

547
V 73



ACADEMIA
DE ȘTIINȚE
A MOLDOVEI

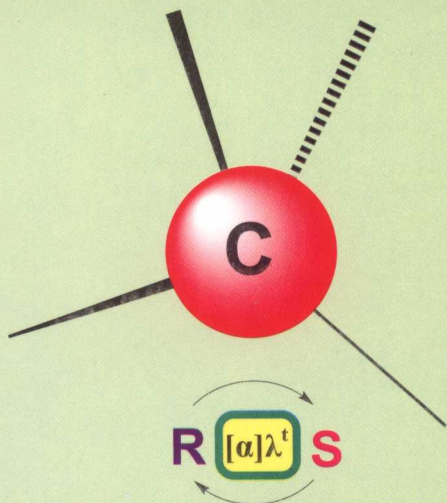


INSTITUTUL
DE CHIMIE

Pavel F. Vlad
Fliur Z. Macaev
Aculina N. Arîcu

CURS INTRODUCTIV DE STEREOCHIMIE A COMPUȘILOR ORGANICI

Manual de stereochemie



547
V73

**Academia de Științe a Moldovei
Institutul de Chimie**

**Pavel F. Vlad
Fliur Z. Macaev
Aculina N. Arîcu**

**Curs introductiv de stereochimie
a compușilor organici**

757146

Universitatea de Stat de
Medicină și Farmacie
«Nicolae Testemițanu»
Biblioteca Științifică Medicală

SL2

Chișinău 2014

Cuprins

Capitol	Titlu	Pag.
	Introducere.....	6
1	Noțiuni și metode de stereochimie.....	15
1.1	Noțiuni de bază ale teoriei tetraedrice a atomului de carbon	15
1.2	Racemici.....	20
1.3	Tipuri de modele moleculare	23
1.4	Polarimetrie. rotație specifică și molară	24
1.5	Fundamentarea ipotezei tetraedrice a lui van't Hoff.....	28
1.6	Formulele de proiecție Fischer	30
1.7	Compuși cu câțiva atomi de carbon asimetrici. Diastereoizomeri și mezoforme. Numărul de izomeri	33
1.8	Atomi și grupuri echivalente (homotopice), enantiotopice și diastereotopice	37
1.9	Obținerea racemicilor.....	43
1.10	Scindarea (dedublarea) racemicilor	45
1.11	Scindarea prin formarea diastereomerilor	48
1.12	Scindarea racemicilor prin intermediul complexilor	51
1.13	Scindare adsorbțională (adsorbtivă).....	52
1.14	Metode cinetice de scindare a racemicilor.....	53
1.15	Scindarea biochimică a racemicilor.....	56
1.16	Configurație relativă și absolută	57
1.17	Configurație absolută	63
1.18	Metoda chimică de corelare a configurațiilor	68
1.19	Corelarea prin diastereomeri	71
1.20	Corelarea prin cvasiracemați.....	73
1.21	Metode optice de corelare a configurației.....	75
1.22	Dispersia optică rotatorie (DOR).....	78
1.23	Regula octantelor	83
1.24	Metode spectrale de determinare a configurației ...	85

2	Stereochimia compușilor cu legătură simplă carbon-carbon	88
2.1	Nomenclatura conformerilor	90
2.2	Stabilitatea conformerilor	91
2.3	Metode de determinare a conformațiilor.....	98
2.4	Chiralitate moleculară. Atropoizomerie	99
3	Sinteza asimetrică	101
3.1	Sinteze asimetrice cu substraturi optic active.....	101
3.2	Sinteze asimetrice cu reactanți optic activi.....	104
3.3	Sinteze asimetrice cu catalizatori optic activi.....	105
3.4	Sinteze asimetrice cu solvenți optic activi.....	105
3.5	Reacții asimetrice enzimatic.....	107
3.6	Reacții asimetrice absolute	107
3.7	Metode de determinare a purității optice	108
4	Stereochimia compușilor cu legături duble. Izomerie geometrică	112
4.1	Nomenclatura izomerilor geometrici	113
4.2	Determinarea configurației olefinelor	114
4.3	Stabilitatea și conversia reciprocă a compușilor etilenici izomerici <i>cis-trans</i>	118
4.4	Stereochimia sistemelor dienice conjugate	120
4.5	Stereochimia cumulenelor	121
5	Stereochimia compușilor cu azot	123
6	Stereochimia compușilor ciclici	126
6.1	Teoria tensiunii ciclurilor Baeyer.....	128
6.2	Stereochimia ciclurilor	130
6.2.1	Stereochimia ciclopropanului	130
6.2.2	Stereochimia ciclobutanului	131
6.2.3	Stereochimia ciclopentanului	132
6.2.4	Stereochimia ciclohexanului	133
6.2.5	Regula Auwers-Skeet	137
6.3	Stereochimia ciclohexenei	137
6.4	Stereochimia cicloheptanului și ciclooctanului	138
6.5	Stereochimia compușilor cu cicluri medii	138
6.6	Efecte și reacții transanulare	141
6.7	Conceptul tensiunii-J (tensiune browniană).....	143
6.8	Stereochimia sistemelor condensate	144

6.9	Sisteme cu punte	149
7	Stereochimia compușilor aromatici	154
8	Stereochimia dinamică	156
8.1	Inversia Walden	156
8.2	Reacții de substituție la atomul de carbon saturat	157
8.3	Reacții de substituție nucleofilă (S_N)	158
8.4	Substituție monomoleculară S_N1	159
8.5	Substituție nucleofilă bimoleculară S_N2	160
8.5.1	Factorii care influențează asupra tipului de substituție S_N	161
8.6	Reacții de substituție electrofilă S_E la atomii de carbon saturați.....	168
8.7	Substituție radicalică S_R la atomul de carbon saturat	173
8.8	Stereochimia reacțiilor de eliminare	176
8.9	Eliminarea monomoleculară $E1$	185
8.10	Stereochimia reacțiilor de adiție	188
8.10.1	Adiție electrofilă AdE	188
8.10.2	Reacțiile de adiție nucleofilă AdN	190
8.10.3	Reacții de adiție radicalică AdR	192
8.10.4	Reacții de adiție moleculară AdM	195
9	Stereochimia compușilor macromoleculari	196
9.1	Polimerizare stereoregulată	198
10	Reacții stereoselective și stereospecifice	203
	Referințe	206