboxilic respectiv cu sufixul *“amidă”*. Numele amidelor de tipul  $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$  sau  $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_2$  se numesc ca N-alchil sau N,N-dialchilderivați ai amidei de bază:

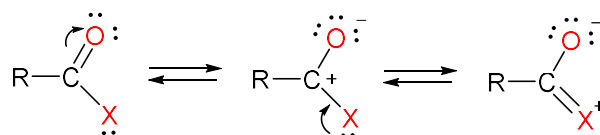


- Numele nitrililor derivă de la numele hidrocarbunii care include și atomul de carbon nitrilic cu adăugarea sufixului *„nitril”*. În cazuri mai complexe grupa nitril este abordată ca substituent numit *-ciano*.



### Proprietățile fizice și reactivitatea derivaților acizilor carboxilici

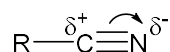
Derivații acizilor carboxilici, la fel ca și alți compuși ce conțin grupa carbonil au structură planară. O particularitate importantă a derivaților acizilor carboxilici este faptul că heteroatomul unit de grupa carbonil are o pereche de electroni neparticipanți care sunt capabili să între în conjugare cu grupa carbonil.



În urma conjugării structura devine cu atât mai stabilă cu cât heteroatomul respectiv este mai puțin electronegativ și donează în măsură mai mare perechea sa de electroni. Stabilizarea maximală a grupei carbonil este asigurată prin conjugare în esteri și amide. În halogenurile de acil stabilizarea grupei carbonil este minimă și reactivitatea maximă, care se manifestă în principal prin reacțiile de transfer a grupei acil.

Esterii se deprotonează în poziția  $\alpha$ - conducând la enolați, similari cu enolații derivați din compușii carbonilici. Amidele, spre deosebire de amine nu au proprietăți bazice. Datorită conjugării cu grupa carbonil, amidele pot fi deprotonate la azot, manifestând aciditate Brønsted.

Nitrilii reprezintă derivați ai acizilor carboxilici care nu includ grupa carbonil. Acizii carboxilici se obțin din nitrili la hidroliză în mediu acid sau bazic. Nitrilii sunt polarizați spre atomul de azot, fiind similari în acest aspect cu compușii carbonilici și demonstrând la fel reacții de adiție nucleofilă, cum ar fi adiția apei sau a compușilor organometalici, precum și a hidrurilor la reducerea nitrililor în amine.



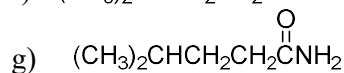
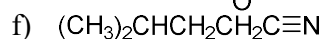
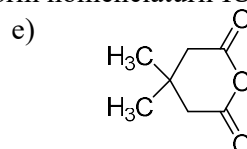
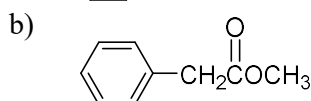
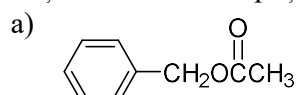
Derivații acizilor carboxilici sunt substanțe lichide sau solide, esterii acizilor inferiori au un miros plăcut, cloranhidridele sunt iritante și corozive, cu miros pungent cauzat de hidroliză și degajarea haloacizilor.

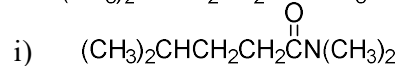
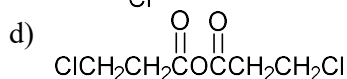
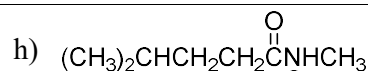
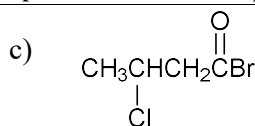
*Derivați ai acizilor carboxilici. Probleme pentru rezolvare independentă*

1. Reprezentați formulele de structură ale următorilor compuși:

- a) Bromură de 3-clorobenzoil;
- b) Anhidridă trifluoroacetică;
- c) Anhidridă *cis*-1,2-ciclopropandicarboxilică;
- d) Etil ciclopentancarboxilat;
- e) 1-Feniletacetat;
- f) *p*-Etilbenzamidă;
- g) *N*-Etilbenzamidă;
- h) 2-Metilhexannitril.

2. Numiți fiecare din compușii prezentați mai jos conform nomenclurii IUPAC:





3. Identificați formulele de structură a produșilor principali de reacție pentru fiecare din reacțiile de mai jos: !!!

- a) Clorura de acetyl și bromobenzen,  $\text{AlCl}_3$ ;
- b) Clorura de propanoil și propanoatul de sodiu;
- c) Clorura de butanoil și alcoolul benzilic;
- d) Clorura de p-clorobenzoil și amoniac;
- e) Anhidrida succinică și apă;
- f) Anhidrida succinică și soluție apoasă de  $\text{NaOH}$ ;
- g) Anhidrida succinică și soluție apoasă de amoniac;
- h) Anhidrida succinică și benzen,  $\text{AlCl}_3$ ;
- i) Anhidrida acetică și pentan-3-ol;
- j)  $\gamma$ -Butirolactonă și soluție apoasă de  $\text{NaOH}$ ;
- k)  $\gamma$ -Butirolactonă și soluție apoasă de amoniac;
- l)  $\gamma$ -Butirolactonă și  $\text{LiAlH}_4$ , prelucrare apoasă;
- m)  $\gamma$ -Butirolactonă și bromură de metilmagneziu în exces, prelucrare  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;
- n) Etil fenilacetat și metilamină ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )
- o) N-Metil pirolidin-2-onă și soluție apoasă de  $\text{NaOH}$ ;
- p) N-Metil pirolidin-2-onă și acid clorhidric apos, încălzire;
- q) N-Metilsuccinimida și soluție apoasă de  $\text{NaOH}$ ;
- r) N-Metilsuccinimida și acid clorhidric apos, încălzire;
- s) N-Fenilacetamida și acid clorhidric apos, încălzire;
- t) N-Metilbenzamida și acid sulfuric apos, încălzire;
- u) Ciclopentancarboxamida și  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ;
- v) 3-Metilbutannitril și acid clorhidric apos, încălzire;
- w) p-Metoxibenzonitril și soluție apoasă de  $\text{NaOH}$ , încălzire;
- x) Propannitril și bromură de metilmagneziu, prelucrare  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

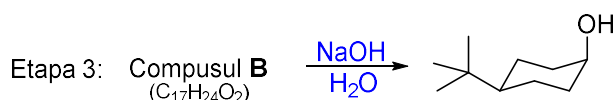
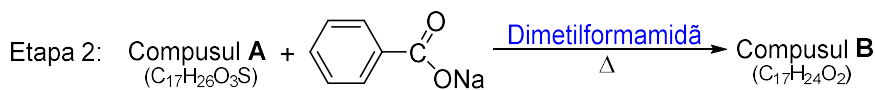
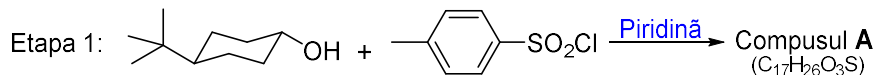
4. Utilizați etanolul în calitate de substrat organic unic și oricare reactivi anorganici necesari pentru a realiza sinteza următorilor compuși: !!!

- a) Clorura de acetyl;
- b) Anhidrida acetică;
- c) Etil acetat;
- d) Etil bromoacetat;
- e) 2-Bromoetilacetat;
- f) Etil cianoacetat;
- g) Acetamida;
- h) Metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ );
- i) Acid 2-hidroxiopropanoic.

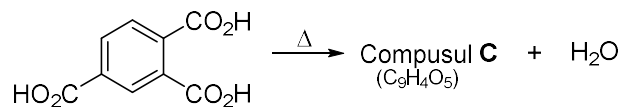
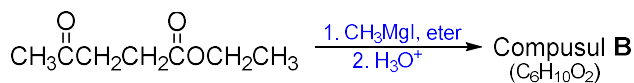
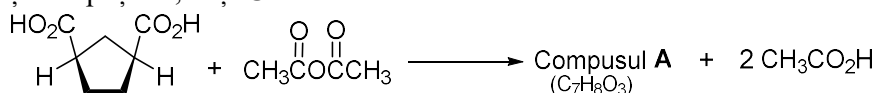
5. Utilizați toluena în calitate de substrat organic unic și oricare reactivi anorganici necesari pentru a realiza sinteza următorilor compuși:

- a) Clorură de benzoil;
- b) Anhidridă benzoică;
- c) Benzyl benzoat;

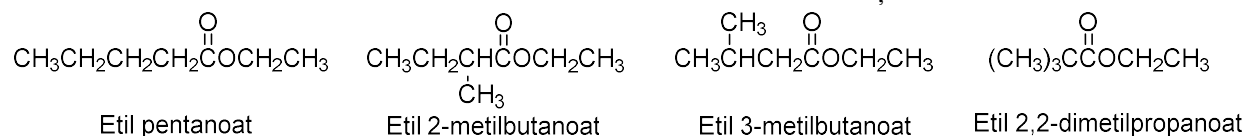
- d) Benzamidă;  
e) Benzonitril;  
f) Fenilacetnitril;  
g) Acid fenilacetic;  
h) Clorură de p-nitrobenzoil;  
i) Clorură de m-nitrobenzoil;  
j) Anilină
6. Sinteza *cis*-4-terț-butilciclohexanolului a fost realizată din *trans*-4-terț-butilciclohexanol conform schemei de mai jos. Completați schema cu formulele de structură, inclusiv stereochemia compușilor necunoscuți **A** și **B**: !!!



7. Identificați compușii **A**, **B** și **C** în următoarele transformări:



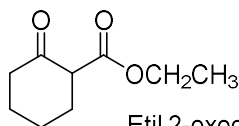
8. Este data o serie de esteri etilici care au reactivitate diferită în reacțiile de condensare Claisen:



- a) Arătați doi din acești esteri care pot fi transformați cu randamente bune în β-cetoesteri la tratare cu etoxidul de sodiu și acidulare succesivă. Reprezentați formulele de structură a produșilor de condensare Claisen respectivi.
- b) Unul din acești esteri poate fi transformat în produs de condensare Claisen la tratare cu etoxidul de sodiu și acidulare succesivă, însă randamentul β-cetoesterului rezultat este destul de mic. Despre care ester este vorba?
- c) Unul din acești esteri nu poate fi transformat în produs de condensare Claisen. Care este acesta și de ce?
9. a) Reprezentați formula de structură a produsului de condensare Claisen a etil fenilacetatului ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ).

- b) Care va fi cetona izolată după săponificarea și decarboxilarea produsului de condensare Claisen obținut în (a)?
- c) Care va fi cetona izolată după tratarea produsului de condensare Claisen obținut în (a) cu etoxidul de sodiu și bromură de alil, urmată de săponificare și decarboxilare?
- d) Reprezentați formula de structură a produsului de condensare mixtă Claisen a etil fenilacetatului cu etil benzoat.
- e) Care va fi cetona izolată după săponificarea și decarboxilarea produsului de condensare Claisen obținut în (d)?
- f) Care va fi cetona izolată după tratarea produsului de condensare Claisen obținut în (d) cu etoxidul de sodiu și bromură de alil, urmată de săponificare și decarboxilare?

10. Următoarele întrebări se referă la etil-2-oxociclohexan-1-carboxilat.

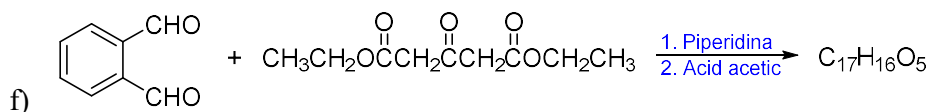
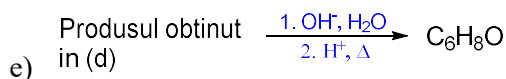
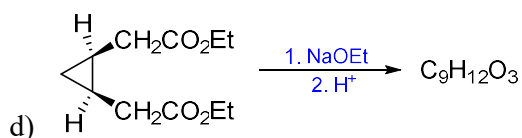
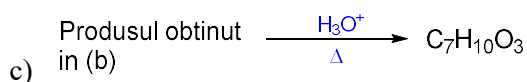
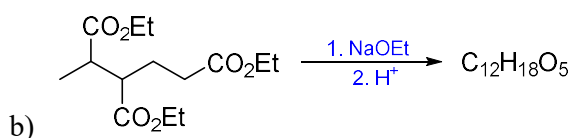
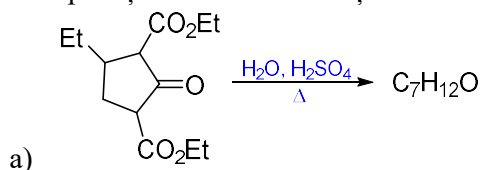


- a) Reprezentați ecuația reacției de sinteză a etil-2-oxociclohexan-1-carboxilatului pe calea condensării Dieckmann;
  - b) Reprezentați ecuația reacției de sinteză a etil-2-oxociclohexan-1-carboxilatului pe calea acilării unei cetone;
  - c) Reprezentați formulele de structură a două cele mai stabile forme enolice a etil-2-oxociclohexan-1-carboxilatului;
  - d) Reprezentați formulele de structură a trei forme de rezonanță a celui mai stabil enolat derivat din etil-2-oxociclohexan-1-carboxilat;
  - e) Arătați cum poate fi utilizat etil-2-oxociclohexan-1-carboxilatul pentru sinteza 2-metilciclohexanonei
  - f) Reprezentați formula de structură a produsului format la tratarea etil-2-oxociclohexan-1-carboxilatului cu acroleina ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ ) în etanol în prezența etoxidului de sodiu.
11. Identificați formulele de structură a produșilor principali pentru fiecare din reacțiile de mai jos:
- a) Esterul acetilacetic cu 1-bromopentan și etoxid de sodiu;
  - b) Produsul de săponificare și decarboxilare a compusului obținut în (a);
  - c) Iodură de metil, compusul obținut în (a) și etoxid de sodiu;
  - d) Produsul de săponificare și decarboxilare a compusului obținut în (c);
  - e) Esterul acetilacetic cu 1-bromo-3-cloropropan și un echivalent de etoxid de sodiu;
  - f) Compusul obținut în (e) tratat cu un echivalent de etoxid de sodiu;
  - g) Produsul de săponificare și decarboxilare a compusului obținut în (f);
  - h) Esterul acetilacetic cu fenil vinil cetona și etoxid de sodiu;
  - i) Produsul de săponificare și decarboxilare a compusului obținut în (h);
  - j) Esterul acetilacetic cu pentan-3-onă și piperidină.
12. Identificați structura produsului principal al următoarelor reacții:
- a) Etil octanoat cu etoxid de sodiu, apoi neutralizare cu acid mineral apos;
  - b) Produsul obținut în (a) tratat cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu, apoi neutralizare cu acid mineral apos și încălzire ulterioară;
  - c) Ester acetilacetic cu 1-bromobutan și etoxid de sodiu în etanol;
  - d) Produsul obținut în (c) tratat cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu, apoi neutralizare cu acid mineral apos și încălzire ulterioară;
  - e) Produsul obținut în (c) cu 1-iodobutan și etoxid de sodiu în etanol;

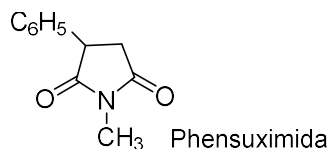
- f) Produsul obținut în (e) tratat cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu, apoi neutralizare cu acid mineral apos și încălzire ulterioară;
- g) Acetofenona cu dietil carbonat și etoxid de sodiu, neutralizare cu acid mineral apos;
- h) Acetona cu dietil oxalat și etoxid de sodiu, neutralizare cu acid mineral apos;
- i) Ester acetilacetic cu 2,3-dimetoxibenzaldehidă și piperidină, neutralizare cu acid acetic;
- j) *terț*-Butil acetat cu diizopropilamidă de litiu, urmată de aldehydă benzoică, neutralizare cu acid mineral apos.

13. Completați schemele de reacții cu formulele de structură a produșilor:

!!!



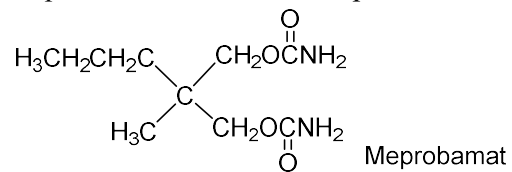
14. Etilcianoacetatul poate fi deprotonat ușor și reacționează în mod similar cu dietil malonatul în multiple aplicații utile. În calitate de exemplu poate servi sinteza preparatului anticonvulsant phensuximida: !!!



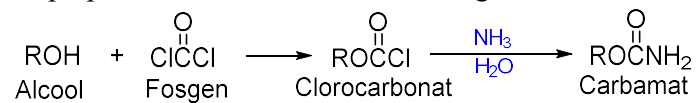
- a) Prima etapă în sinteza phensuximidei este o condensare Knoevenagel între etil cianoacetat și benzaldehidă. Care este produsul format în această reacție?
- b) În a doua etapă, produsul de condensare este tratat cu cianură de sodiu. Are loc o reacție Michael. Care este produsul de reacție?
- c) Hidroliza produsului reacției Michael cu acid clorhidric apos este acompaniată de o decarboxilare care conduce la un diacid. La tratarea acestuia cu metilamină se obține phensuximida. Reprezentați formula de structură a diacidului.

15. Preparatul tranchilizator *meprobamat* are structura reprezentată mai jos.

!!!



Propuneți o sinteză a meprobamatului pornind de la dietil malonat și oricare alți reactivi organici sau anorganici necesari. Țineți cont, că fragmentul derivat al acidului carbamic (carbamat ester, H<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>R) poate fi preparat din alcooli la tratare cu fosgen, urmată de amoniac apos:



## **7. REFERINȚE BIBLIOGRAFICE**

1. Nenițescu C., Chimie organică. Vol. 1. București, **2015**, 938 p. ISBN 978-973-0-19403-6 ISBN 978-973-0-19404-3.
2. Barbă N, Dragalina G, Vlad P. Chimie organică. Chișinău, Știința, **1997**, 722 p. ISBN 9975-67-005-9.
3. Francis A. Carey. Organic chemistry. 4th ed., MCGRAW-HILL COMPANY, **2000**. ISBN 0-07-290501-8.
4. Bruice P.Y. Organic chemistry. Prentice Hall, 2011 - Science. Sixth edition.
5. Guțu I. Nomenclatura compușilor organici, Ed. Prim, Chișinău, **2008**.
6. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, **1990**, 751 p. ISBN 5-06-001471-1.

## 8. ANEXE

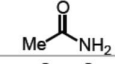

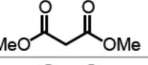

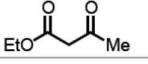

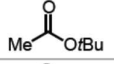
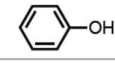
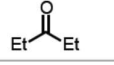


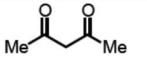
### Anexa 1.

Electronegativitatea relativă (L. Pauling) a elementelor chimice cel mai des întâlnite în compușii organici.

<b>H</b>							
2.1							
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
						<b>Br</b>	
						2.8	
						<b>I</b>	
						2.5	

### Anexa 2.

Valorile  $pK_a$  (soluție apoasă) a unor compuși organici cu proprietăți de acid Bronsted.

compound	$pK_a$ (water)	compound	$pK_a$ (water)	compound	$pK_a$ (water)
CH <sub>4</sub>	48		15		6.95
NH <sub>3</sub>	38		13		5.21
HC≡CH	25		11		4.76
	25		10	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.6, 10.3
	20	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10		4.6
tBuOH	17	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.24		-0.25
MeOH	15		9	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	-14

Anexa 3.

Lungimea legăturilor în compușii organici (în Å)

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11370-8>

RH <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> R	1.524	RHC=CHR	1.316
R <sub>2</sub> HC-CHR <sub>2</sub>	1.542	R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>	1.331
R <sub>3</sub> C-CR <sub>3</sub>	1.588	C=C(=C), in allenes	1.307
C(sp <sup>2</sup> )-C(sp <sup>2</sup> ) in		C≡C	1.181
Biphenyls	1.490	C=O in ketones	1.210
Conjugated dienes	1.455	C-N peptide bond	1.332
C(sp)-C(sp)	1.377	C=N	1.279
C-C in phenyl rings	1.380	C≡N	1.144
N(sp <sup>3</sup> )-N(sp <sup>3</sup> )	1.454	C=S	1.671
N(sp <sup>2</sup> )-N(sp <sup>2</sup> )	1.401	R <sub>3</sub> P=O	1.489
N=N	1.240	R <sub>3</sub> P=S	1.954
RO-OR	1.469	Se-Se	2.340
RS-SR	2.048	Si-Si	2.359

X	C (sp <sup>3</sup> )-X	C (sp <sup>2</sup> )-X	X	C (sp <sup>3</sup> )-X	C (sp <sup>2</sup> )-X
F in RCH <sub>2</sub> F	1.399	1.340	P <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1.800	1.793
Cl in RCH <sub>2</sub> Cl	1.790	1.739	PR <sub>2</sub>	1.855	1.836
Br	1.966	1.899	P(=O) R <sub>2</sub>	1.813	1.801
I	2.162	2.095	SO <sub>2</sub> R	1.786	1.763
OH	1.432	1.362	S(=O)R	1.809	1.790
N <sup>+</sup> (sp <sup>3</sup> )	1.499	1.465	SR	1.819	1.773
N(sp <sup>3</sup> )	1.469	1.416	SeR	1.970	1.893
N(sp <sup>2</sup> )	1.454	1.355	SiR <sub>3</sub>	1.863	1.868

Anexa 4.

Razele atomice ale elementelor (calculate theoretic și în baza datelor cristalografiei cu raze X)

<https://doi.org/10.1002/chem.201602949>

