

Bazele Chimiei Organice

*An universitar 2016-2017
Lector dr. Adriana Urdă*

Partea a 8a – Alți compuși organici: nomenclatură, structură, reacții caracteristice

Obiectivele cursului:

În această parte a cursului vom discuta nomenclatura altor compuși organici (hidrocarburile au fost discutate în partea a 7a), structura și reacțiile lor caracteristice.

Cuprins

1. Compuși halogenați
2. Compuși cu oxigen
 - 2.1. Alcoolii
 - 2.2. Fenoli
 - 2.3. Eteri
3. Compuși ai sulfului
 - 3.1. Tioli și tiofenoli
 - 3.2. Tioeteri
 - 3.3. Acizi sulfonici
4. Compuși cu azot
 - 4.1. Amine
 - 4.2. Nitroderivați
 - 4.3. Nitrozoderivați
 - 4.4. Imine
 - 4.5. Azoderivați
 - 4.6. Hidrazoderivați
5. Compuși ai fosforului
 - 5.1. Fosfine
 - 5.2. Fosfinoxizi
 - 5.3. Fosfiți
 - 5.4. Fosfați
 - 5.5. Fosfonați
6. Compuși carbonilici
 - 6.1. Aldehyde
 - 6.2. Cetone
 - 6.3. Proprietăți și reacții caracteristice compușilor carbonilici
7. Compuși carboxilici
 - 7.1. Acizi carboxilici
 - 7.2. Esteri
 - 7.3. Amide
 - 7.4. Halogenuri acide
 - 7.5. Anhidride acide
 - 7.6. Imide
 - 7.7. Nitrili
 - 7.8. Proprietăți ale acizilor carboxilici și derivaților lor
8. Compuși organometalici
9. Ordinea de prioritate în nomenclatura grupelor funcționale

1. Compuși halogenați

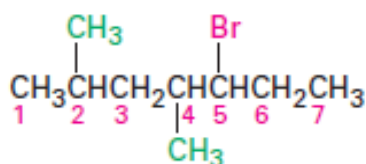
Compușii organici halogenați sunt larg răspândiți în natură, numai în alge și alte organisme marine fiind descoperiți aprox. 5000 dintre aceștia. Clorometanul, de ex., este eliberat în cantități mari de microorganismele din ocean și în incendiile de pădure. Compușii halogenați au numeroase aplicații industriale, de ex. ca solvenți, anestezice, agenți refrigeranți sau pesticide [McMurry, p. 333].

După natura radicalului hidrocarbonat de care este legat halogenul, compușii halogenați se împart astfel [Avram, vol 1, p. 405]:

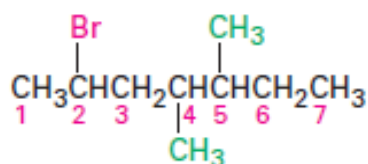
- compuși halogenați **saturați**, în care halogenul este legat de o catenă saturată;
- compuși halogenați **nesaturați**, în care halogenul este legat de un carbon olefinic;
- compuși halogenați **aromatici**, în care halogenul este legat de un inel aromatic.

Ne vom axa pe halogenurile de alchil, iar regulile ce se aplică în acest caz pot fi folosite și pentru restul compușilor halogenați.

Halogenurile de alchil (R-X) mai sunt denumite *haloalcani*, adică alcani substituiți cu halogeni [McMurry, p. 333]. Pentru a denumi o halogenură de alchil se caută, mai întâi, cea mai lungă catenă de atomi de carbon, hidrocarbura de bază. Dacă în compus există o legătură dublă sau triplă, catena trebuie să o conțină. Se numerotează, apoi, atomii de carbon de la catena de bază începând de la capătul mai apropiat de primul substituent, indiferent care este acesta, și se atribuie fiecărui substituent un număr corespunzător poziției pe catenă:

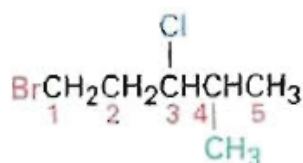


5-bromo-2,4-dimetilheptan



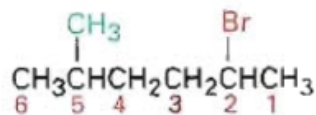
2-bromo-4,5-dimetilheptan

Dacă sunt prezenți mai mulți halogeni, ei se numerotează și se listează în ordine alfabetică:



1-bromo-3cloro-4-metilpentan

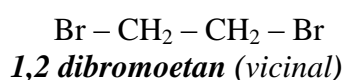
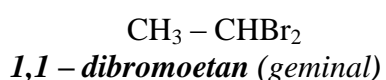
Dacă lanțul de bază poate fi numerotat de la oricare din capete, se va începe de la capătul mai apropiat de substituentul care are prioritate alfabetică:



2-bromo-5-metilhexan

În afară de numele sistematice, mulți compuși halogenați simpli pot fi denumiți prin numele halogenurii și apoi numele grupării alchil. De ex., CH₃Cl poate fi denumit **clorometan** sau **clorură de metil**.

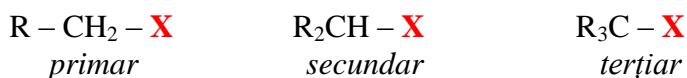
Doi atomi de halogen aflați la același atom de carbon se numesc **geminali**, cei aflați în poziții 1,2 se numesc **vicinali** [Avram, vol 1., p. 405]:



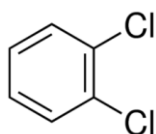
În compușii halogenați nesaturați în care halogenul este legat direct de atomul de carbon sp^2 , halogenul se numește **vinilic**:



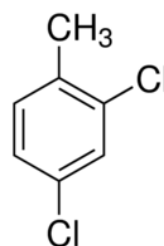
În funcție de natura atomului de carbon de care este legat atomul de halogen, compușii halogenați se împart în: **halogenuri primare** (halogen primar), **halogenuri secundare** (halogen secundar) și **halogenuri terțiare** (halogen terțiar):



În compușii halogenați aromatici pozițiile se notează prin cifre, iar în compușii disubstituiți se notează prin *orto*, *meta* și *para*. În alchilbenzenii grupa alchil are prioritate mai mare și primește numărul 1:



orto-diclorobenzen



2,4-diclorotoluen

Structura halogenurilor de alchil. Halogenii au dimensiuni crescătoare ale atomilor în grupă, astfel încât lungimea legăturilor carbon-halogen crește, simultan cu scăderea tăriei legăturii [McMurry, p. 333]:

Compus	Lungimea legăturii	Tăria legăturii	
	(Å)	(kJ/mol)	(kcal/mol)
CH ₃ F	1,39	452	108
CH ₃ Cl	1,78	351	84
CH ₃ Br	1,93	293	70
CH ₃ I	2,14	234	56

Deoarece halogenii sunt mai electronegativi decât carbonul, legătura C – X este polară, atomul de carbon având o sarcină pozitivă parțială, δ^+ , iar halogenul una negativă, δ^- . Ca urmare, compușii halogenați au molecule polare, cu moment de dipol substanțial, ceea ce face ca halogenurile de alchil să aibă **caracter electrofil** în majoritatea reacțiilor lor (*electrofil = compus deficient în electroni, care reacționează cu substanțe ce au zone ale moleculei bogate în electroni*).

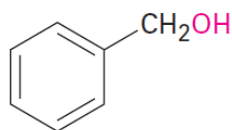
Proprietăți fizice. Compușii halogenați sunt, în general, substanțe incolor (cu excepția compușilor poliiodurați) [Nenițescu, p. 426]. Densitatea compușilor bromurați și iodurați este de obicei mai mare decât a apei, iar a celor monoclorurați ceva mai mică. Sunt practic insolubili în apă, dar se dizolvă în alți compuși organici, cum sunt hidrocarburile sau alcoolii.

Reacții caracteristice. Vom discuta două reacții caracteristice pentru halogenurile de alchil, și anume reacția cu magneziul pentru obținerea reactivilor Grignard, și reacția de substituție a halogenului.

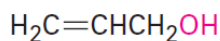
Reacția compușilor halogenați cu magneziul [McMurry, p. 333]. Halogenurile de alchil reacționează cu magneziul metalic, în solvenți ca eteri sau tetrahidrofuran, cu formare de halogenuri de alchilmagneziu, **RMgX**, denumite **reactivi Grignard**. Aceștia sunt compuși organometalici (în care atomul metalic este legat direct de un atom de carbon):

3. Se numerotează substituenții în funcție de poziția pe catenă și se listează în ordine alfabetică.

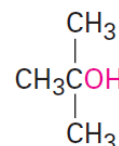
Numele uzuale ale alcoolilor se formează astfel: cuvântul *alcool* + *numele radicalului alchil* + sufixul *ic*. Ex. $\text{CH}_3\text{OH} = \text{alcool metilic}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{alcool etilic}$. Alte exemple:



Alcool benzilic

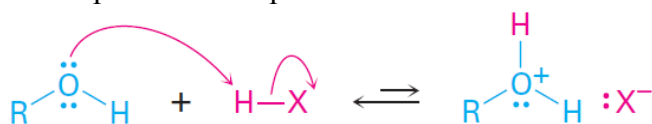


Alcool alilic



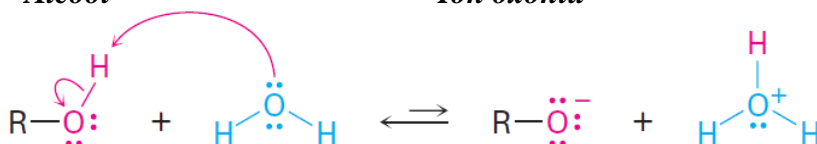
Alcool terț-butilic

Structura alcoolilor. Alcoolii au aproape aceeași geometrie în jurul atomului de oxigen ca și apa: unghiul legăturii este aprox. tetraedric (109°), iar atomul de oxigen este hibridizat sp^3 . O altă proprietate similară cu a apei este **caracterul amfoter**: ca baze slabe sunt protonați reversibil de acizii tari, iar ca acizi slabi disociază parțial în soluții apoase diluate prin cedarea unui proton către apă:



Alcool

Ion oxoniu



Alcool

Ion alcoxid

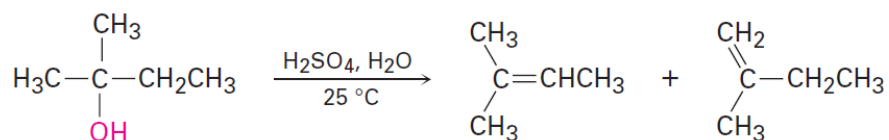
Electronegativitatea mai mare a atomului de oxigen conduce la prezența efectului inductiv – *I* în moleculele alcoolilor.

Proprietăți fizice. Ca și în cazul apei, punctele de fierbere sunt mai ridicate decât valorile așteptate, datorită legăturilor de hidrogen formate între atomul de hidrogen din gruparea –OH a unei molecule și o pereche de electroni neparticipanți ai oxigenului dintr-o altă moleculă.

Alcoolii sunt **molecule polare** datorită electronegativității mai mari a oxigenului, dar polaritatea scade odată cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă.

Reacții caracteristice. Dacă halogenurile de alchil dau reacții de substituție cu formare de alcooli, reacția inversă este posibilă numai pentru alcoolii terțiari.

Alcoolii dau relativ ușor reacție de deshidratare (**reacție de eliminare**), cu formare de alchene:

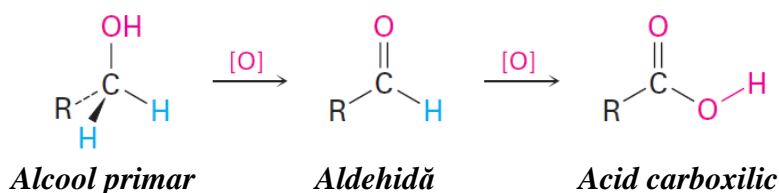


2-metil-2-butanol

2-metil-2-butenă *2-metil-1-butenă*
(*produs majoritar*)

Se formează ca produs majoritar ațena mai stabilă (cea trisubstituită) iar ca produs minoritar alchena mai puțin stabilă (cea disubstituită).

O altă reacție importantă a alcoolilor este cea de **oxidare**, cu formare de compuși carbonilici sau acizi. Alcoolii primari conduc la aldehide sau acizi, în funcție de oxidantul folosit:



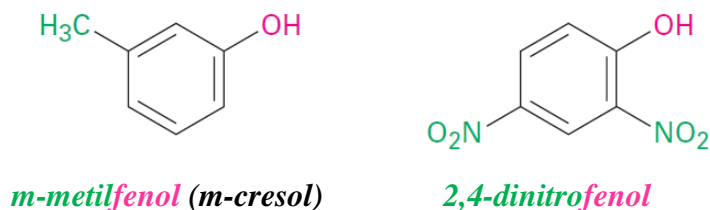
Alcoolii secundari conduc la cetone, în timp ce alcoolii terțiari nu reacționează în prezența oxidanților obișnuiți:



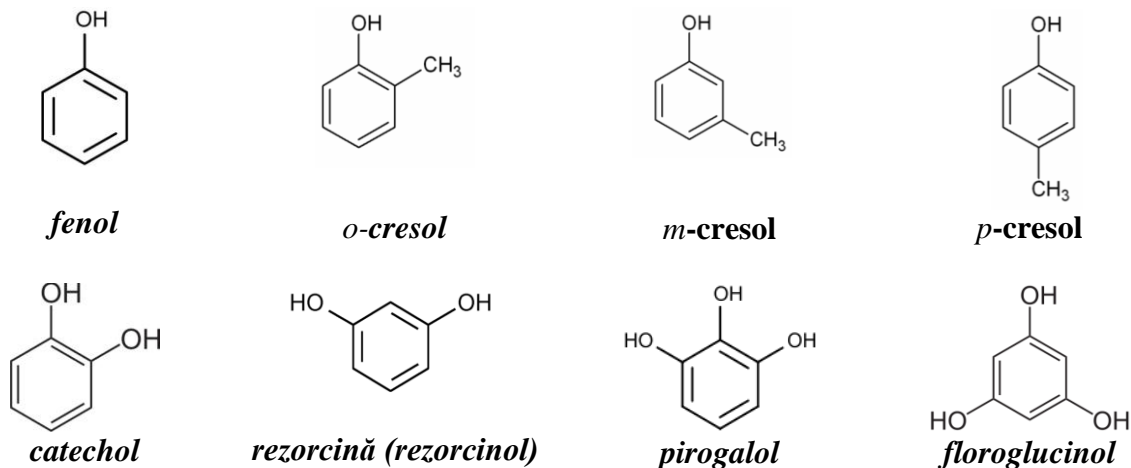
2.2. Fenoli

Fenoli sunt compuși în care gruparea hidroxil este legată de un nucleu aromatic și fac parte din grupul de substanțe denumite *enoli*, în care grupa $-\text{OH}$ este legată de un carbon vinilic hibridizat sp^2 [McMurry, p. 599]. Fenoli sunt larg răspândiți în natură și sunt intermediari în sinteza industrială a unor produse cum sunt adezivii sau antisepticele.

Nomenclatura fenolilor. Fenoli sunt denumiți conform regulilor pentru compuși aromatici, dar se utilizează *-fenol* ca nume al compusului de bază în locul numelui *-benzen*.



Fenolul, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$, este denumit și *hidroxibenzen* (sau *benzenol*, după regula denumirii alcoolului pornind de la hidrocarbura de bază + sufixul *-ol*). Mulți fenoli mono- sau polihidroxilici au denumiri uzuale:



Proprietăți fizice ale fenolilor. Ca și la alcoolii, oxigenul este hibridizat sp^3 , având aceeași geometrie tetraedrică. Fenoli prezintă și ei legături de hidrogen între molecule și sunt, în general, substanțe solide (p.t. fenol = $40,5^\circ\text{C}$).

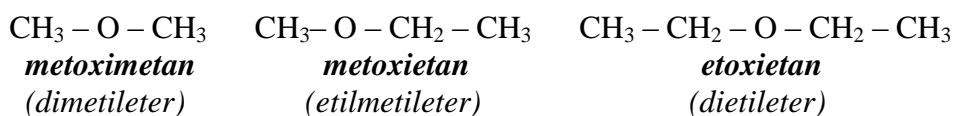
Fenoli sunt de aprox. 10^6 ori mai acizi decât alcoolii și pot fi separați în fază apoasă prin extracție bazică cu o soluție apoasă de NaOH, urmată de reacidifiere (reacția fenoxidului format cu un acid). Aciditatea mai puternică decât a alcoolilor este datorată stabilizării anionului fenoxid prin rezonanță. Fenoli substituți pot avea aciditate mai mare sau mai mică

decât a fenolului: dacă substituentul are efect atrăgător de electroni (ex. nitrofenoli) aciditatea crește datorită delocalizării sarcinii negative a anionului fenoxid, iar substituenții respingători de electroni conduc la scăderea acidității.

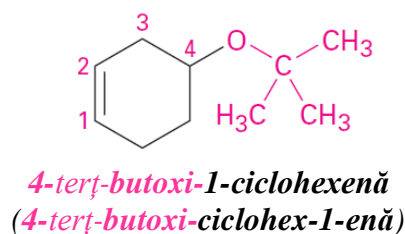
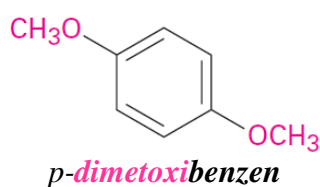
2.3. Eteri

Eterii, $R-O-R'$, conțin doi radicali organici legați de același atom de oxigen. Cei doi radicali pot fi alchil, aril sau vinil, iar întreaga moleculă poate constitui un lanț deschis sau un ciclu [McMurry, p. 652]. Eterii au fost utilizați mult timp ca anestezici, și au aplicații ca solvenți sau în parfumerie.

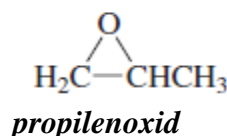
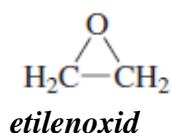
Nomenclatura eterilor. Denumirea sistematică (IUPAC) a eterilor se face considerând ca substituent al unui alcan **gruparea alcoxi** ($R-O-$). Denumirea uzuală a eterilor simpli (fără alte grupe funcționale) se obține prin identificarea celor doi substituenți organici (în ordine alfabetică) și adăugarea cuvântului **eter**:



Dacă sunt prezente și alte grupe funcționale, gruparea eterică este considerată substituent **alcoxi**:

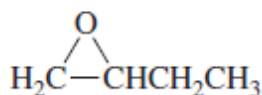


Eterii în care un atom de oxigen este încorporat într-un ciclu de trei atomi se numesc **epoxizi** sau **oxirani**. Aceștia se pot denumi pornind de la numele alchenei corespunzătoare urmat de sufixul "oxid", ca și cum atomul de oxigen ia locul legăturii π :

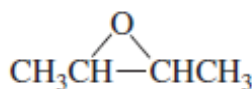


Denumirea sistematică a epoxizilor se poate face în două feluri:

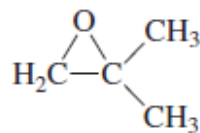
- prin denumirea **oxiran**, în care atomul de oxigen ocupă prima poziție în numerotare;
- prin denumirea ca alcan, precedată de prefixul epoxi și numerele care identifică atomii de carbon de care este legat oxigenul:



2-etiloxiran
1,2-epoxibutan

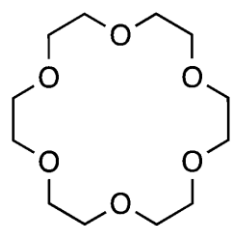


2,3-dimetiloxiran
2,3-epoxibutan

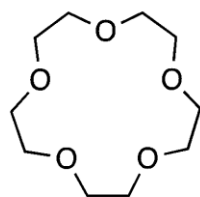


2,2-dimetiloxiran
1,2-epoxi-2-metilpropan

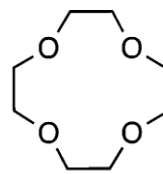
Eterii coroană reprezintă o categorie de eteri ciclici în care există mai multe grupe funcționale eter. Denumirea lor se face cu formatul general **eter x-coroană-y**, în care x reprezintă numărul general de atomi în ciclu, iar y este numărul de atomi de oxigen:



eter 18-coroană-6



eter 15-coroană-5



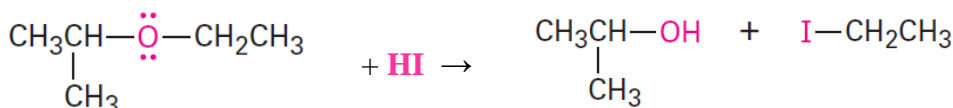
eter 12-coroană-4

Proprietăți fizice ale eterilor. Ca și alcoolii, eterii au geometria foarte apropiată de a apei, iar oxigenul este hibridizat sp^3 .

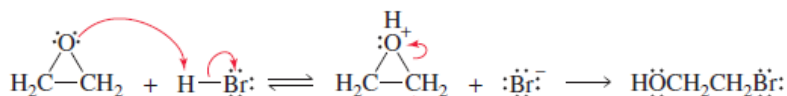
Datorită atomului electronegativ de oxigen, moleculele eterilor sunt ușor polare, iar aceasta conduce la puncte de fierbere puțin mai mari decât ale alcanilor comparabili.

Reacție caracteristică. Eterii sunt relativ *stabili și nereactivi* (motiv pentru care sunt des utilizați ca solvenți), dar unii dintre ei reacționează lent cu oxigenul din aer pentru a da *peroxizi*, compuși care au *legătură O-O*, dintre care unii sunt explozivi și periculoși chiar în cantități mici. Din acest motiv se utilizează cu atenție și se păstrează doar pentru perioade scurte de timp. Spre deosebire de alcoolii și fenoli, eterii nu au caracter acid.

Reacția caracteristică a eterilor este cea cu soluții apoase de HI sau HBr (acizi tari):



Datorită faptului că ciclul de trei atomi este tensionat, epoxizii sunt mai reactivi decât eterii; deschiderea ciclului epoxizilor conduce la o *halohidrină*:

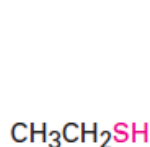


3. Compuși ai sulfurii

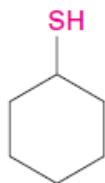
3.1. Tioli, tiofenoli

Tioli (denumiți și *mercaptani*) și **tiofenoli**, **R-SH**, sunt analogii cu sulf ai alcoolilor și fenolilor, fiind larg răspândiți în organismele vii [McMurry, p. 667]. În tioli gruparea **-SH** este legată de un carbon saturat, hibridizat sp^3 , în timp ce la tiofenoli este legată de un inel aromatic.

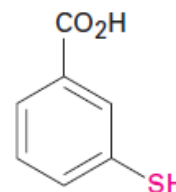
Ei sunt denumiți în același sistem ca alcoolii, înlocuind sufixul *-ol* cu *-tiol*. Gruparea **-SH** este denumită *grup mercapto*. În cazul în care compusul conține o altă grupă funcțională prioritară se folosește prefixul *mercapto-* pentru a desemna grupa **-SH**. Un al doilea mod de denumire a tiolilor utilizează numele radicalului alchil și sufixul *mercaptan*:



etantiol
etilmercaptan



ciclohexantiol
ciclohexilmercaptan

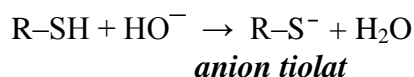


acid meta-mercaptobenzoic

Structura și proprietățile tiolilor și tiofenolilor. Structura tiolilor este asemănătoare cu cea a alcoolilor, dar tiolii *nu formează legături de hidrogen* și au puncte de fierbere mai scăzute decât alcoolii.

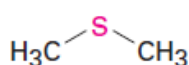
Au un miros caracteristic, ce poate fi sesizat la concentrații foarte scăzute (ppm), de aceea metilmercaptanul sau etilmercaptanul sunt adăugați în proporție foarte mică la gazul metan pentru a putea sesiza prin miros scăpările.

Tiolii sunt **acizi mai tari decât alcoolii**, așa cum hidrogenul sulfurat (H₂S) este mai acid decât apa, iar tiofenolii au aciditate mai mare decât tiolii [Avram, vol 2, p. 10]. Ambele clase reacționează cu hidroxizii alcalini formând săruri solubile în apă:

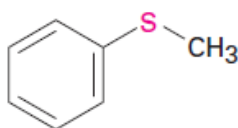


3.2. Tioeteri

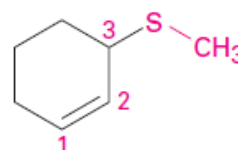
Tioeterii, R-S-R (denumiți și **sulfuri**) sunt analogii cu sulf ai eterilor și sunt denumiți după aceleași reguli folosite la eteri, înlocuind sufixul *eter* cu **sulfură** în cazul compușilor simpli, sau prefixul *alcoxi-* cu **alchiltio-** în cazul substanțelor mai complexe [McMurry, p. 668]:



dimetilsulfură



fenilmetilsulfură

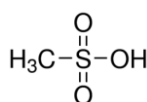


3-(metiltio)ciclohexenă

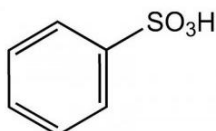
3.3. Acizi sulfonici

Acizii sulfonici, R-SO₃H, sunt derivați organici ai acidului sulfuric, obținuți **formal** prin înlocuirea unei grupe hidroxil din acidul sulfuric cu un radical organic [Avram, vol 2, p. 21]. Ei conțin o legătură C-S și diferă ca structură și proprietăți de esterii organici ai acidului sulfuric, în care există o legătură C-O.

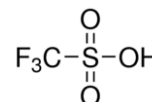
Denumirea sistematică (IUPAC) a acizilor sulfonici se realizează prin adăugarea cuvântului **acid** la **numele hidrocarburii de bază** și a sufixului **-sulfonic**:



acid metansulfonic

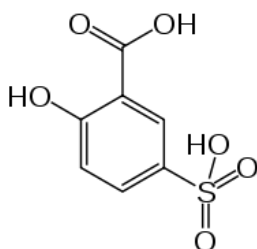


acid benzenulfonic



acid trifluorometansulfonic

În cazul în care compusul conține o altă grupă funcțională prioritară se folosește prefixul **sulfo-** pentru a desemna grupa **-SO₃H**:



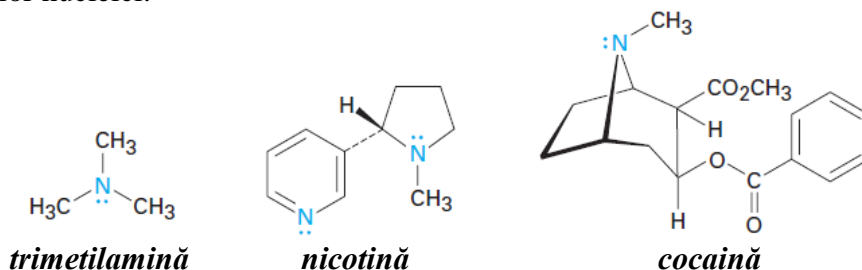
acid sulfosalicilic (acid 2-hidroxi-5-sulfobenzoic)

Structura și proprietățile acizilor sulfonici. Acizii sulfonici sunt **acizi tari** (pK_a în general < 0), comparabili cu cei minerali, iar în soluție apoasă sunt complet disociați. Datorită efectului *-I* al atomilor de fluor, acidul trifluorometansulfonic este unul din cei mai tari acizi cunoscuți [Avram, vol 2, p. 21].

4. Compuși cu azot

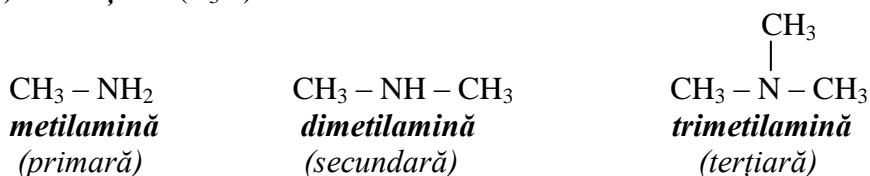
4.1. Amine

Aminele sunt derivați organici ai amoniacului, așa cum alcoolii și eterii sunt derivați organici ai apei [McMurry, p. 916]. Ele apar în toate organismele vii; de ex., trimetilamina apare în țesuturile animale și este răspunzătoare pentru mirosul caracteristic de pește, nicotina este prezentă în tutun, iar cocaina este un stimulant prezent în planta sud-americană de coca. Aminoacizii sunt părți constituente ale proteinelor, iar bazele azotate ciclice sunt constituenți ai acizilor nucleici.



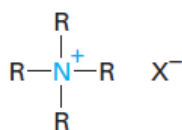
Ca și amoniacul, aminele conțin un atom de azot cu o pereche de electroni neparticipanți, ceea ce conduce la **caracterul** lor **bazic** și **nucleofil** (reacționează cu compuși ce au deficiență de electroni).

În funcție de natura radicalului organic, aminele se împart în **alifatic** (alchilamine) și **aromatic** (arilamine). În funcție de numărul grupărilor amină putem avea **monoamine** sau **poliamine**. În funcție de numărul radicalilor organici, ele pot fi **primare** (RNH_2), **secundare** (R_2NH) sau **terțiare** (R_3N).

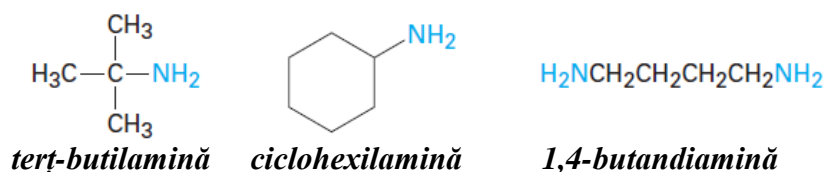


Trebuie reținut faptul că utilizarea termenilor **primar**, **secundar** și **terțiar** este diferită în acest caz: când discutăm despre un alcool terțiar ne referim la gradul de substituție la atomul de carbon al radicalului alchil, dar la o amină terțiară ne referim la **gradul de substituție la atomul de azot**.

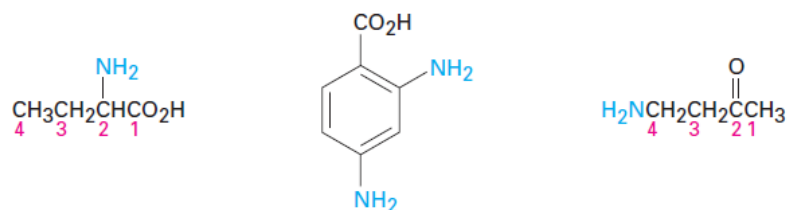
Compușii care conțin un atom de azot cu patru grupe atașate se numesc **săruri cuaternare de amoniu** și au o sarcină pozitivă:



Nomenclatura aminelor. Pentru aminele primare simple, se adaugă sufixul **-amină** la numele substituentului alchil sau la cel al hidrocarburii de bază:

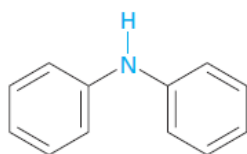


Dacă există și alte grupe funcționale, atunci gruparea $-\text{NH}_2$ este considerată substituent **-amino** la compusul de bază:

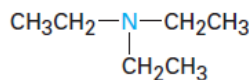


acid 2-aminobutanoic acid 2,4-diaminobenzoic 4-amino-2-butanonă

Aminele secundare și terțiare simetrice se denumesc adăugând prefixul *di-* sau *tri-* la numele grupării hidrocarbonate:

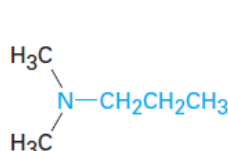


difenilamină

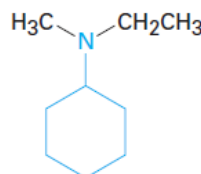


trietilamină

Aminele secundare și terțiare substituie nesimetrice se denumesc ca **amine primare N-substituie**. Gruparea alchil cea mai mare este aleasă în numele aminei primare, iar celelalte grupe alchil apar ca **N-substituenți** (N deoarece sunt atașate de atomul de azot):

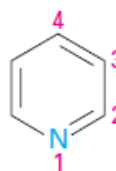


N,N-dimetilpropilamină

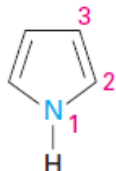


N-etil-N-metilciclohexilamină

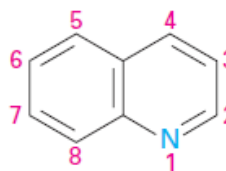
Aminele heterociclice – compuși în care atomul de azot face parte dintr-un ciclu – sunt compuși des întâlniți, iar denumirile lor sunt uzuale. În aceste cicluri, atomul de azot este întotdeauna numerotat cu cifra 1:



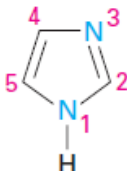
piridină



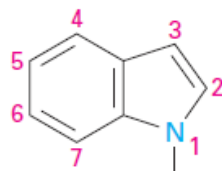
pirol



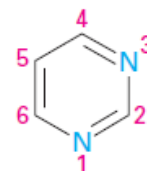
chinolină



imidazol



indol



pirimidină

Tot un nume uzual are și **fenilamina** ($C_6H_5-NH_2$), care este denumită **anilină**.

Proprietățile aminelor. Atomul de azot în amine (cu excepția heterociclicilor) este hibridizat sp^3 , cei trei substituenți ocupând trei colțuri ale tetraedrului, iar celălalt colț este ocupat de perechea de electroni neparticipanți ai azotului.

Ca urmare a geometriei tetraedrice, **o amină cu trei substituenți diferiți va fi chirală**, dar cei doi izomeri nu pot fi (de obicei) separați datorită interconversiei rapide prin **inversie piramidală** (rehibridizare sp^2 a azotului cu formarea unui intermediar plan, urmată de rehibridizarea la sp^3 cu inversarea configurației).

Ca și alcoolii, aminele cu până la 5 atomi de carbon sunt solubile în apă. De asemenea, aminele primare și secundare formează legături de hidrogen, deci au puncte de fierbere mai ridicate decât ale alcanilor cu masă molară similară.

O caracteristică a aminelor este mirosul lor (ex. trimetilamina ce are miros de pește, cadaverina – 1,5-pentandiamină – dă mirosul specific de cadavru).

Aminele au *caracter bazic și nucleofil* datorită perechii de electroni neparticipanți de la azot. Ele reacționează cu acizi formând săruri, și reacționează cu compuși electrofili.

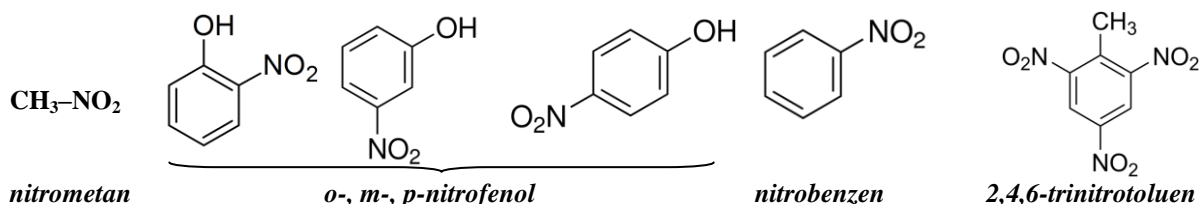
Reacția caracteristică a aminelor. Aminele dau reacții (de *substituție nucleofilă*) la atomul de azot, cu compuși electrofili cum sunt halogenurile de alchil. De ex., prin reacția amoniacului cu a halogenură de alchil se obține o *amină primară*; aceasta la rândul ei conduce prin aceeași reacție la o *amină secundară* etc., și se poate ajunge până la *săruri cuaternare de amoniu*:



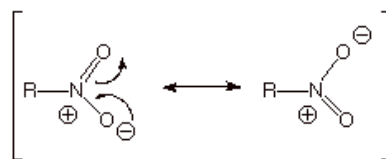
4.2. Nitroderivați

Nitroderivații sunt derivați ai acidului azotic, prin înlocuirea unei grupări –OH cu un radical organic [Avram, vol 2, p. 81]. Formula lor generală este **R–NO₂**.

Numele nitroderivaților se obține prin adăugarea prefixului *nitro-* la numele hidrocarburii sau compusului de bază:



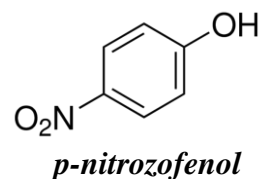
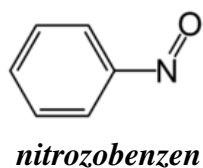
Gruparea *nitro* are efect inductiv *–I*, efect electromer *–E* și prezintă fenomen de rezonanță:



4.3. Nitrozoderivați

Nitrozoderivații conțin în moleculă grupa funcțională *nitrozo*, **N=O**, și se obțin (formal) prin înlocuirea unei grupe –OH din acidul azotos (HO–NO, HNO₂) cu un radical organic [Avram, vol 2, p. 92]. Formula lor generală este **R–NO**.

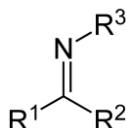
Denumirea nitrozoderivaților se obține prin adăugarea prefixului *nitrozo-* la numele hidrocarburii sau compusului organic:



Sunt stabili și izolabili numai nitrozoderivații terțiari (aromatici sau alifatici), ceilalți trec în forme tautomere mai stabile. Grupa nitrozo are efect inductiv $-I$ și efect electromer $-E$.

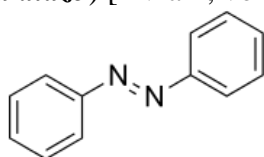
4.4. Imine

Iminele sunt compuși organici în care atomul de azot este legat de un atom de carbon printr-o **legătură dublă** $C=N$:

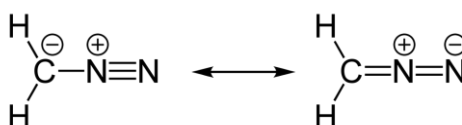


4.5. Azoderivați

Azoderivații sunt compuși ce conțin doi atomi de azot legați printr-o legătură dublă, $N=N$ (**grupă diazo**) [Avram, vol 2, p. 96]:



azobenzen

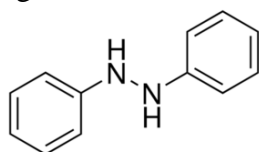


diazometan

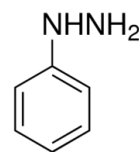
Azoderivații alifatici sunt instabili și se descompun termic (exploziv) cu eliminare de azot. Azoderivații aromatici (ex. azobenzenul) sunt stabili prin rezonanță.

4.6. Hidrazoderivați

Hidrazoderivații provin (formal) de la hidrazină (H_2N-NH_2), prin înlocuirea câte unui atom de hidrogen cu un radical organic [Avram, vol 2, p. 96]:



hidrazobenzen (1,2-difenilhidrazină)



fenilhidrazină

5. Compuși ai fosforului

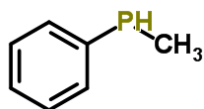
Deși fosforul urmează imediat după azot în grupa a 5-a principală a sistemului periodic, combinațiile organice ale celor două elemente au proprietăți mult diferite [Nenițescu, p. 621].

5.1. Fosfine

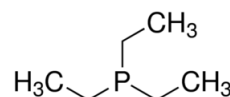
Fosfinele se obțin din fosfină, PH_3 , denumită și fosfan sau hidrogen fosforat. Formula generală este R_nPH_{3-n} (R = radical organic).

Fosfinele pot fi **primare** (RPH_2), **secundare** (R_2PH) sau **terțiare** (R_3P).

Denumirea fosfinelor se face adăugând prefixul radicalului **R** la numele **fosfină**:



fenil, metil fosfină



trietilfosfină

Atunci când grupa $-PH_2$ nu este grupă principală într-un compus, ea se denumește ca prefix **fosfino-**.

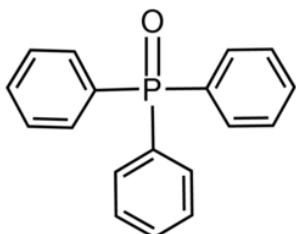
Fosfinele primare sunt mai puțin bazice decât aminele primare corespunzătoare, dar diferența de bazicitate între fosfinele primare, secundare și terțiare este mult mai pronunțată

decât la amine. Fosfinele terțiare sunt mai bazice decât cele secundare, deoarece în acest caz nu apar împiedicări sterice la atomul de fosfor (pentru că acesta are un volum mai mare decât cel de azot) [Nenițescu, p. 622].

5.2. Fosfinoxizi

Fosfinoxizii sunt compuși cu formula generală R_3PO , care conțin o **grupare fosforil** $P=O$ (R = radical alchil sau aril).

Denumirea fosfinoxizilor se face pornind de la fosfina din care provin:



trifenilfosfinoxid sau *oxid de trifenilfosfină*

5.3. Fosfiti

Fosfiii sunt derivați organici ai acidului fosforos, $P(OH)_3$, având formula generală $P(OR)_3$, unde R este un radical organic.

Ei pot fi denumiți fie ca derivați ai fosfinei, fie ca derivați ai acidului fosforos: de ex. $P(OCH_3)_3$ este denumită fie **trimetoxifosfină**, fie **trimetil fosfit** (sau **fosfit de trimetil**).

5.4. Fosfați

Fosfații sunt esteri organici ai acidului fosforic, $P=O(OH)_3$, cu formula generală $P(=O)(OR)_3$, unde R este un radical organic.

Ei se denumesc ca derivați ai acidului fosforic: de ex., $PO(OCH_3)_3$ este denumit **fosfat de trimetil** sau **trimetilfosfat**.

5.5. Fosfonați

Fosfonații sunt esteri organici ai acidului fosfonic, $HPO(OH)_2$, și au formula generală $RPO(OR)_2$, unde R este un radical organic.

Ei se denumesc ca derivați ai acidului fosfonic:



fosfonat de dimetil (dimetilfosfonat)



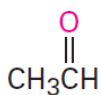
fosfonat de trimetil (trimetilfosfonat)

6. Compuși carbonilici

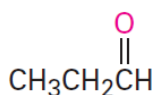
Compuși carbonilici conțin **gruparea carbonil** ($C=O$). **Aldehidele** ($RCHO$) și **cetonele** (R_2CO) sunt printre ei mai întâlniți compuși în natură (de ex., parfumul trandafirilor este dat de mai mulți compuși printre care cetona β -damascenonă), iar în industria chimică se obțin în cantități mari pentru utilizarea ca solvenți sau ca intermediari în sinteza de materiale izolatoare, rășini adezive etc. [McMurry, p. 695].

6.1. Aldehide

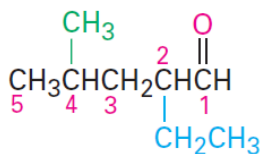
Aldehidele se denumesc (IUPAC) prin adăugarea sufixului *-al* sau *-carbaldehidă* la numele hidrocarbunii cu același număr de atomi de carbon [McMurry, p. 696]. Catena principală trebuie să conțină grupa $-CHO$, iar numerotarea începe la carbonul din gruparea $-CHO$, care primește întotdeauna numărul 1:



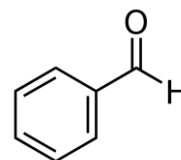
etanal
(*acetaldehidă*)



propanal
(*propionaldehidă*)



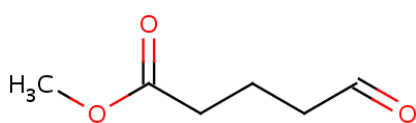
2-etil-4-metil-pentanal



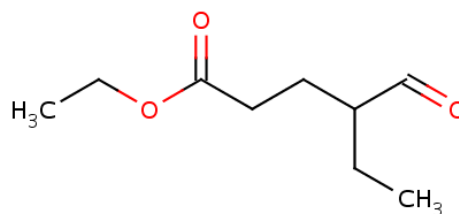
*benzen**carbaldehidă*
(*benzaldehidă*)

Denumirea uzuală se formează prin adăugarea sufixului *-aldehidă* la rădăcina numelui acidului carboxilic corespunzător (*acetaldehidă*, de la acid acetic) sau prin adăugarea cuvântului *aldehidă* înaintea numelui acidului (*aldehidă acetică*, de la acid acetic).

În cazul în care există și alte grupări funcționale cu prioritate mai mare (vezi mai jos subcapitolul despre *ordinea de prioritate a grupărilor funcționale*), gruparea $-\text{CHO}$ se poate denumi *oxo* (dacă este parte a catenei de bază) sau *formil* (dacă nu este parte a catenei de bază):



5-oxopentanoat de metil

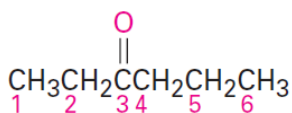


4-formilhexanoat de etil

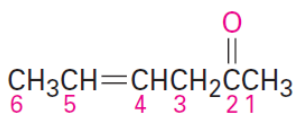
Unele aldehide au alte denumiri uzuale, de ex.: $\text{OHC}-\text{CHO}$ (*etandial*) este denumită uzual *glioxal*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ (*propenal*) este denumită *acroleină*.

6.2. Cetone

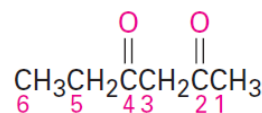
Cetonele se denumesc prin adăugarea sufixului *-onă* la numele hidrocarburii de bază. Catena de bază trebuie să conțină gruparea cetonică, iar numerotarea începe de la capătul cel mai apropiat de gruparea carbonil [McMurry, p. 697]:



3-hexanonă
(*hexan-3-onă*)

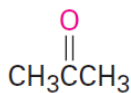


4-hexen-2-onă
(*hex-4-en-2-onă*)

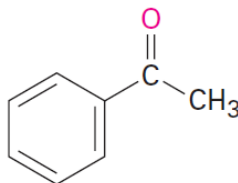


2,4-hexandionă

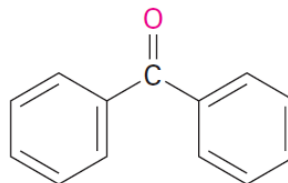
Numele uzuale ale cetonelor se formează numind (în ordine alfabetică) radicalii legați de gruparea carbonil, la care se adaugă cuvântul cetonă. De asemenea, mai multe cetone au nume uzuale:



dimetil cetonă
(*acetonă*)

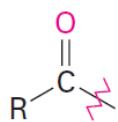


fenil metil cetonă
(*acetofenonă*)

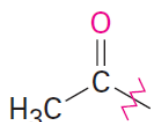


difenil cetonă
(*benzofenonă*)

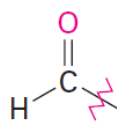
Atunci când ne referim la o grupare $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ca substituent, ea poartă numele de *grupă acil*:



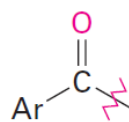
grupă acil



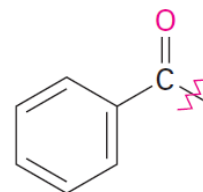
grupă acetil



grupă formil

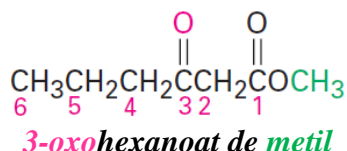


grupă aroil



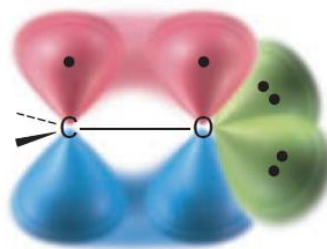
grupă benzoil

Ca și în cazul alchidelor, dacă sunt prezente și alte grupe funcționale cu prioritate mai mare iar grupa carbonil este substituent la catena de bază, se utilizează prefixul **oxo**:



6.3. Proprietăți și reacții caracteristice compușilor carbonilici

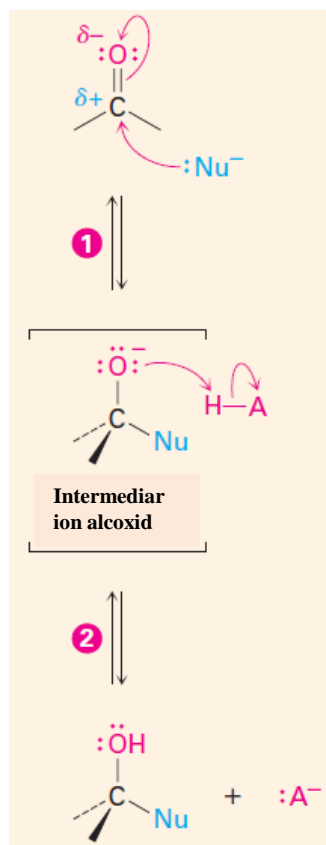
Legătura dublă **C=O** din gruparea carbonil este similară în multe privințe cu legătura dublă **C=C** [McMurry, p. 688]. Atomul de carbon este hibridizat sp^2 și formează trei legături σ și o legătură π . Una din legăturile σ și legătura π formează legătura dublă cu oxigenul (hibridizat și el sp^2 ; cele două perechi de electroni neparticipanți ai oxigenului ocupă ceilalți doi orbitali hibridi sp^2):



Legătura **C=O** este mai scurtă și mai puternică decât legătura **C=C**, și este puternic polarizată datorită caracterului mai electronegativ al oxigenului. Ca urmare, **atomul de carbon are o sarcină parțială pozitivă**, are **caracter electrofil (acid Lewis)** și va reacționa cu compuși nucleofili. **Atomul de oxigen** va avea o **sarcină parțială negativă**, este **nucleofil (bază Lewis)** și va reacționa cu compuși electrofili.

Reacția caracteristică a compușilor carbonilici este **adiția nucleofilă**, în care un compus nucleofil este adăugat la atomul de carbon electrofil (cu sarcină parțială pozitivă) al grupei carbonil:

1 Reactantul nucleofil $:\text{Nu}^-$ atacă atomul de carbon electofil (cu sarcină parțială pozitivă) și produce deplasarea perechii de electroni π din legătura dublă $\text{C}=\text{O}$ către oxigen, cu formarea unui *intermediar alcoxid*. Atomul de carbon al grupei carbonil se *rehibridizează* de la sp^2 la sp^3 în timpul reacției, iar intermediarul alcoxid are *geometrie tetraedrică*.



2 Ionul alcoxid este protonat, fie de un acid H-A din mediul de reacție, fie de către solvent, cu formarea produsului de adiție, un alcool neutru.

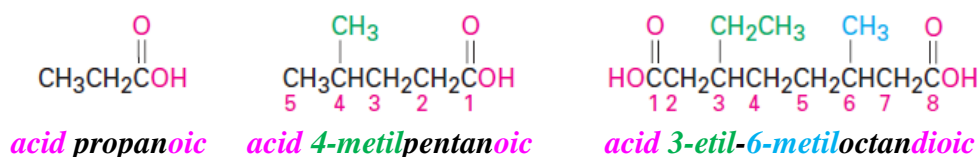
7. Compuși carboxilici

Acizii carboxilici se întâlnesc des în natură (acid acetic în oțet, acid butanoic în untul ranced, acizii grași ca precursori ai uleiurilor vegetale și grăsimilor etc.), sunt prezenți în majoritatea căilor metabolice din corpul uman și reprezintă materiile prime pentru obținerea derivaților carboxilici: cloruri acide, esteri, amide, tioesteri, nitrili [McMurry, p. 751].

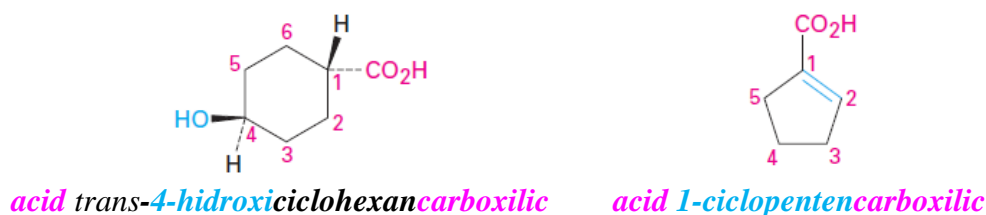
7.1. Acizi carboxilici

Acizii carboxilici conțin în moleculă *gruparea carboxil* ($-\text{COOH}$, notată și $-\text{CO}_2\text{H}$).

Denumirea acizilor carboxilici se face adăugând înaintea numelui hidrocarbunii corespunzătoare cuvântul *acid*, iar la final sufixul *-oic/ -dioic* etc. [McMurry, p. 752]:

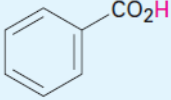


Acizii care au gruparea $-\text{COOH}$ legată de un ciclu se denumesc astfel: *acid* + *numele compusului* + sufixul *-carboxilic*:



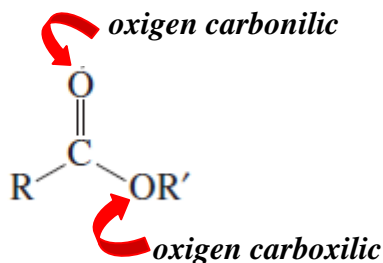
În cazul **acizilor dicarboxilici**, catena de bază trebuie să conțină cele două grupe carboxil, iar numerotarea se face astfel încât cele două grupe să aibă numere cât mai mici. Numele se formează cu cuvântul *acid*, urmat de numele hidrocarbunii și sufixul *-dioic* (vezi tabelul de mai jos).

Mulți acizi au nume uzuale:

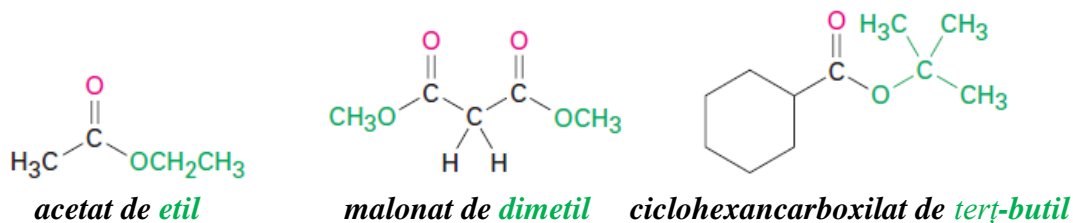
<i>Formula acidului</i>	<i>Numele uzual</i>	<i>Numele sistematic</i>
HCO ₂ H	Acid formic	Acid metanoic
CH ₃ CO ₂ H	Acid acetic	Acid etanoic
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Acid propionic	Acid propanoic
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	Acid butiric	Acid butanoic
HO ₂ CCO ₂ H	Acid oxalic	Acid etandioic
HO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	Acid malonic	Acid propandioic
HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CO ₂ H	Acid succinic	Acid butandioic
HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	Acid glutaric	Acid pentandioic
HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	Acid adipic	Acid hexandioic
H ₂ C=CHCO ₂ H	Acid acrilic	Acid 2-propenoic
HO ₂ CCH=CHCO ₂ H	Acid maleic (<i>cis</i>)	Acid 2-butendioic (<i>cis</i>)
	Acid fumaric (<i>trans</i>)	(<i>trans</i>)
	Acid benzoic	Acid benzenecarboxilic

7.2. Esteri

Esterii, RCOOR', sunt derivați ai acizilor carboxilici în care gruparea -OH este înlocuită de gruparea -OR' ca urmare a reacției acidului cu un alcool. Gruparea esterică are doi atomi de oxigen, unul carbonilic și celălalt carboxilic:



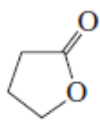
Esterii sunt denumiți prin identificarea numelui acidului de la care provin, în care sufixul *-ic* este înlocuit cu *-at*, urmat de numele grupării R' atașată de oxigenul carboxilic [McMurry, p. 786]:



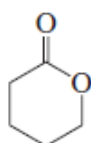
Sărurile provenite de la acizii carboxilici se denumesc în același mod (de ex., CH₃COONa este denumit **acetat de sodiu**).

Esterii ciclici se numesc **lactone**. Numele sistematic al lactonelor este **2-oxacicloalcanone** [Bruce, p. 674]. Numele uzuale se obțin din numele acidului carboxilic și o literă grecească pentru a indica atomul de carbon la care este atașat oxigenul carboxilic. Astfel, lactonele cu inele de patru membri sunt **β-lactone** (oxigenul carboxilic se leagă la

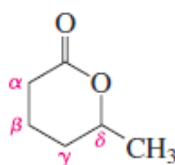
carbonul β), cele cu inele de cinci membri sunt γ -lactone, iar cele cu inele de șase membri sunt δ -lactone:



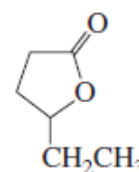
2-oxaciclopentanonă
 γ -butirolactonă



2-oxaciclohexanonă
 δ -valerolactonă



3-metil-2-oxaciclohexanonă
 δ -caprolactonă

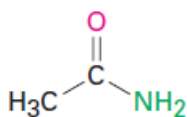


3-etil-2-oxaciclopentanonă
 γ -caprolactonă

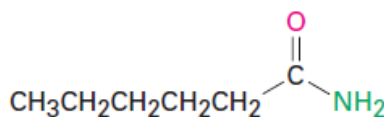
7.3. Amide

Amidele sunt derivați ai acizilor carboxilici în care gruparea $-OH$ este înlocuită cu o **grupare** $-NH_2$, $-NHR$ sau $-NR_2$. Formula generală a amidelor este **$R-CONH_2$** , **$R-CONHR'$** sau **$R-CONR_2'$** , în care R și R' sunt radicali alchil sau aril.

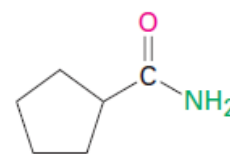
Amidele în care **grupa $-NH_2$ este nesubstituită** se denumesc prin înlocuirea sufixului $-oic$ (sau $-ic$) din denumirea acidului carboxilic corespunzător cu **$-amidă$** , sau a sufixului $-carboxilic$ cu **$-carboxamidă$** [McMurry, p. 787]:



etanamidă
(*acetamidă*)

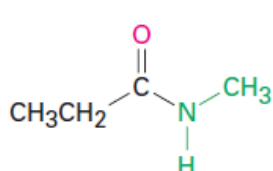


hexanamidă

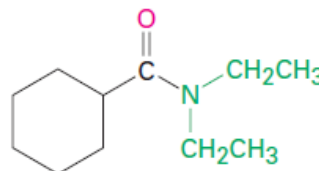


ciclopentancarboxamidă

Dacă există **substituenți la atomul de azot**, se denumesc (în ordine alfabetică) grupele substituente, apoi amida de bază. Substituenții sunt precedați de de litera **N** pentru a arăta că sunt legați direct de azot:

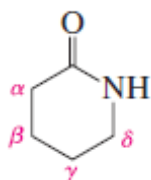


N-metilpropanamidă

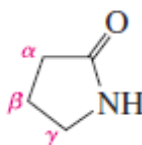


N,N-dietilciclohexancarboxamidă

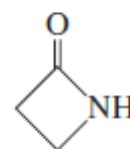
Amidele ciclice se numesc **lactame**, iar denumirile lor se formează ca și în cazul lactonelor (vezi subcapitolul *Esteri*):



2-azaciclohexanonă
 δ -valerolactamă



2-azaciclopentanonă
 γ -butirolactamă

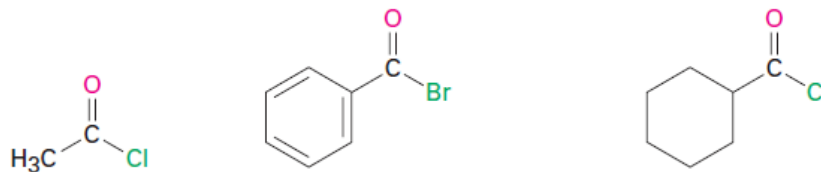


2-azaciclobutanonă
 β -propiolactamă

7.4. Halogenuri acide

Halogenurile acide sunt derivați ai acizilor carboxilici în care gruparea $-OH$ este înlocuită cu un atom de halogen, în special clor sau brom. Formula lor generală este **$R-COX$** , în care R este un radical hidrocarbonat [McMurry, p. 786].

Denumirea halogenurilor acide se face prin identificarea halogenurii și apoi a grupei acil (**R-CO-**). Numele grupei acil se obține din numele acidului corespunzător și înlocuirea sufixului *-ic* cu *-il*, sau a sufixului *-carboxilic* cu *-carbonil*:



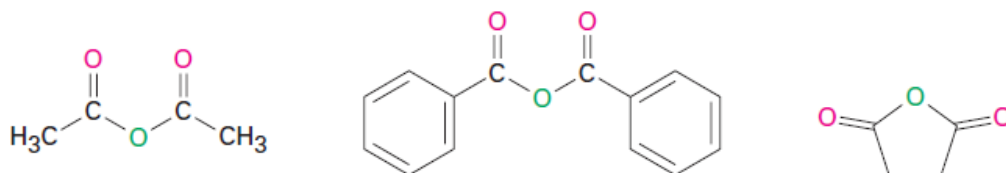
clorură de etanoil *bromură de benzencarbonil* *clorură de ciclohexancarbonil*
clorură de acetil *bromură de benzoil*
 (de la acid acetic) (de la acid benzoic) (de la acid ciclohexancarboxilic)

7.5. Anhidride acide

Anhidridele acide sunt derivați ai acizilor carboxilici în care atomul de hidrogen din gruparea $-\text{COOH}$ este înlocuit cu o **grupă acil (R-CO-)**. Formula lor generală este **R-COOCOR'** [McMurry, p. 787].

Anhidridele acide pot fi *simetrice* ($R = R'$) sau *nesimetrice* ($R \neq R'$).

Nomenclatura anhidridelor simetrice se face pornind de la numele acidului carboxilic, prin înlocuirea cuvântului *acid* cu **anhidridă**:

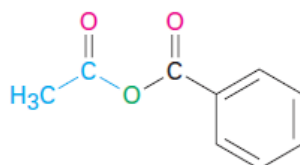


anhidridă acetică

anhidridă benzoică

anhidridă succinică

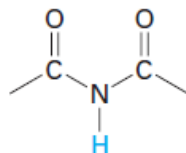
Anhidridele *nesimetrice*, care sunt obținute din doi acizi diferiți, sunt denumite citând în ordine alfabetică numele celor doi acizi după cuvintele **anhidridă mixtă**:



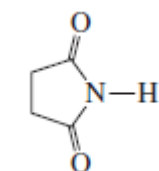
anhidridă mixtă acetică-benzoică
 (sau *anhidridă acetic-benzoică*)

7.6. Imide

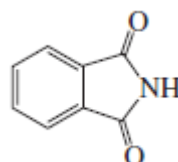
Imidele sunt similare anhidridelor acide, dar atomul de oxigen este înlocuit de o grupare **-NH**:



Denumirea sistematică a imidelor cuprinde numele acidului corespunzător, în care sufixul *-oic* sau *-ic* este înlocuit cu **-imidă**:



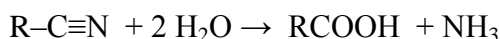
succinimidă



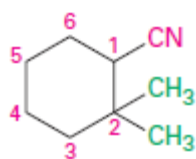
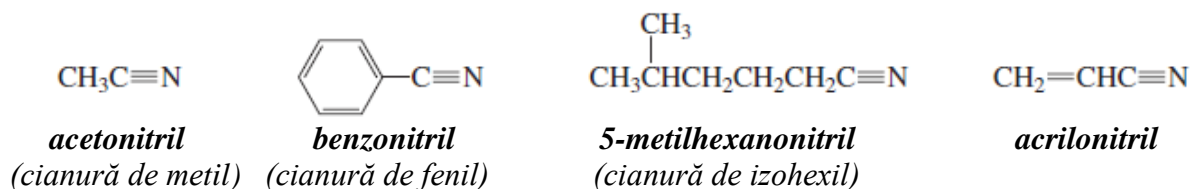
ftalimidă

7.7. Nitrili

Nitrili sunt compuși care conțin o grupare *cian* sau *nitril*, $-\text{C}\equiv\text{N}$ [McMurry, p. 754]. Ei au formula generală $\text{R}-\text{CN}$ și sunt considerați derivați ai acizilor carboxilici deoarece prin reacție cu apa formează acizi:



Denumirea nitrililor se face pornind de la numele acidului carboxilic cu același număr de atomi de carbon, înlocuind sufixul *-oic* sau *-ic* cu *-onitril*, sau prin înlocuirea sufixului *-carboxilic* cu *-carbonitril*. Atomul de carbon al grupei nitril primește numărul 1:



2,2-dimetilciclohexancarbonitril

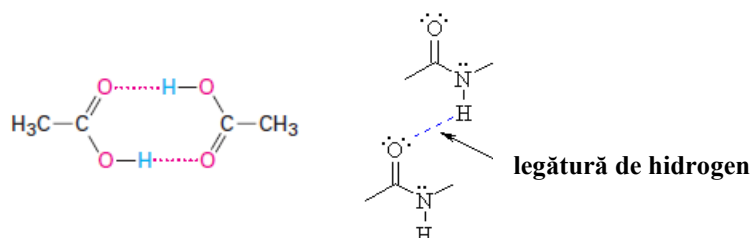
În cazul compușilor ce conțin și alte grupe, cu prioritate mai mare, gruparea nitril se denumește ca prefix *ciano-*.

7.8. Proprietăți ale acizilor carboxilici și derivaților lor

Gruparea carboxil are atomii de carbon și de oxigen hibridizați sp^2 (datorită fenomenului de rezonanță, cei doi atomi de oxigen sunt echivalenți), având geometrie plană și unghiuri de 120° . Fenomenul de rezonanță este prezent și în moleculele derivaților: esteri, anhidride, halogenuri acide și amide.

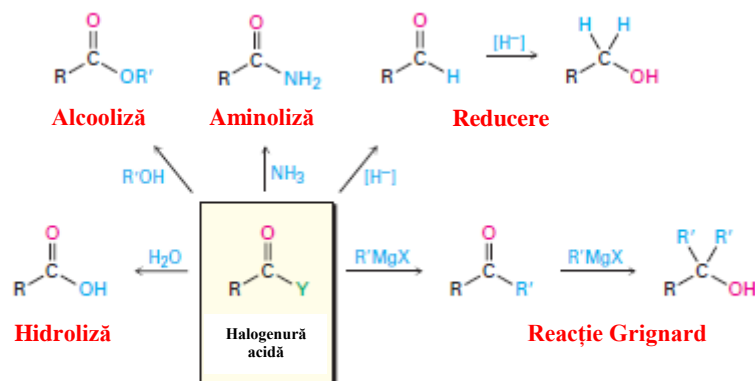
Toate aceste grupe au efect inductiv $-I$ și efect electromer $-E$.

Moleculele sunt polare, iar acizii carboxilici și amidele formează legături de hidrogen intramoleculare:



Ca urmare, punctele lor de fierbere sunt mai ridicate decât ale alcanilor cu masă molară similară.

Reacțiile prin care acizii carboxilici și derivații lor se pot obține pornind de la o halogenură acidă pot fi rezumate astfel [McMurry, p. 792]:



8. Compuși organometalici

Compușii organometalici conțin o *legătură carbon-metal*. Deoarece metalul este mai electropozitiv, *atomul de carbon are sarcină parțială negativă și este nucleofil* [Bruce, p. 466].

Cei mai comuni compuși organometalici sunt cei ai *magneziului (reacțivi Grignard)* și ai *litiului*, dar mai sunt întâlniți compuși ai Zn, Al, Cu, Sn, B (bor), Si. Mulți dintre acești compuși sunt instabili în aer.

Exemple: CH₃Li – metililitiu; (C₂H₅)₄Pb – tetraetilplumb; C₂H₅MgBr – bromură de etilmagneziu.

9. Ordinea de prioritate în nomenclatura grupelor funcționale

În compușii cu mai multe grupe funcționale trebuie stabilită o ordine de prioritate. Denumirea corespunzătoare celei mai importante grupe funcționale apare ca sufix, iar celelalte grupe sunt menționate ca prefix în ordinea priorității:

	Grupa funcțională	Structura	Sufix (pentru compuși părinți)	Prefix (pentru substituenți)	
scade prioritate a pentru grupele principale ↓	GRUPE PRINCIPALE				
	acid carboxilic	-COOH		-oic	carboxi
		Ciclu-COOH		acid carboxilic	
	acizi sulfonici	-SO ₃ H		acid sulfonic	sulfo
	anhidride			anhidridă -oică	
		Ciclu-CO-O-CO-		Anhidrida acidului carboxilic	-
	ester	-C(=O)OR		-oat	alcoxicarbonil
		Ciclu-C(=O)OR		carboxilat	
	halogenuri acide	-(C=O)X		halogenură -oil	halocarbonil
		Ciclu-(C=O)X		Halogenură de carbonil	
	amide	-(C=O)NH ₂		-amidă	amido
		Ciclu-(C=O)NH ₂		-carboxamidă	
	nitril			-nitril	ciano
		Ciclu-CN		-carbonitril	
aldehidă	-(C=O)H		-al	oxo	
	Ciclu-(C=O)H		-carbaldehida	formil	

cetonă	C=O	-onă	oxo
alcooli	-OH	-ol	hidroxi
fenoli	-OH	-ol	hidroxi
tioli	-SH	tiol	mercapto/sulfanil
amine	-NH ₂	-amină	amino
alchene	C=C	-enă	alchenil
alchine		-ină	alchinil
alcani	C-C	-an	alchil
GRUPE SECUNDARE - nu sunt prioritizate între ele			
eteri	-OR -		alcoxi
tioeteri/sulfuri	-SR -		alchiltio
halogenuri	-F, -Cl, -Br, -I		halo
nitro	-NO ₂		nitro
diazo	=N=N		diazo

Bibliografie

1. Avram, M. (1983). Chimie Organică, vol. 1, Editura Academiei RSR, București, 1983
2. Avram, M. (1983). Chimie Organică, vol. 2, Editura Academiei RSR, București, 1983
3. Bruice, P. (2003). Organic Chemistry, 4th edition, Pearson Education
4. McMurry, J. Organic Chemistry, 7th edition, Thomson Brooks/Cole, 2008
5. Nenițescu, C. D., Chimie Organică, vol I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980