

Roser Gorchs i Altarriba
Àngels Galán i Giró

Química orgànica.

**Estudi, reactivitat i aplicació dels
principals compostos orgànics**

Primera edició: Octubre 2003

Aquesta publicació s'acull a la política de normalització lingüística i ha comptat amb la col·laboració del Departament de Cultura i de la Direcció General d'Universitats, de la Generalitat de Catalunya.

En col·laboració amb el Servei de Llengües i Terminologia de la UPC

Disseny de la coberta: Edicions UPC

© Els autors, 2003

© Edicions UPC, 2003
Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, SL
Jordi Girona 31, 08034 Barcelona
Tel. 93 401 68 83 Fax 93 401 58 85
Edicions Virtuals: www.edicionsupc.es
e-mail: edicions.virtuals@upc.es

Producció: CPET (Centre de Publicacions del Campus Nord)
La Cup. Gran Capità s/n, 08034 Barcelona

Dipòsit legal: B-41590-2003
ISBN: 84-8301-739-3

Són rigorosament prohibides, sense l'autorització escrita dels titulars del copyright, sota les sancions establertes a la llei, la reproducció total o parcial d'aquesta obra per qualsevol procediment, inclosos la reprografia i el tractament informàtic, i la distribució d'exemplars mitjançant lloguer o préstec públics.

Presentació

Aquest llibre ha estat concebut com a suport per a l'estudiant d'*Enginyeria Tècnica Industrial*, especialitat "*Processos Químics*" i s'ha adequat als descriptors del B.O.E. per l'assignatura troncal de *Química Orgànica*.

La necessitat d'adaptar l'assignatura anual a quadrimestral, segons l'actual *Pla d'Estudis*, va ser-ne un dels principals motius; un estudiant d'enginyeria, sigui Tècnica o bé Superior, ha de tenir un coneixement bàsic assumible. D'altra banda la majoria de textos de Química Orgànica presenten un programa molt extens, pensat bàsicament per a estudiants de llicenciatures (Química, Farmàcia o Biologia en són alguns exemples) amb un tractament científic d'alt nivell.

L'estudi de la Química Orgànica exigeix aprendre i dominar un llenguatge particular; requereix també d'un raonament diferent al de les Matemàtiques i la Física, de manera que l'estudi es fa més difícil i, sovint el temps que l'alumne hi dedica és molt superior al recomanable. El fet de disposar d'un llibre adequat al programa, permet avançar millor en l'aprenentatge, en part perquè el temps que es dedicava habitualment a prendre apunts, actualment s'inverteix en la resolució d'un major nombre d'exercicis alhora que permet aplicar diverses tècniques (l'autoaprenentatge, l'aprenentatge cooperatiu o bé l'autoavaluació en són els principals exemples), que impliquen una major participació de l'alumne. El resultat és que l'alumne avança més i millor, amb una inversió inferior de temps dedicat.

En quant als continguts, s'han dividit en dues parts. **La primera part** inclou l'estudi bàsic dels principals compostos orgànics, el qual es compon de: (1) la normativa per anomenar els compostos, (2) l'anàlisi de l'estructura del compost en qüestió i (3) les propietats físiques i químiques que se'n deriven; s'especifica (4) la font d'origen natural que permet la seva obtenció, si s'escau, així com (5) les utilitats més importants. **La segona part** compren les principals transformacions, pròpies de cada família de compostos i s'exposen els aspectes essencials per entendre el comportament dels compostos orgànics. En cada part, s'inclou un tema introductori amb la nomenclatura, simbologia i llenguatge necessari per entendre la matèria corresponent.

Cal destacar l'enfocament que se l'hi ha donat al text ja que té com a finalitat ser una eina que doni els principis bàsics per preveure, així com justificar, el comportament dels compostos orgànics.

Índex

Part I – Estudi dels principals compostos orgànics

1 Química orgànica: aspectes generals

1.1	Propietats del carboni (C)	13
1.2	Propietats de les molècules orgàniques	14
1.3	Sistemes de representació de les estructures moleculars	17
1.4	Grups funcionals	19
1.5	Classificació dels compostos orgànics	20
1.6	Estructures ressonants	21
1.7	Forces intermoleculars	22

2 Hidrocarburs alifàtics saturats: alcans

2.1	Estructura dels alcans. Formació d'enllaços sigma (σ)	25
2.2	Formulació i nomenclatura IUPAC dels alcans	27
2.3	Propietats físiques dels alcans	30
2.4	Estabilitat relativa dels cicloalcans	32
2.5	Estereoisomeria dels cicloalcans	33
2.6	Utilitats i obtenció	34

3 Hidrocarburs alifàtics insaturats: alquens

3.1	Estructura dels alquens	37
3.2	Formació de l'enllaç doble C=C. Formació de l'enllaç pi (π)	37
3.3	Formulació i nomenclatura	40
3.4	Propietats físiques	43
3.5	Estabilitat dels alquens	44
3.6	Alquens conjugats	46
3.7	Obtenció, utilitats i presència en la natura	47

4 Hidrocarburs alifàtics insaturats: alquins

4.1	Descripció electrònica de l'enllaç triple carboni-carboni ($C\equiv C$)	51
4.2	Formulació i nomenclatura	53
4.3	Hidrocarburs amb enllaços dobles i triples.....	53
4.4	Propietats físiques dels alquins	54
4.5	Acidesa dels alquins	55
4.6	Obtenció, utilitats i presència en productes naturals	56

5 Hidrocarburs aromàtics

5.1	Estructura del benzè	59
5.2	Descripció electrònica del benzè	60
5.3	Concepte d'aromaticitat	61
5.4	Formulació i nomenclatura dels hidrocarburs aromàtics	63
5.5	Estabilitat relativa de diversos compostos insaturats	65
5.6	Propietats físiques dels hidrocarburs aromàtics	66
5.7	Obtenció, utilitats i presència en productes naturals	69

6 Compostos orgànics halogenats

6.1	Estructura dels compostos orgànics halogenats	73
6.2	Formulació i nomenclatura	73
6.3	Propietats físiques	74
6.4	Estabilitat	77
6.5	Obtenció i utilitat dels compostos halogenats	77

7 Compostos organometàl·lics

7.1	Estructura dels compostos organometàl·lics	79
7.2	Formulació i nomenclatura	79
7.3	Obtenció i aplicacions	80

8 Compostos hidroxílics

8.1	Estructura dels alcohols	81
8.2	Formulació i nomenclatura	82
8.3	Propietats físiques	84
8.4	Acidesa dels alcohols i fenols	87
8.5	Obtenció i utilitats dels alcohols i fenols	87

9 Èters

9.1	Estructura dels èters	89
9.2	Formulació i nomenclatura	89
9.3	Propietats físiques	91
9.4	Reactivitat	92
9.5	Utilitats	92

10 Amines

10.1	Estructura de les amines	95
10.2	Formulació i nomenclatura	96
10.3	Propietats físiques	98
10.4	Basicitat de les amines	100
10.5	Utilitats de les amines	101

11 Compostos carbonílics: aldehids i cetones

11.1	Estructura dels compostos carbonílics	103
11.2	Formulació i nomenclatura	104
11.3	Propietats físiques	106

11.4	Tautomeria ceto-enòlica	109
11.5	Caràcter electròfil del grup carbonil	111
11.6	Utilitats	112

12 Compostos carbonílics: àcids carboxílics i derivats

12.1	Estructura dels àcids carboxílics i els seus derivats	113
12.2	Formulació i nomenclatura	114
12.3	Propietats físiques	121
12.4	Acidesa dels àcids carboxílics	124
12.5	Caràcter electròfil del carboni carbonílic (C=O) en els àcids carboxílics i els seus derivats ..	126
12.6	Acidesa dels H α respecte al grup carbonil	128
12.7	Utilitats	129
12.8	Consideracions generals sobre el seu origen	130

Annex: Formulació i nomenclatura	131
---	-----

Part II – Comportament químic dels compostos orgànics

13 Introducció a la reactivitat dels compostos orgànics

13.1	Simbolismes	135
13.2	Llenguatge químic	137
13.3	Termodinàmica de les reaccions químiques	140
13.4	Mecanisme de les reaccions químiques	142
13.5	Cinètica de les reaccions químiques	143
13.6	Intermedis de reacció	144
13.7	Factors que influeixen en el comportament químic d'un compost	147
13.8	Tipus de reaccions	148
13.9	Síntesi orgànica	150
13.10	Plantejament d'una síntesi orgànica	151

14 Reactivitat dels hidrocarburs alifàtics saturats: alcans

14.1	Reacció de substitució. Halogenació d'alcans	153
14.2	Reacció de combustió	156
14.3	Reacció de dissociació	157
14.4	Reacció de reformació	157
14.5	Reacció d'alquilació	157
14.6	Cracking tèrmic (piròlisi)	158
14.7	Cracking catalític	158

15 Reactivitat dels hidrocarburs alifàtics insaturats: alquens

15.1	Mecanisme de la reacció d'addició electròfila a un enllaç doble	159
15.2	Reaccions d'addició electròfila a alquens aïllats	160
15.3	Reaccions dels alquens conjugats	170

16 Reactivitat dels hidrocarburs alifàtics insaturats: alquins

16.1	Formació d'alquins	175
16.2	Reducció metàl·lica d'alquins. Obtenció de l'alquè <i>trans</i>	175
16.3	Addicions a l'enllaç triple (C≡C)	177
16.4	Reaccions Diels-Alder dels alquins	182

17 Reactivitat dels hidrocarburs aromàtics

17.1	Reacció de substitució electròfila aromàtica (S_{EA})	183
17.2	Efectes activadors i orientadors dels grups units a un anell de benzè	190
17.3	Orientació dels grups en benzens dissubstituïts	197
17.4	Reaccions consecutives en benzens substituïts	198
17.5	Comportament químic del radical benzil	199

18 Reactivitat dels derivats d'hidrocarburs

18.1	Nucleòfils	201
18.2	Reacció de substitució nucleòfila (S_N)	204
18.3	Factors que afecten la rapidesa de les reaccions S_N2 i S_N1	209
18.4	Reacció d'eliminació (E)	211
18.5	Reactivitat dels halogenurs d'alquil	213
18.6	Reactivitat dels alcohols	214
18.7	Reactivitat dels compostos organometàl·lics	216

19 Reactivitat dels compostos carbonílics

19.1	Reacció d'addició nucleòfila al carboni carbonílic	218
19.2	Reactivitat dels ions enolat	223
19.3	Condensacions entre compostos carbonílics de $2n$ grau d'oxidació: aldehids i cetones	227
19.4	Condensacions entre compostos carbonílics de $3r$ grau d'oxidació o d'aquests amb aldehids i/o cetones	230
19.5	Descarboxilació dels àcids β -dicarboxílics i dels β -cetoàcids	232

20 Reaccions d'oxidació i de reducció dels compostos orgànics

20.1	Oxidació d'alquens	233
20.2	Oxidació dels alquins	236
20.3	Oxidació d'alcohols	237
20.4	Oxidació d'aldehids i cetones	238
20.5	Reaccions de reducció	240

Bibliografia	243
---------------------	-----

Símbols i abreviatures	245
-------------------------------	-----

Part I

Estudi dels principals compostos orgànics

1 Química orgànica: aspectes generals

És la part de la química que estudia les estructures, propietats i reaccions dels compostos de carboni.

Els compostos de carboni s'anomenen orgànics perquè constitueixen molts dels productes dels quals estan formats els organismes vius. Berzelius (1807) va donar el nom de compostos orgànics al conjunt de substàncies que s'obtenen dels organismes vius. Avui dia es conserva aquesta definició malgrat que existeixen productes detergents, insecticides, plàstics,... que no són fabricats industrialment i que no tenen un origen orgànic (encara que hi ha alguna planta que fabrica petites quantitats de productes amb característiques insecticides o detergents).

Els compostos orgànics estan formats bàsicament per C i H. Alguns d'ells, a més, poden contenir altres elements com ara N, O, S, P i halògens ($X = F, Cl, Br, I$), encara que en menor proporció.

Els compostos de carboni són molt importants, ja que formen part dels organismes vius i, d'altra banda, molts processos industrials es dediquen a l'obtenció i transformació de productes químics orgànics. El 95% de les substàncies que es van descobrir cada any són orgàniques. El gener de 1990 el Chemical Abstracts Service (American Chemical Society) tenia fitxats 10 milions de compostos; cada any s'afegeixen a aquesta llista aproximadament 600.000 nous compostos, dels quals el 95% són orgànics. El 75% dels processos industrials estan basats en reaccions orgàniques.

Durant els últims 100 anys s'ha après a transformar els compostos de carboni en medicines, combustibles i altres derivats, a escala industrial.

1.1 Propietats del carboni (C)

1.1.1 Electronegativitat

És una mesura de la capacitat que té un àtom que forma part d'un enllaç covalent, per atreure els electrons d'enllaç cap a ell. L'element més electronegatiu és el fluor, mentre que el menys electronegatiu és el liti. A la figura 1.1 es mostren els valors corresponents a l'electronegativitat dels deu primers elements de la taula periòdica. El carboni té una electronegativitat intermèdia.

Element	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
electronegativitat	2,1	-	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	-

Fig. 1.1

1.1.2 Configuració electrònica

El carboni té un nombre atòmic de 6. La seva configuració electrònica és $1s^2 2s^2 2p^2$. A la figura 1.2 es mostra com té distribuïts els electrons en aquests nivells energètics.

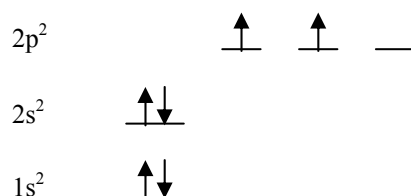
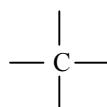


Fig. 1.2

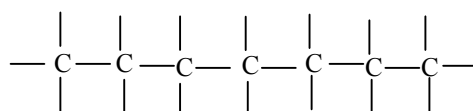
A partir de la configuració electrònica deduïm que el carboni hauria de ser divalent (un carbè), és a dir, podria formar dos enllaços covalents.



De fet, el comportament del carboni és tetravalent, perquè pot formar quatre enllaços covalents.



El carboni té la propietat, gairebé exclusiva, de formar enllaços covalents estables amb altres àtoms de carboni. Aquestes cadenes poden ser de llargària diversa. El fet pel qual uns àtoms s'uneixen de forma que originen cadenes es coneix amb el nom de *concatenació*.



1.2 Propietats de les molècules orgàniques

1.2.1 Energia d'enllaç

És l'energia necessària per trencar un enllaç covalent. Com que es tracta d'energia aportada (procés endotèrmic), com més gran sigui aquest valor més fort serà un enllaç. A la taula 1.1 es mostren els valors d'energia d'enllaç d'alguns enllaços covalents. Aquests valors són orientatius ja que varien lleugerament depenent de la resta d'enllaços covalents que contingui una molècula.

Taula 1.1 Valors d'energia d'enllaç d'alguns enllaços covalents

Enllaç covalent	Energia d'enllaç kcal/mol
C-C	83
N-N	38
O-O	33
C-H	99
N-H	93
O-H	111
C-Br	66
C-O	86
Si-Si	42
Si-C	69

1.2.2 Polaritat dels enllaços covalents

El carboni pot formar enllaços covalents amb altres àtoms de carboni, com també amb altres elements de la taula periòdica, els més habituals dels quals són: l'hidrogen, l'oxigen, el nitrogen, el sofre, el fòsfor, i els halògens. Només l'enllaç senzill C-C es considera que és covalent pur. Els enllaços que el carboni forma amb àtoms més electronegatius que ell són més o menys polars depenent de la diferència d'electronegativitats entre els dos àtoms que formen l'enllaç.

Per indicar la diferència d'electronegativitat entre els àtoms que formen part d'un enllaç covalent s'utilitzen diversos simbolismes. Es fa servir la lletra grega δ (delta) per indicar la densitat de càrrega electrònica al voltant d'un àtom, i s'acompanya dels signes (+) o (-) segons en tingui un excés (δ^+) o un defecte (δ^-). També es pot utilitzar una fletxa situada al damunt de l'enllaç, de forma que la punta de la fletxa indica on es troba la densitat de càrrega negativa. A la figura 1.3 se'n mostren diversos exemples.

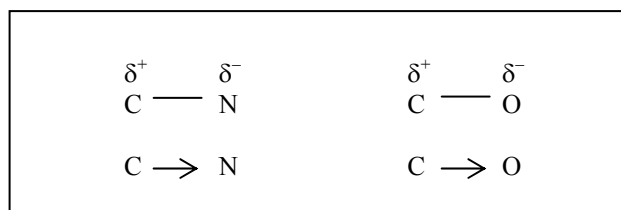


Fig. 1.3 Sistemes emprats per representar la densitat de càrrega en un enllaç covalent

1.2.3 Polaritat de les molècules

Els moments dipolars són magnituds vectorials (tenen mòdul, direcció i sentit). El moment dipolar total (μ_t) d'una molècula ve donat per la suma dels moments dipolars parcials i depèn, per tant, del tipus d'enllaços que un compost té i de la seva distribució en l'espai (geometria molecular).

Un compost orgànic és polar si existeix un moment dipolar net (μ_t) diferent de zero. Això dependrà dels enllaços polars que tingui i de la geometria de la molècula.

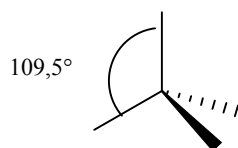
A la figura 1.4 es mostren els moments dipolars que presenten les molècules de diclorometà ($\mu_t \neq 0$, té dos moments dipolars d'igual magnitud però que donen una resultant neta) i de tetraclorometà ($\mu_t = 0$, té quatre moments dipolars distribuïts en l'espai de tal forma que s'anul·len entre ells).



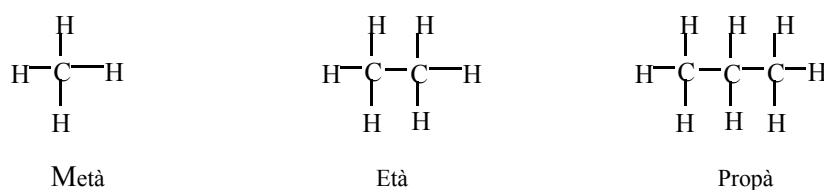
Fig. 1.4 Moments dipolars del diclorometà i del tetraclorometà

1.2.4 Estructures moleculars de les cadenes hidrocarbonades

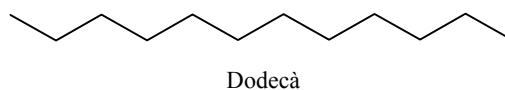
Els compostos orgànics formats únicament per carboni i hidrogen se'ls anomena *compostos hidrocarbonats o hidrocarburs (HC)*. En aquests compostos, el carboni és tetravalent i té els enllaços covalents seguint una disposició tetraèdrica al voltant de cada àtom de carboni, de manera que formen entre si angles de $109,5^\circ$.



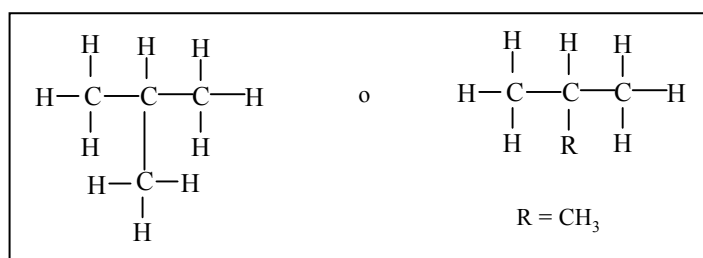
Una cadena formada per diversos enllaços C-C s'anomena *cadena lineal*.



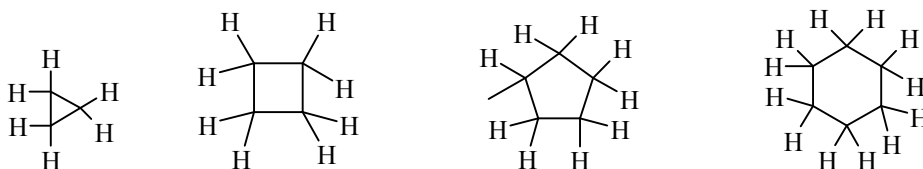
Les cadenes lineals tenen forma de ziga-zaga ja que són el resultat d'unir els vèrtexs de diversos tetraèdres.



Quan, en una cadena lineal, se substitueix un hidrogen per una altra cadena hidrocarbonada, en resulta un *hidrocarburi ramificat*. Aquests substituents s'anomenen *radicals* i se simbolitzen amb la lletra *R* (radical alquil).



Els àtoms de carboni també es poden unir per formar cadenes hidrocarbonades cícliques. Les més comunes són les que contenen 3, 4, 5 i 6 àtoms de carboni. En les representacions que es mostren dels cicles de 3 a 6 àtoms de carboni, els àtoms de carboni coincideixen amb els vèrtexs del cicle. Cada àtom de carboni està enllaçat a dos carbonis i a dos hidrògens.



1.3 Sistemes de representació de les estructures moleculars

Els compostos orgànics es poden representar de diverses formes i cadascuna d'elles proporciona un tipus d'informació diferent.

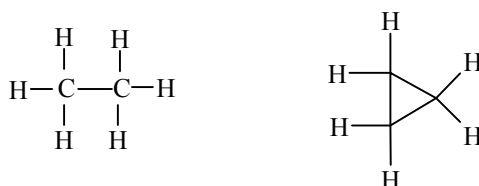
1.3.1 Fòrmula empírica: És la forma més simple de descriure un compost. Descriu la proporció en què es troben els diferents tipus d'àtoms que formen part del compost. Dóna poca informació. S'utilitza bàsicament per determinar fórmules moleculars.



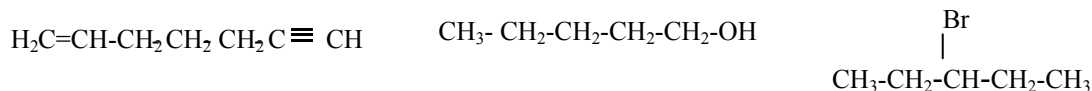
1.3.2 Fòrmula molecular: Descriu el nombre i el tipus d'àtoms que formen un compost. Dóna poca informació sobre com es troben enllaçats i sobre quina és la seva geometria. S'utilitza per realitzar índexs i classificacions de compostos (*Chemical Abstracts*, *Handbook of Chemistry and Physics*, llibres, etc.) i per determinar el pes molecular o massa molar, (M) d'un compost.



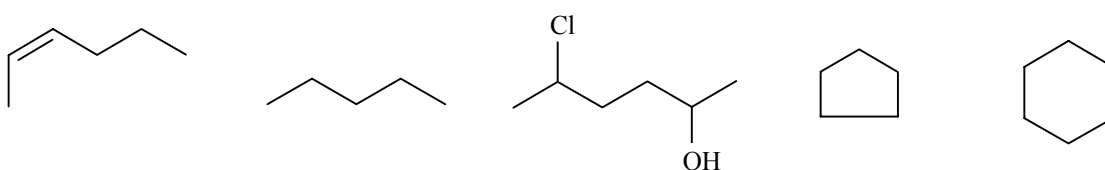
1.3.3 Fòrmula desenvolupada (o plana): S'hi visualitzen tots els enllaços i generalment es representa en el pla del paper.



1.3.4 Fórmula semidesenvolupada (o semicondensada): S'hi representen els enllaços C-C i els enllaços del grup funcional (àtoms que no són C ni H), i s'ignoren els enllaços C-H.

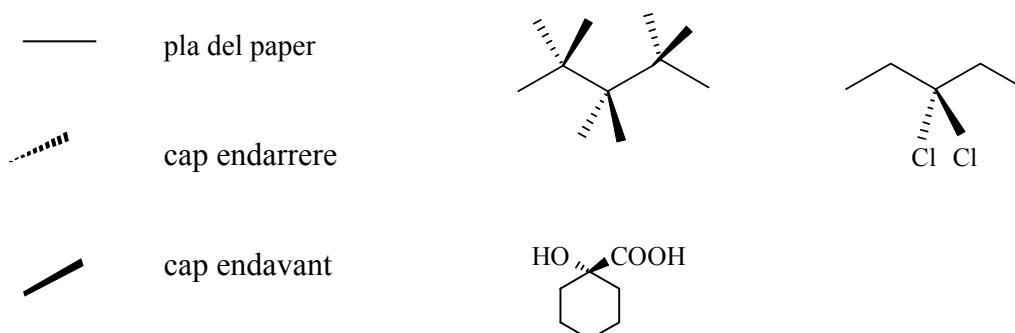


1.3.5 Fórmula simplificada: Representa la cadena carbonada amb ratlles en forma de ziga-zaga. Cada ratlla és un enllaç C-C i no s'hi visualitzen els enllaços C-H, s'hi suposen.



1.3.6 Estructures en perspectiva: Es fan servir per representar les estructures tridimensionals dels compostos en el pla del paper.

Els traços o enllaços que estan en el pla del paper es dibuixen continus (—). Si es projecten fora del pla del paper es fan traços gruixuts (▬) i gruixuts i puntejats (▨) per indicar més específicament la disposició en l'espai (o estèrica).



1.3.7 Models moleculars: Models fets en materials plàstics que representen els àtoms. Estan fets a escala dels reals. Bàsicament n'hi ha de dos tipus: els de boles i varetes, i els d'esferes.

Els *models moleculars de boles i varetes* representen els diversos àtoms que componen els compostos orgànics seguint uns codis de color (C = negre, H = blanc, O = vermell, N = verd, S = groc) per mitjà d'unes boles que poden unir-se entre elles mitjançant unes varetes de plàstic. Els enllaços estan col·locats seguint les direccions previstes.

Són molt útils per estudiar la geometria molecular. També permeten veure la mobilitat dels diferents enllaços i les diferents posicions relatives en què es poden trobar els àtoms.

Els *models d'esferes* tenen en compte les direccions d'enllaç possible però, a més, els àtoms tenen mides diferents depenent de la seva mida real relativa. Són molt útils per estudiar el volum molecular i permeten veure l'aspecte que tindrien els compostos representats, com també l'accessibilitat a determinats àtoms.

1.3.8 Convencions que s'empren en els sistemes de representació

En representar compostos orgànics i amb la finalitat de simplificar les representacions s'utilitzen, de forma sistemàtica i generalitzada, una sèrie de símbols.

Símbol	Representa
R	Radical alquil
R', R'', R''' / R ¹ , R ² , R ³	Diversos radicals alquil no idèntics
Ar	Radical aril
X	Àtom d'halogen
RH	Hidrocarbur
HC	Cadena hidrocarbonada
∅	Anell de benzè
C ₆ H ₆	Anell de benzè
- ∅	Radical fenil
- C ₆ H ₅	Radical fenil
ROH	Alcohol alifàtic
ArOH	Alcohol aromàtic
- CO	Grup carbonílic
- CHO	Grup aldehyd
- CO ₂ H	Grup carboxílic

1.4 Grups funcionals

Són àtoms o grups d'àtoms que contenen enllaços polars i/o múltiples. Són els responsables de les propietats químiques característiques del grup de compostos que els contenen.

Els compostos orgànics que tenen el mateix grup funcional pertanyen a una *família de compostos*.

Cada família de compostos es pot representar per mitjà d'una *fórmula molecular genèrica*, que s'anomena també *sèrie homòloga* de compostos.

Per exemple, la fórmula molecular dels alcans és C_nH_{2n+2} i, la fórmula molecular dels alcohols és C_nH_{2n+2}O (amb un grup OH). En una família de compostos, cada membre difereix de l'anterior i del posterior en una unitat (CH₂) anomenada *metilè*.

Alguns exemples de la família dels alcans són el metà CH₄, l'età CH₃-CH₃, el propà CH₃-CH₂-CH₃, i el butà CH₃-CH₂-CH₂-CH₃. Tots els seus membres tenen propietats químiques semblants. Les seves propietats físiques (punt d'ebullició, punt de fusió, densitat, solubilitat) varien gradualment segons el nombre de metilens (o, el que és el mateix, amb l'augment de la massa molar (M)) i de la geometria molecular.

1.5 Classificació dels compostos orgànics

1. Hidrocarburs

I- Alifàtics (estructures obertes)

- 1) Alcans (hidrocarburs saturats o parafines)
- 2) Alquens (olefines)
- 3) Alquins (acetilens)
- 4) Terpens acíclics (isoprenoides)

II- Cíclics (estructures tancades)

- 1) Alicíclics
 - a) Cicloalcans (cicloparafines)
Fórmula general: C_nH_{2n}
 - b) Cicloalquens (cicloolefines)
 - c) Cicloalquins (cicloacetilens)
- 2) Aromàtics
 - a) Monocíclics (benzènics)
 - b) Policíclics
- 3) Terpens cíclics
 - a) Monocíclics
 - b) Bicíclics

2. Derivats d'hidrocarburs

I- Compostos no oxigenats

- 1) Haloalcans, halurs d'alquil, halogenurs d'alquil (R-X)
- 2) Amines (R-NH₂, RR'-NH, RR'R''-N)

II- Compostos que contenen un àtom d'oxigen, primer grau d'oxidació

- 1) Alcohols (R-OH)
- 2) Èters (R-O-R')
- 3) Fenols (Ar-OH)

III- Compostos carbonílics, segon grau d'oxidació

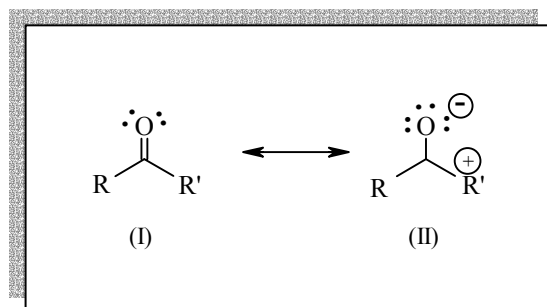
- 1) Aldehids (R-CHO)
- 2) Cetones (R-CO-R')

IV- Compostos carbonílics, tercer grau d'oxidació

- 1) Àcids carboxílics
- 2) Èsters (R-COO-R')
- 3) Anhídrids d'àcid (R-CO-O-CO-R')
- 4) Amides (R-CO-NH₂)
- 5) Halurs d'acil (R-CO-X)

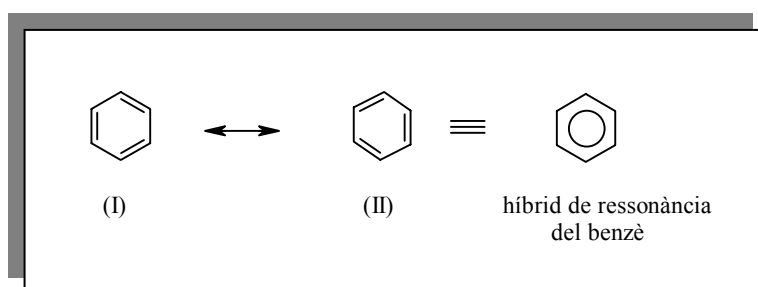
1.6 Estructures ressonants

En representar un compost orgànic sovint l'estructura que es dibuixa és la principal (la més estable electrònicament), que de vegades és l'única possible, però en alguns compostos són diverses les estructures que es poden dibuixar i que contenen el mateix nombre d'electrons de valència. Cadascuna d'aquestes estructures possibles s'anomena *estructura ressonant*. A la figura 1.5 es mostren les formes ressonants del grup carbonil d'una cetona, on l'estructura (I) és la principal.

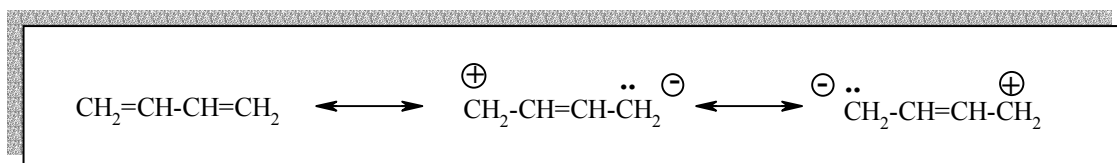


Els hidrocarburs aromàtics es poden representar per diverses estructures ressonants possibles, amb una contribució idèntica de cadascuna d'elles a l'estructura total. És a dir, qualsevol de les representacions és igualment probable i, de fet, cap d'elles per si mateixa representa realment el compost.

S'anomena *híbrid de ressonància* la forma que inclou totes les estructures ressonants possibles d'un determinat compost. Quan se'n detallen totes les estructures ressonants possibles, aquestes es mostren dins de claudàtors.



Els compostos que contenen dobles enllaços alternats, de manera que dos enllaços múltiples estan separats per només un enllaç simple, es poden representar també mitjançant múltiples estructures ressonants.



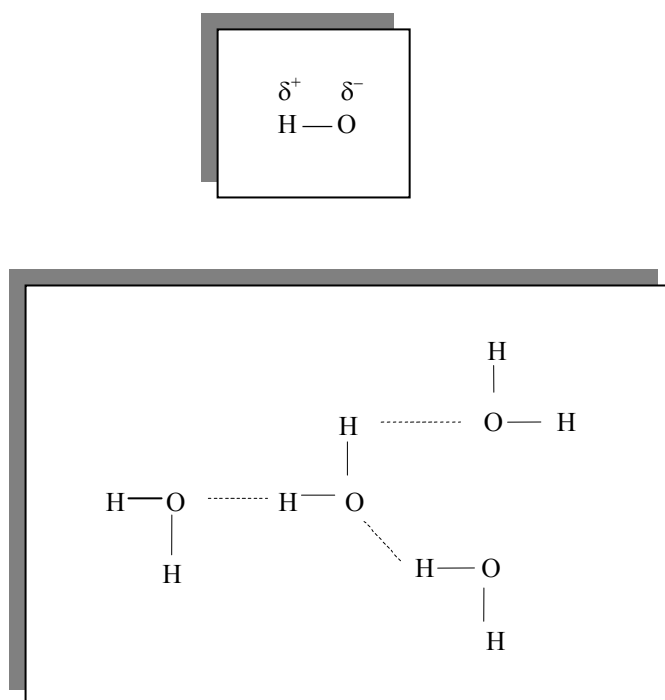
1.7 Forces intermoleculares

Són forces d'atracció electrostàtica entre càrregues oposades. Són les que mantenen unides les molècules dels compostos orgànics. Segons la seva intensitat poden ser:

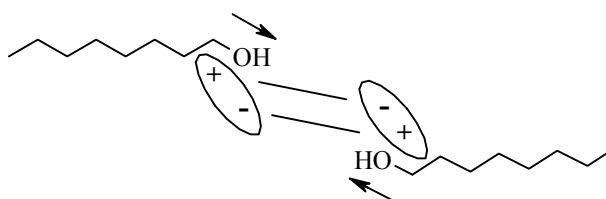
a) **De pont d'hidrogen.** Es produeix una atracció entre un àtom d'hidrogen unit a un àtom electronegatiu (O, N, F) i un d'aquests àtoms electronegatiu. Són les més intenses. Un dels compostos on constitueix gairebé la força majoritària és en la molècula de l'aigua. Es poden arribar a fer fins a quatre ponts d'hidrogen per molècula.

Aquest tipus de força és molt important en els compostos que contenen enllaços O-H, com els alcohols, els fenols i els àcids carboxílics.

A l'exemple es mostren les interaccions entre les molècules d'aigua, les quals són degudes a l'enllaç polar entre l'oxigen i l'hidrogen.



b) **Dipolars** o "dipol-dipol". Són forces que actuen entre enllaços covalents polars. En un compost orgànic acostumen a ser-ho els enllaços del grup funcional. Per exemple, en una molècula d'alcohol el dipol es localitza entre el C i l'O (enllaç polar, C-O), i és l'atracció entre la part amb càrrega parcial (+) d'una molècula i la part amb càrrega parcial (-) del dipol d'una altra molècula.



c) **De Van der Waals.** Actuen entre els compostos que tenen enllaços covalents apolars, com el C-C o el C-H. Encara que no hi hagi dipols, es creen dipols instantanis i aquests provoquen l'aparició de nous dipols; per això s'anomenen també *dipols induïts*. A mesura que la massa molar (M) augmenta, el nombre de interaccions també s'incrementa, ja que augmenta el nombre d'enllaços entre els quals es poden produir aquests dipols induïts.

És l'únic tipus de força intermolecular existent en els hidrocarburs alifàtics saturats (alcans). L'atracció entre aquests dipols induïts determina l'estat físic de les molècules d'hidrocarburs. Els alcans que tenen entre un i quatre àtoms de carboni són gasos, entre cinc i vint àtoms de carboni són líquids, i a partir de vint àtoms de carboni són sòlids. La diferència d'estat físic entre aquests compostos es pot justificar fàcilment a partir de les forces intermoleculars existents.

2 Hidrocarburs alifàtics saturats: alcans

Són compostos formats únicament per carboni i hidrogen. No contenen cap grup funcional i els àtoms es troben units mitjançant enllaços covalents simples C-C i C-H. La seva fórmula molecular és C_nH_{2n+2} .

2.1 Estructura dels alcans. Formació d'enllaços sigma (σ)

Segons la seva configuració electrònica, el carboni hauria de ser divalent tal com ja s'ha comentat al subapartat 1.1.2. De fet, el carboni actua de forma tetravalent i forma quatre enllaços covalents. El que té lloc és que un dels electrons del nivell $2s$ del carboni passa a un nivell $2p$, fet que es coneix com a *promoció electrònica*. Aquest salt d'un electró a un nivell més energètic només es pot fer si el resultat final origina una estructura més estable, de menys energia. Un cop hi ha hagut la promoció electrònica, es produeix una barreja de l'orbital $2s$ amb els tres orbitals $2p$ per formar quatre orbitals nous, anomenats *orbitals híbrids sp^3* . A la figura 2.1 es pot veure un diagrama on es mostra tot aquest procés.

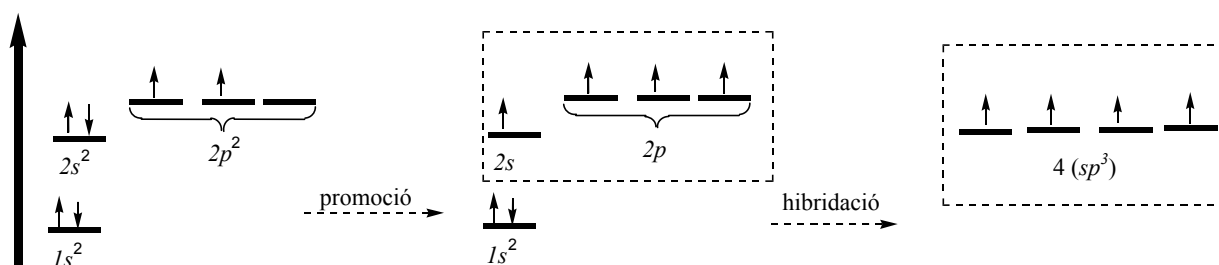
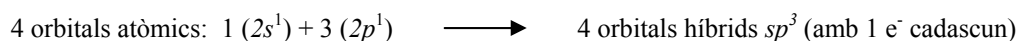


Fig. 2.1



Tots els orbitals híbrids formats tenen la mateixa forma i energia, i es troben distribuïts en l'espai dirigits cap als vèrtexs d'un tetraèdre, tal com es mostra a la figura 2.2.

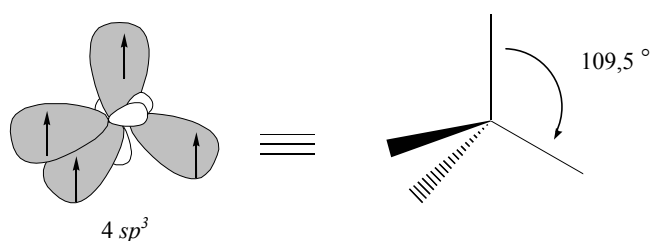
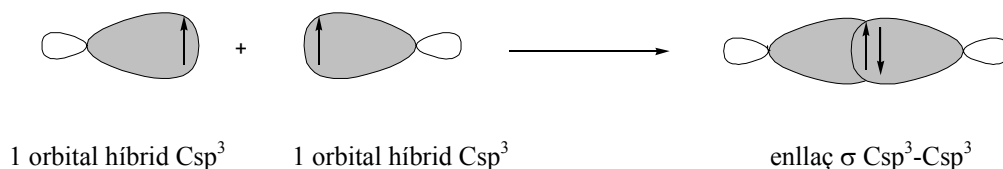
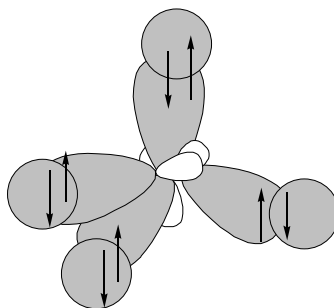
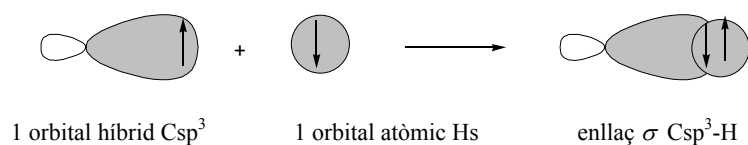


Fig. 2.2

Un cop formats els orbitals híbrids, es constitueixen els enllaços covalents C-C i C-H. L'enllaç C-C es forma per contacte frontal (seguint la direcció de l'enllaç) entre un orbital híbrid sp^3 d'un àtom de carboni i un orbital sp^3 d'un altre àtom de carboni, cadascun d'ells amb un electró. L'enllaç C-C format d'aquesta manera s'anomena *enllaç sigma* (σ), és un enllaç efectiu; per tant, és fort i fa que els alcans siguin poc reactius.



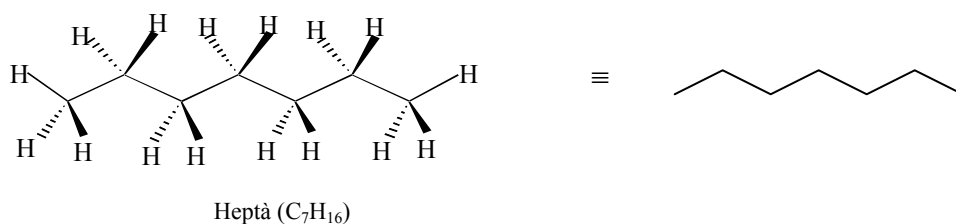
L'enllaç C-H es forma per contacte frontal entre un orbital híbrid sp^3 i un orbital s de l'hidrogen, cadascun d'ells amb un electró. L'enllaç C-H format és també un enllaç de tipus sigma, fort i molt estable. A la figura 2.3 es mostra la formació d'un enllaç σ C-H (es pot observar la zona on s'ha produït el contacte frontal) i la molècula de metà (l'alca més simple), que conté quatre enllaços σ C-H.



Metà

Fig. 2.3

Excepte el metà, els alcans tenen un enllaç C-C o més. Atès que els enllaços que el carboni sp^3 forma amb altres elements han de seguir la disposició tetraèdrica, la cadena hidrocarbonada adquireix forma de ziga-zaga.



Els alcans són compostos orgànics molt poc reactius, fet que s'explica per la relativa força dels enllaços de tipus σ . S'anomenen *hidrocarburs saturats* perquè contenen el nombre màxim d'hidrògens en relació amb el nombre de carbonis que contenen. No addicionen H_2 , X_2 , entre d'altres reactius, reacció típica dels hidrocarburs insaturats (alquens i alquins).

2.2 Formulació i nomenclatura IUPAC dels alcans

2.2.1 Alcans de cadena lineal (alíclics)

Els quatre primers reben els noms de metà, età, propà i butà. La resta s'anomenen utilitzant un prefix grec que indica el nombre de carbonis, i l'acabament *à*.

CH_4	Metà	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Pentà
CH_3-CH_3	Età	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Hexà
$CH_3-CH_2-CH_3$	Propà	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	Nonà
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Butà	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	Decà

2.2.2 Alcans n-lineals

Són els que tenen tots els àtoms seguint una seqüència lineal. S'anomenen anteposant el prefix *n-* davant del nom del compost.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	n-Butà
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	n-Decà

2.2.3 Alcans ramificats

a) Primer s'ha de localitzar la cadena principal, que és la que dona el nom base al compost. Es tria com a cadena principal la més llarga possible. Les altres cadenes, anomenades *laterals*, es consideren radicals alquílics que substitueixen un hidrogen de la cadena principal. Els radicals s'anomenen canviant l'acabament en *-à* de l'alca del qual provenen per l'acabament en *-il*.

CH_3-	Metil
CH_3-CH_2-	Etil
$CH_3-CH_2-CH_2-$	Propil

b) En cas que hi hagi dues cadenes amb el mateix nombre de carbonis, essent aquest nombre el de la seqüència més llarga, es pren com a cadena principal:

- 1) la que tingui el nombre més gran de cadenes laterals
- 2) la cadena en la qual les cadenes laterals tinguin els números més baixos
- 3) la que tingui el nombre màxim d'àtoms de carboni en les cadenes laterals (comparades terme a terme)
- 4) la que tingui les cadenes laterals menys ramificades

Les normes 1 a 4 s'apliquen successivament en cas d'igualtat. És a dir, si hi ha dues cadenes amb el mateix nombre de cadenes laterals, llavors s'aplica el criteri 2, i així successivament.

- c) La cadena principal es numera de manera que els carbonis on hi ha unides les cadenes laterals tinguin els números més baixos.
- d) Si les cadenes laterals estan ramificades, es numeren donant el número 1 al carboni que es troba unit directament a la cadena principal.
- e) Els radicals simples s'anomenen per ordre alfabètic (sense tenir en compte els prefixos multiplicadors di-, tri-, ..., si n'hi ha). Cada un va precedit d'un número, separat per un guió, que indica el carboni de la cadena principal al qual s'uneix. Si hi ha diverses cadenes iguals, els números de la seva posició separats per comes i, finalment, el nom de la cadena, precedit per un prefix multiplicador (di-, tri-, tetra-, ...) s'escriuen.
- f) Al final s'anomena la cadena principal sense deixar cap separació respecte de l'últim radical citat.
- g) Si dues cadenes laterals o més estan en posicions equivalents, s'assigna el número més baix a la primera que se cita en el nom.
- h) Es considera que el nom d'un radical complex comença amb la primera lletra del seu nom complet (per exemple, el dimetilpentil s'ordena alfabèticament per la "d").
- i) Quan els noms dels radicals complexos es componen de les mateixes paraules, es dona prioritat al radical que conté la fita més baixa en el lloc on hi ha la primera diferència.
- j) Si s'utilitza el nom trivial dels radicals complexos, no es tenen en compte els prefixos *tert-* i *sec-*, i s'ordenen respecte al nom *butil*. L'excepció és el prefix *iso-* que s'ordena per la lletra *i*.

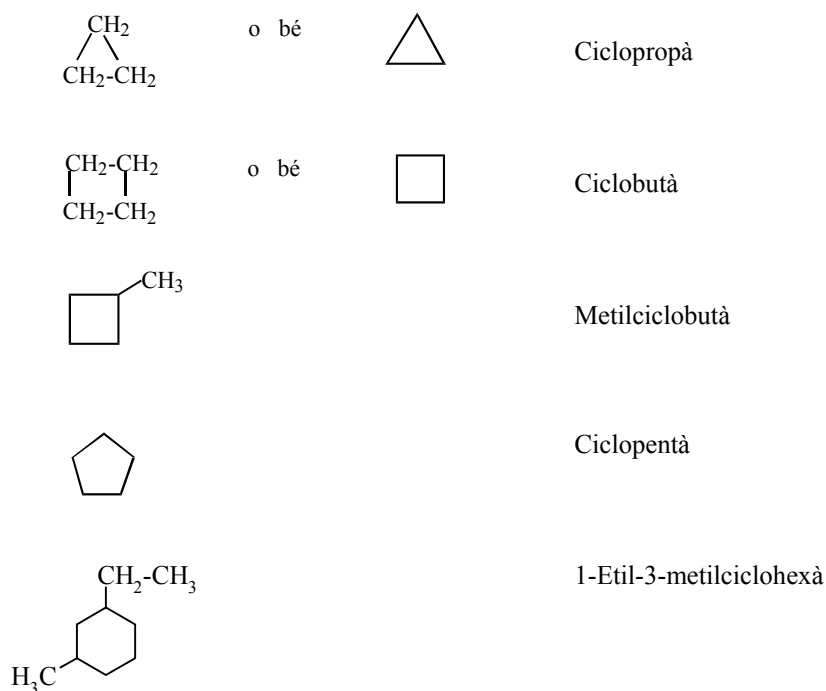
A la taula 2.1 es mostren els noms trivials de radicals complexos acceptats per la IUPAC, com també els seus noms sistemàtics.

Taula 2.1 Noms trivials i sistemàtics d'alguns radicals complexos segons la nomenclatura IUPAC

Fórmula del radical	Nom trivial	Nom sistemàtic
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \\ \\ \text{---} \end{array}$	Isopropil	1-Metiletil
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutil	2-Metilpropil
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>sec</i> -Butil	1-Metilpropil
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>tert</i> -Butil	1,1-Dimetiletil

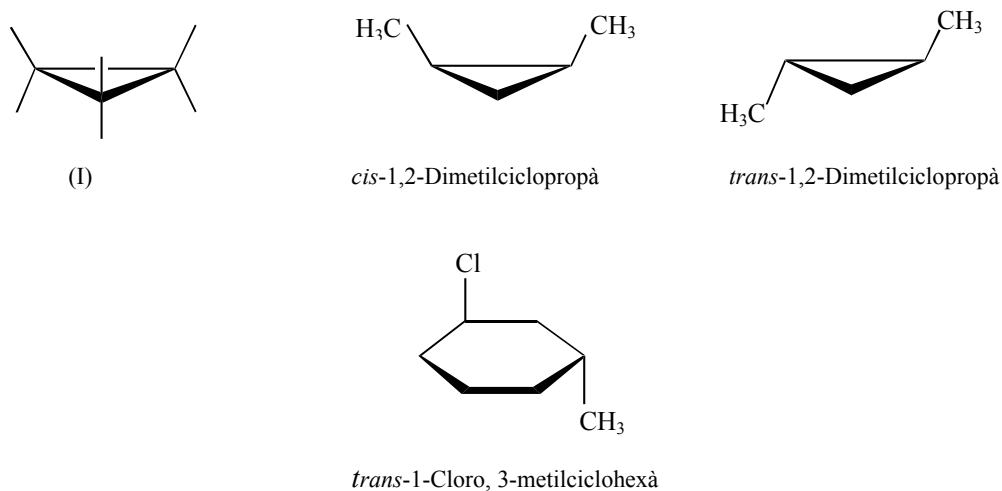
2.2.4 Alcans cíclics (cicloalcans)

S'anomenen afegint el prefix *ciclo-* al nom del corresponent alcà de cadena oberta que contingui el mateix nombre de carbonis.



2.2.5 Estereoquímica dels cicloalcans

En anomenar els cicloalcans que tenen més d'un substituent, cal distingir entre els diversos isòmers possibles. Si tenen els substituents situats al mateix costat del cicle, s'anomenen anteposant el prefix *cis-* al nom del compost i si es troben en cares oposades del cicle, s'anomenen anteposant el prefix *trans-*. L'estructura (I) correspon a l'anell de ciclopropà sense substituents, on es poden observar les direccions dels enllaços cap a dalt del pla de l'anell i cap a baix del pla de l'anell.



2.3 Propietats físiques dels alcans

S'observa un increment gradual de les propietats físiques dels alcans en augmentar el pes molecular, tal com es pot observar a la taula 2.2. Aquesta regularitat és deguda a la seva estructura, on tots els carbonis són tetraèdrics i les longituds d'enllaç C-H ($1,095 \pm 0,01 \text{ \AA}$) i C-C ($1,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$) són gairebé uniformes.

L'estat físic dels alcans és:

< C₄ gasós
 C₅ - C₁₇ líquid
 > C₁₇ sòlid

Els alcans amb més de disset àtoms de carboni es coneixen també amb el nom de *parafines*.

Taula 2.2 Propietats físiques d'alguns alcans representatius

Hidrocarbur	Punt d'ebullició °C	Punt de fusió °C	D ²⁰ g/mL
Metà	- 164,0	- 182,5	0,4660 ⁻¹⁶⁴
Età	- 88,6	- 183,3	0,509 ⁻⁶⁰
Propà	- 42,1	- 187,7	0,5005
Butà	- 0,5	- 138,3	0,5787
Pentà	36,1	- 129,8	0,5572
Hexà	68,7	- 95,3	0,6603
Decà	174,0	- 29,7	0,7299
Pentadecà	270,6	10,0	0,7685
Triacontà	449,7	65,8	0,8097

Font: Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. ; Química orgànica; Interamericana (1987)

a) Punt d'ebullició

El punt d'ebullició es defineix com la temperatura a la qual la pressió de vapor d'una substància s'igualava amb la pressió atmosfèrica.

La pressió de vapor d'una substància és inversament proporcional al tipus i al nombre de forces que mantenen unides les molècules, és a dir, depèn de les forces intermoleculars existents. En les molècules dels compostos on actuen forces intermoleculars febles la pressió de vapor és elevada i, en conseqüència, el punt d'ebullició és baix.

↓ Forces intermoleculars ⇒ ↑ P_v ⇒ ↓ Punt d'ebullició

En els alcans les forces intermoleculares existents són les de Van der Waals, que són les més febles. A la taula 2.2 es pot observar que en augmentar gradualment la cadena de carbonis, el nombre de forces intermoleculares existents augmenta i, per tant, la pressió de vapor disminueix, amb la qual cosa el punt d'ebullició va passant a valors positius. Els primers membres tenen punts d'ebullició elevats i negatius, la qual cosa vol dir que les forces intermoleculares existents no són suficients per mantenir unides les molècules i que, per tant, es tracta de gasos. El pentà és líquid, amb un punt d'ebullició no gaire alt, i en el pentadecà les forces intermoleculares han augmentat suficientment per immobilitzar les molècules de forma que ja es troba pròxim a l'estat sòlid.

Forces intermoleculares \propto M		
\uparrow M	\Rightarrow	\uparrow Forces intermoleculares \Rightarrow \uparrow Punt d'ebullició

Els punts d'ebullició dels alcans ramificats són inferiors als dels corresponents alcans lineals. Això és degut al fet que les molècules dels alcans ramificats són més voluminoses i no poden interaccionar entre elles tan fàcilment. Hi ha menys forces intermoleculares; per tant, la pressió de vapor és més elevada i el punt d'ebullició és més baix.

Els punts d'ebullició d'alguns compostos amb la mateixa fórmula molecular C_5H_{12} es mostren com a exemple.

Pentà	2-Metilbutà	2,2-Dimetilpropà
36°C	28°C	10°C

b) Punt de fusió

És la temperatura a la qual es produeix el canvi de fase de sòlid a líquid, a pressió atmosfèrica.

És una mesura del grau d'interacció que hi ha entre les molècules; per tant, està relacionat amb les forces intermoleculares existents, igual que el punt d'ebullició. Com es pot observar a la taula 2.2, els primers membres tenen punts de fusió elevats i negatius (corresponen a la temperatura a la qual es troben en estat sòlid) la qual cosa vol dir que són gasos. A mesura que el nombre de carbonis augmenta, també ho fan les forces intermoleculares i els punts de fusió, fins a arribar al pentadecà, que ja és sòlid a una temperatura positiva.

c) Densitat

Els alcans són els compostos orgànics amb una densitat més baixa, que sempre és inferior a 1 g/mL.

Aquesta propietat també està relacionada amb les forces intermoleculares. En els alcans lineals la densitat augmenta gradualment en augmentar la massa molar (M), tal com es pot observar a la taula 2.2.

Els hidrocarburs ramificats tenen una densitat inferior a la dels corresponents hidrocarburs lineals.





d) Solubilitat

Els alcans tenen enllaços covalents apolars i, per tant, són solubles en compostos apolars o de baixa polaritat, com ara el benzè, el cloroform (HCCl_3), el tetraclorur de carboni (CCl_4), i també en altres alcans. Són insolubles en aigua, perquè aquesta té una estructura altament polar.

2.4 Estabilitat relativa dels cicloalcans





Els alcans de cadena oberta tenen els enllaços separats un angle de $109,5^\circ$ i no tenen cap mena de tensió en la seva estructura. A la taula 2.3 es mostren els angles que tindrien els enllaços en els cicloalcans, si aquests fossin plans.

Taula 2.3 Angles dels cicloalcans de tres a sis àtoms de carboni

Cicloalcà	Angle C-C-C	Desviació de l'angle tetraèdric
	60°	- $49,5^\circ$
	90°	- $19,5^\circ$
	108°	- $1,5^\circ$
	120°	+ $10,5^\circ$

Els enllaços estan més tensionats com més lluny es troba l'angle que formen de l'angle tetraèdric. Per minimitzar aquesta tensió, els anells de cicloalcans adopten disposicions espacials no planàries, anomenades *conformacions*, que els permeten tenir una tensió d'enllaç mínima.

Taula 2.4 Conformacions i tensió anular dels cicloalcans de tres a sis àtoms de carboni

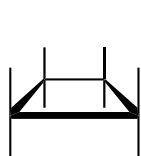
Cicloalcà	Conformació	Tensió anular kcal/mol
	-	27,6
	papallona	26,3
	sobre	6,5
	cadira	0

2.5 Estereoisomeria dels cicloalcans

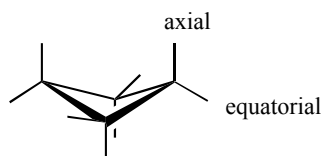
Les diverses conformacions o disposicions dels enllaços en l'espai es transformen les unes amb les altres per gir dels enllaços σ .

L'existència de conformacions també serveix per reduir els impediments estèrics entre els hidrògens o altres grups de l'anell, anomenats *eclipsaments*.

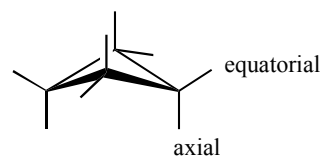
Els enllaços que es troben situats perpendicularment al pla mitjà de l'anell s'anomenen *axials*. Els enllaços que es troben situats gairebé en el pla mitjà de l'anell s'anomenen *equatorials*. En els anells de ciclobutà i ciclohexà, en produir-se un canvi de conformació, tots els enllaços axials es converteixen en equatorials, i viceversa. En l'anell de ciclopentà, aquest canvi no afecta tots els enllaços.



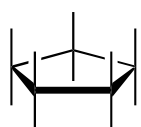
Ciclobutà



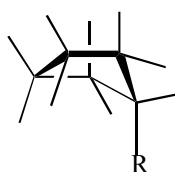
Papallona (I)



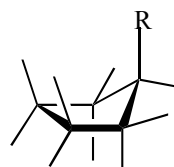
Papallona (II)



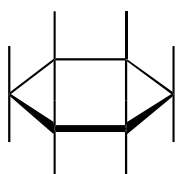
Ciclopentà



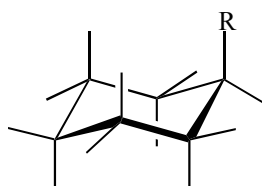
Sobre (I)



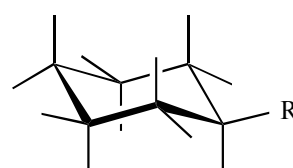
Sobre (II)



Ciclohexà



Cadira (I)



Cadira (II)

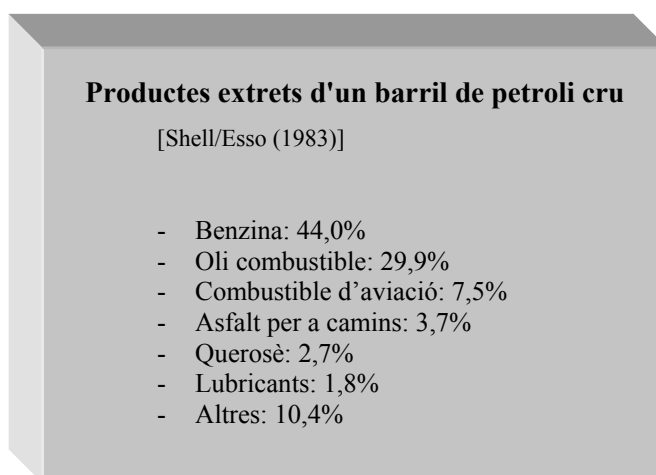
2.6 Utilitats i obtenció

a) Utilització

Els alcans són compostos orgànics poc reactius, perquè són compostos covalents apolars i, d'altra banda, els seus enllaços, de tipus σ , són enllaços forts. El fet de ser compostos molt poc reactius o, dit d'una altra manera, bastant inerts, els fa adients com a dissolvents de compostos apolars (pintures, síntesi orgànica, extraccions, cristal·litzacions, etc.).

Com que en les reaccions els alcans acostumen a donar mescles de productes, resulten poc atractives per realitzar síntesis industrials, ja que les tasques de purificació encareixen els processos, alhora que originen molts subproductes.

La major part dels productes que s'extreuen del petroli es fan servir per obtenir energia o com a combustibles, tal com es pot veure al diagrama següent:



Un tant per cent de la producció de petroli es destina a l'elaboració d'una gamma de productes molt diversa, tal com es mostra al diagrama següent:



b) **Obtenció**

Els alcans són productes naturals molt abundants a la natura. S'originen fonamentalment en organismes vius. N'existeixen fonts fòssils com el petroli i el gas natural. El carbó, les pissarres bituminoses i la matèria vegetal són altres fonts naturals possibles. A la figura 2.1 es mostra un esquema del procés de formació dels diversos combustibles fòssils a partir dels organismes vius.

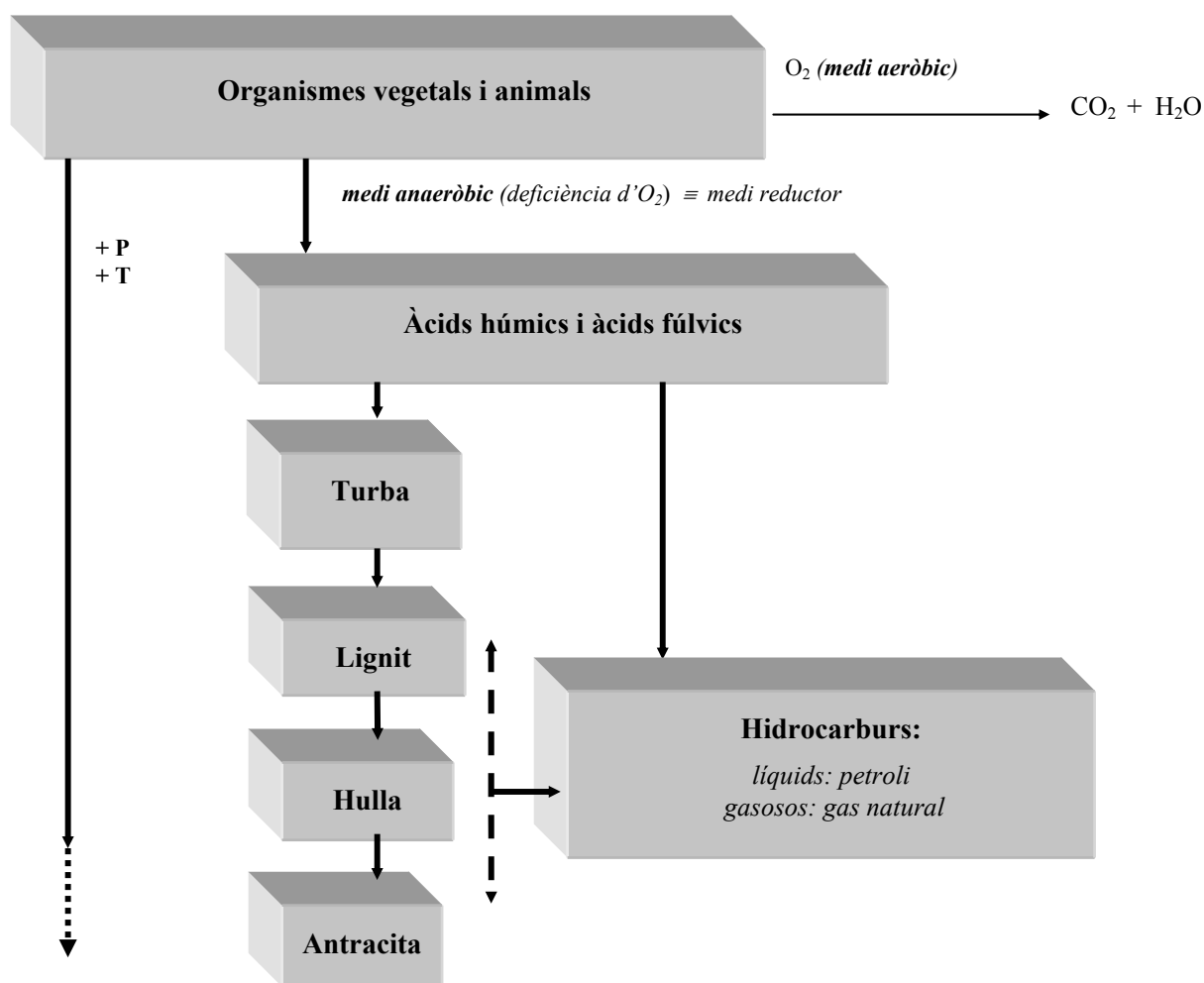


Fig. 2.4

Gas natural: és una mescla d'hidrocarburs gasosos que consta bàsicament de metà,età i petites quantitats de propà.

Petroli (cru de petroli): líquid negre i viscos format per una mescla complexa d'hidrocarburs, majoritàriament alcans i cicloalcans. És el resultat final de la descomposició de la matèria vegetal i mineral soterrada sota l'escorça terrestre durant períodes de temps molt llargs.

El petroli cru té un interval d'ebullició ampli. Els seus components més volàtils són el propà i el butà.

El refinament del petroli és el procés que separa els components destil·lant-ne fraccions amb diferents intervals de punts d'ebullició. A la taula 2.5 es mostren les fraccions típiques de la destil·lació fraccionada del petroli cru i els seus intervals d'ebullició. Les fraccions obtingudes varien segons el tipus de cru i les necessitats del mercat.

Taula 2.5 Fraccions obtingudes en la destil·lació fraccionada del petroli cru

Nom de la fracció	Nombre de C	Punt d'ebullició °C
Gas natural	de C ₁ a C ₄	< 20
Èter de petroli	de C ₅ a C ₆	30 - 60
Ligroïna o nafta lleugera	C ₇	60 - 90
Gasolina normal	de C ₆ a C ₁₂	85 - 200
Querosè	de C ₁₂ a C ₁₅	200 - 300
Fuel de calefacció	de C ₁₅ a C ₁₈	300 - 400
Olis lubricants, greixos, parafines, ceres, quitrà	de C ₁₆ a C ₂₄	> 400

Carbó: es forma durant un procés que dura milions d'anys, per transformació de la matèria orgànica i inorgànica dipositada en condicions anòxiques. A la figura 2.4 es mostra el procés de formació del carbó, anomenat *carbonització*, en què aquest passa per diferents graus de maduresa, els quals són funció de la temperatura i la pressió a què es troba sotmesa la matèria sedimentada. També hi influeixen les condicions paleoambientals que se succeeixen al llarg del procés. Que es formi carbó o petroli depèn de la composició de la matèria dipositada.

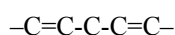
3 Hidrocarburs alifàtics insaturats: alquens

Són compostos formats únicament per carboni i hidrogen. Els alquens contenen, com a mínim, un enllaç doble C=C. També s'anomenen *hidrocarburs etilènics* i *olefines*. La seva fórmula molecular és C_nH_{2n} .

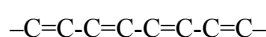
3.1 Estructura dels alquens

Segons la forma en què es troben situats els dobles enllaços en l'estructura d'un alquè, aquests reben noms diversos.

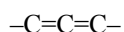
a) **Alquens aïllats**: els enllaços dobles es troben separats per un enllaç simple o més. És el cas més habitual.



b) **Alquens conjugats**: contenen una estructura formada per enllaços dobles i simples alternats. Hi ha ressonància entre els enllaços dobles, és a dir, se'n poden dibuixar diverses estructures ressonants; en aquest cas, la més usual per representar el compost és la neutra. Aquest fenomen també es coneix amb el nom de *conjugació*.



c) **Alquens acumulats**: contenen una estructura formada per enllaços dobles contigus. No són gaire freqüents.



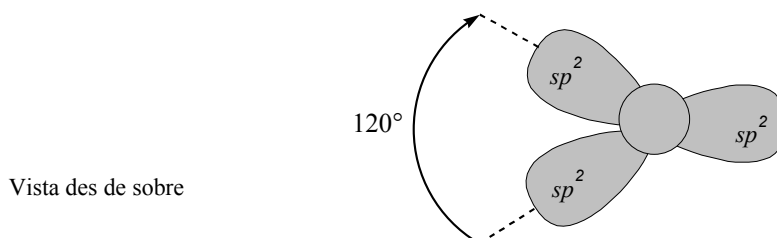
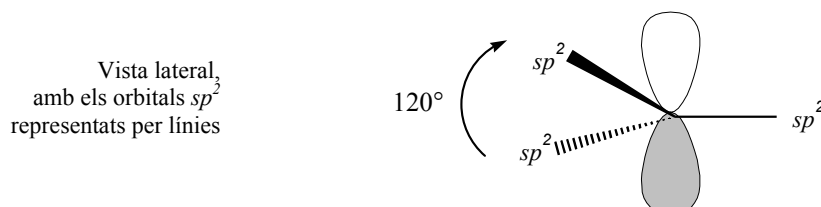
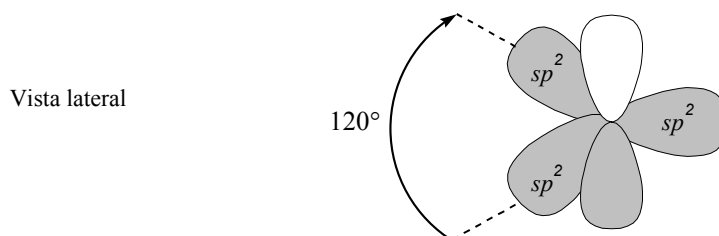
3.2 Formació de l'enllaç doble C=C. Formació de l'enllaç pi (π)

La descripció de la configuració electrònica del carboni i el fet que pugui formar quatre enllaços covalents ja s'ha comentat en explicar la formació de l'enllaç sigma en els alcans (cap. 2.1).

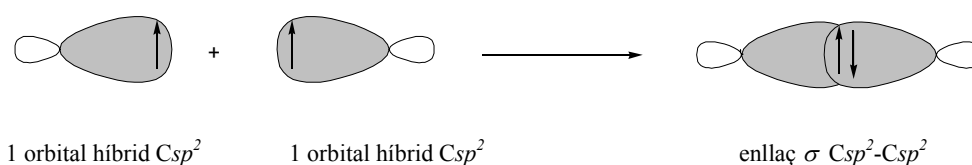
Els enllaços dobles dels alquens es formen de la manera següent:

1) Es barreja l'orbital $2s$ del carboni amb dos dels tres orbitals $2p$ per formar tres *orbitals híbrids sp^2* . Els orbitals híbrids formats estan situats tots tres en el mateix pla i formen entre si angles de 120° . Amb això queda un dels orbitals $2p$ sense hibridar situat perpendicularment al pla que ocupen els orbitals híbrids.

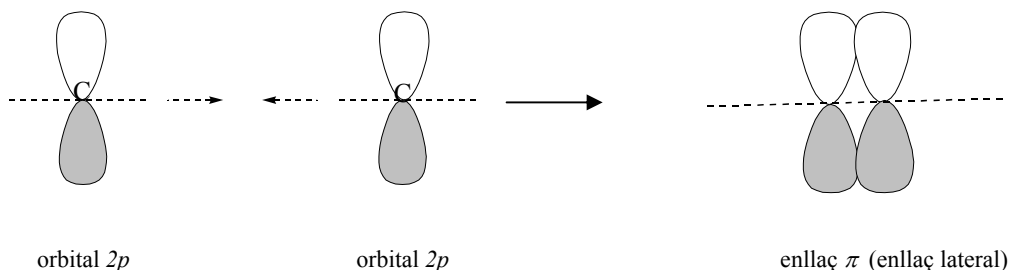
A continuació es mostra una representació tridimensional del carboni amb hibridació sp^2



2) Dos carbonis sp^2 s'acosten, de forma que es produeix un contacte frontal (seguint la direcció de l'enllaç) entre un orbital híbrid sp^2 d'un d'ells amb un orbital híbrid sp^2 de l'altre àtom, cadascun d'ells amb un electró. Així es forma un enllaç σ C-C, de forma idèntica a com succeïa en els alcans entre orbitals híbrids sp^3 . Els híbrids sp^2 són una mica més curts i més rodons (tenen un 33% de contribució de l'orbital $2s$) que els híbrids sp^3 (tenen un 25% de contribució de l'orbital $2s$).



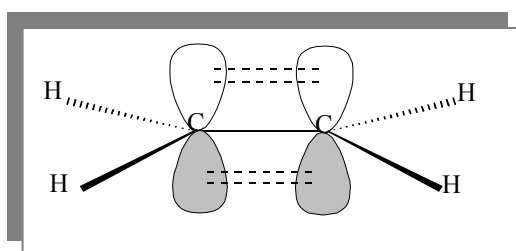
3) L'enllaç doble es forma quan els orbitals $2p$ sense hibridar que tenen els dos carbonis sp^2 , que ja es troben units per un enllaç σ C-C, estableixen un contacte lateral quan es troben situats en posicions paral·leles.



Aquest enllaç format per contacte lateral entre orbitals $2p$ s'anomena *enllaç pi* (π). El contacte lateral entre orbitals $2p$ és menys efectiu que els contactes frontals entre orbitals híbrids; per tant, aquest segon enllaç és més feble que el primer i és el responsable de la reactivitat dels alquens.

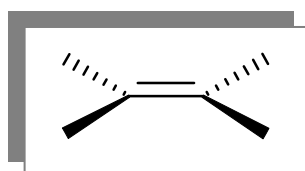
Cada carboni sp^2 pot formar quatre enllaços covalents: tres enllaços σ i un enllaç π .

A continuació es mostra l'estructura de l'etè (o etilè) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, que és el compost més simple que conté un enllaç doble. Els enllaços covalents C-H són enllaços σ i es formen per contacte frontal entre els orbitals híbrids sp^2 dels carbonis i l'orbital $1s$ de l'hidrogen.



Les línies discontinües representen les zones de contacte lateral entre els orbitals $2p$ paral·lels.

Per simplificar els dibuixos, es representen els enllaços per mitjà de línies. Una línia sempre equival a un enllaç covalent i conté dos electrons. A continuació es mostra una representació simplificada de l'etè utilitzant el criteri de simplificació descrit.



Com es pot observar, tots els àtoms i els enllaços units directament a un enllaç doble es troben situats en el mateix pla. Això fa que la molècula d'etè sigui completament plana. En alquens amb cadenes més llargues, només és plana la zona que conté l'enllaç doble i els quatre àtoms units directament a ell.

3.3 Formulació i nomenclatura

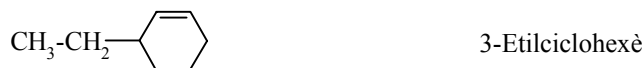
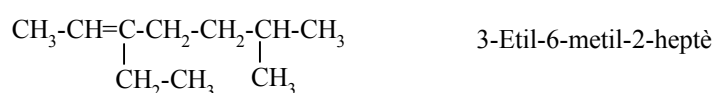
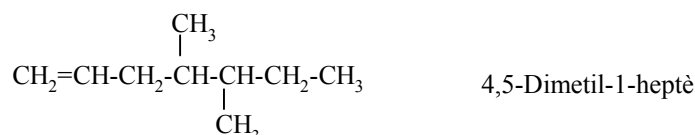
3.3.1 Alquens de cadena lineal

El nombre d'àtoms de carboni s'indica amb els mateixos prefixos que utilitzen els alcans, però afegint-hi l'acabament *-è*. S'indica la posició on es troba l'enllaç doble (C=C) davant del nom del compost. Dels dos carbonis que formen l'enllaç doble es dona únicament la posició d'un d'ells, del que té el número més baix. Quan hi ha més d'un enllaç doble s'utilitzen les terminacions *-adiè*, i *-atriè*, en lloc de *-è*, i davant del nom es col·loquen els números amb les posicions dels enllaços dobles.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etè o etilè
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-Butè
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-Butadiè
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Propè
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2-Butè

3.3.2 Alquens ramificats

- S'agafa com a cadena principal la més llarga de les que contenen l'enllaç doble.
- S'enumera la cadena principal de manera que els dos carbonis de l'enllaç doble tinguin el número més baix possible.



3.3.3 Alquens cíclics

S'anomenen afegint el prefix *ciclo-* al nom del corresponent alquè de cadena oberta que contingui el mateix nombre de carbonis. S'ha de numerar el cicle de forma que l'enllaç doble tingui els números més baixos possible.

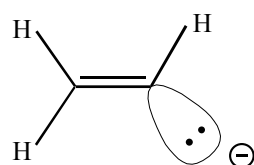
3.3.4 Noms trivials acceptats per la IUPAC

Es conserven els noms no sistemàtics per als radicals univalents que contenen un enllaç doble mostrats a la taula 3.1.

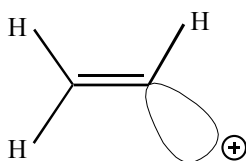
Taula 3.1 Noms trivials i sistemàtics d'alguns radicals univalents amb un enllaç doble

Fórmula simplificada	Nom trivial	Nom sistemàtic
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Vinil	Etenil
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Al·lil	Propenil

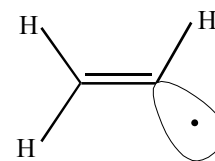
Si el radical vinil té una càrrega electrònica neta sobre el carboni es pot tractar del carbanió vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}^-$) o bé el carbocatió vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}^+$). De la mateixa manera que el radical vinil és pla, els seus derivats també són plans.



Carbanió vinil



Carbocatió vinil



Radical vinil

3.3.5 Estereoquímica dels alquens

Com que un enllaç doble és pla, els àtoms o l'agrupació d'àtoms al seu entorn poden estar situats en diferents direccions.

Els diferents compostos que, tenint la mateixa fórmula molecular, només es diferencien en la posició relativa en què estan situats els àtoms o l'agrupació d'àtoms a l'entorn d'un enllaç doble, s'anomenen *estereoisòmers configuracionals*.

Atès que s'utilitza una referència interna (un eix imaginari que passa pel mig de l'enllaç doble), per identificar els isòmers possibles, també se'ls coneix amb el nom d'*isòmers geomètrics*.

Es poden fer servir dos sistemes de nomenclatura:

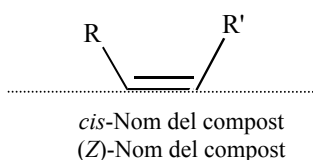
- 1) Anteposar els termes *cis-* o *trans-*, separats per un guionet i en cursiva, al nom del compost. *Cis* significa que els grups es troben situats en el mateix costat respecte a un eix que passi pel mig de l'enllaç doble. *Trans* indica que els grups es troben separats per aquest eix imaginari. És el primer mètode que es va utilitzar. Va bé en alquens disubstituïts, però no resulta útil en alquens amb tres o quatre substituents diferents al voltant del doble enllaç.

- 2) Anteposar els símbols (*Z*) o (*E*) al nom del compost, separats per un guionet. Hi ha uns criteris de selecció establerts per determinar la posició relativa dels diferents grups units a cadascun dels dos carbonis que formen part de l'enllaç doble.

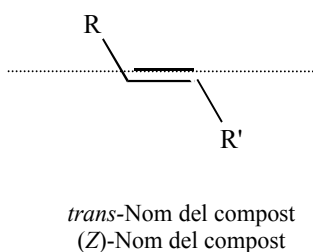
El sistema que utilitza el conveni *Z/E* és més general que el sistema *cis/trans*. Hi ha algunes fonts bibliogràfiques que encara utilitzen el conveni *cis/trans*, en part per tradició i sempre en casos molt simples.

Si representem un alquè disubstituint per mitjà de la seva fórmula lineal: $R-CH=CH-R'$, podem trobar-nos que:

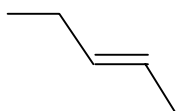
- a) Els àtoms o l'agrupació d'àtoms es troben dirigits cap al mateix costat respecte d'un eix que passi pel mig de l'enllaç doble.



- b) Els àtoms o l'agrupació d'àtoms es troben dirigits cap a costats oposats respecte d'un eix que passi pel mig de l'enllaç doble.

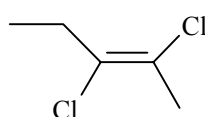


Es mostra, com a exemple, un isòmer geomètric d'algunes molècules, anomenat d'acord amb els dos sistemes de nomenclatura.



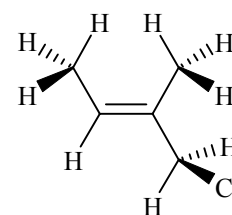
trans-2-Pentè

(*E*)-2-Pentè



trans-2,3-Dicloro-2-pentè

(*E*)-2,3-Dicloro-2pentè



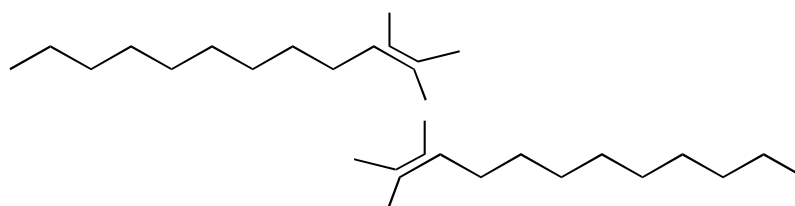
trans-1-Cloro-2-metil-2-butè

(*E*)-1-Cloro-2-metil-2-butè

3.4 Propietats físiques

a) Punt d'ebullició

Els punts d'ebullició depenen molt de la posició i de l'estereoquímica de l'enllaç doble. Els dels alquens terminals són inferiors als dels corresponents hidrocarburs alifàtics saturats, tal com es pot observar a la taula 3.2. Aquesta diferència es deguda a la presència de l'enllaç doble que amb una estructura plana i enllaços a 120° dificulta la interacció entre les molècules.



L'estereoquímica de l'enllaç doble també s'ha de tenir en compte i, de fet, els isòmers *Z* i *E* tenen punts d'ebullició diferents, tal com es pot observar a la taula 3.2. Els punts d'ebullició dels isòmers *Z* són més elevats que els dels *E*. També es pot constatar que, com més simètric és l'alquè, més elevat és el seu punt d'ebullició.

Taula 3.2 Punts d'ebullició d'alguns alquens representatius

Nom del compost	Estructura	Punt d'ebullició °C	Punt d'ebullició de l'alca amb el mateix nombre de carbonis °C
Etilè	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	- 103,7	- 88,6
Propè	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	- 47,4	- 42,1
(<i>Z</i>)-2-Butè		3,7	- 0,5
(<i>E</i>)-2-Butè		0,9	
2-Metil-1-propè	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	- 6,9	
1-Pentè	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30,0	36,1
(<i>Z</i>)-2-Pentè		36,9	
(<i>E</i>)-2-Pentè		36,4	
2-Metil-2-butè	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	38,6	

b) Densitat

Són inferiors a la unitat. Són menys densos que l'aigua i com que formen dues fases amb l'aigua, sempre constitueixen la fase superior.

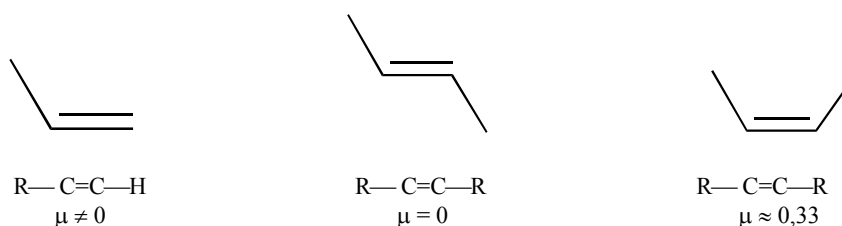
Igual que amb els alcans, la densitat augmenta gradualment en augmentar la massa molar (M).

c) Solubilitat

Els alquens estan formats per enllaços covalents entre Csp^3-Csp^3 i Csp^3-H que no són polars. Els enllaços C-C formats entre un Csp^2 de l'enllaç doble i un Csp^3 adjacent són lleugerament polars, atès el caràcter lleugerament electronegatiu d'un orbital sp^2 .

Els orbitals sp^2 són més electronegatius que els sp^3 , ja que són més curts (hi ha una major contribució de l'orbital s) i, per tant, l'atracció del nucli cap als electrons és més efectiva.

No obstant això, només comporta una lleugera polaritat de la molècula. També s'ha de tenir en compte que l'estereoquímica existent pot anul·lar-la.



En general són compostos apolars i, per tant, són solubles en compostos apolars o de baixa polaritat. No són solubles en aigua.

3.5 Estabilitat dels alquens

En els alquens (Z), hi pot haver repulsions electròniques entre els grups alquil en trobar-se situats al mateix costat de l'enllaç doble. Aquestes repulsions s'anomenen *impediments estèrics* i seran més o menys significatives segons el volum dels grups (esferes de Van der Waals), tal com es pot veure a la figura 3.1. Com més gran sigui el radi de Van der Waals del grup, més importants seran aquestes repulsions electròniques.

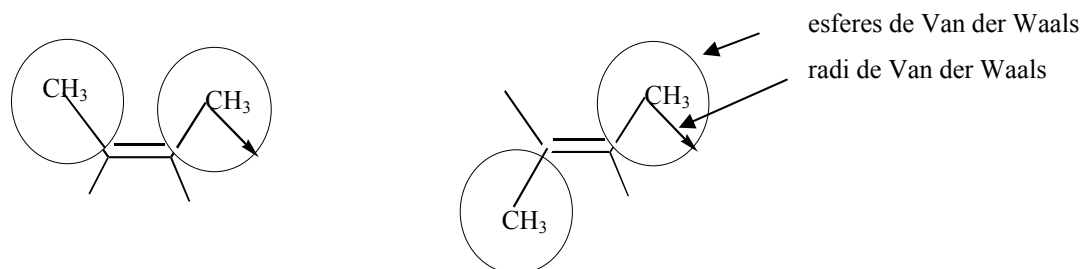
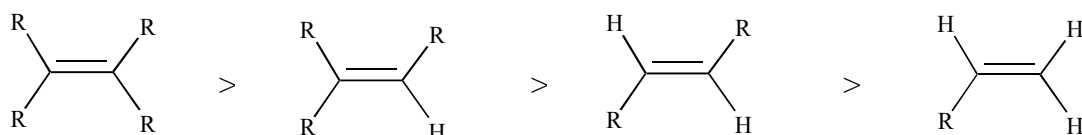


Fig. 3.1

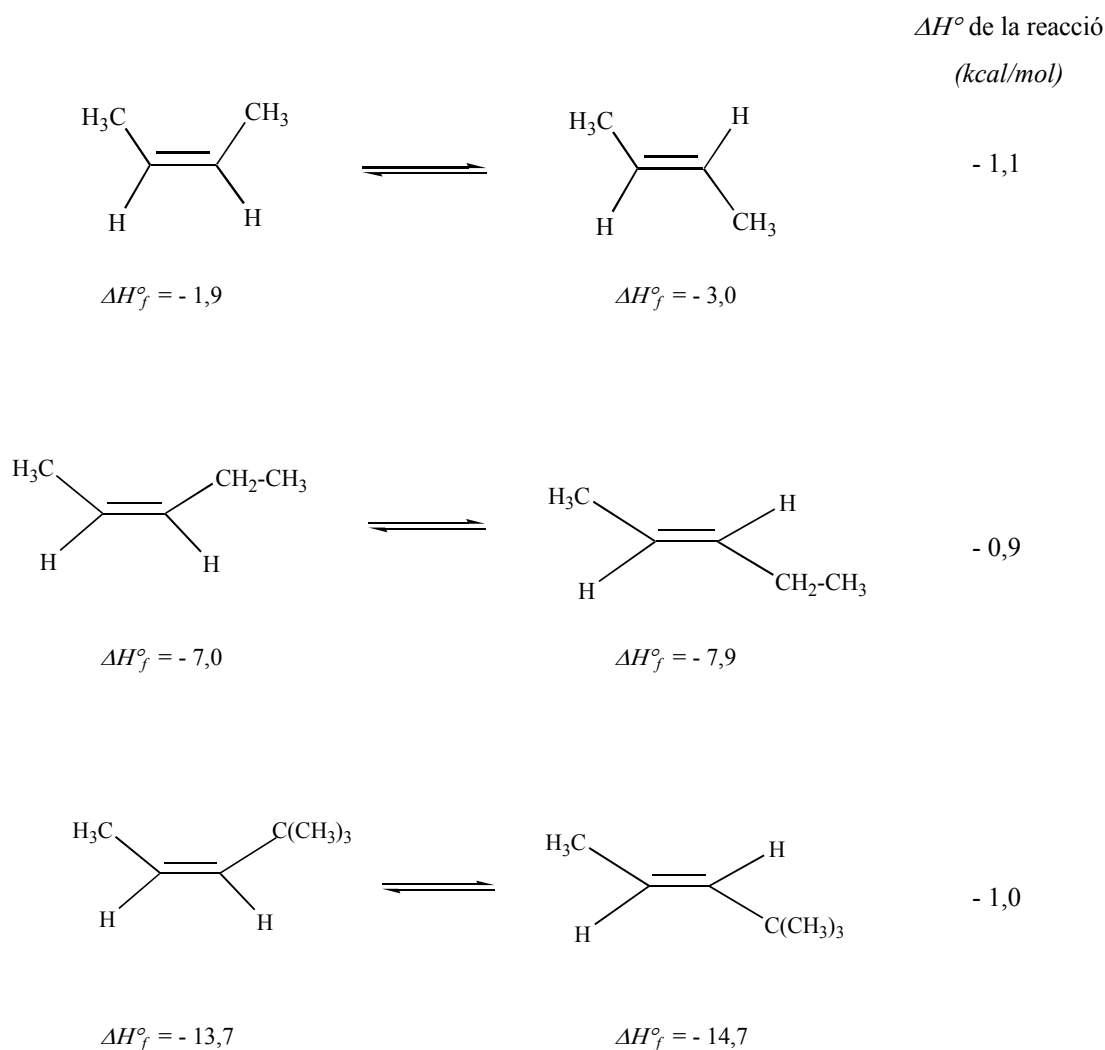
En els alquens (*E*), els grups alquil no ofereixen impediment estèric perquè es troben situats en costats diferents de l'enllaç doble, en direccions oposades.

Un alquè és més estable com més substituït sigui. Els alquens poden ser mono-, di-, tri- o tetrasubstituïts. La seva estabilitat relativa és:

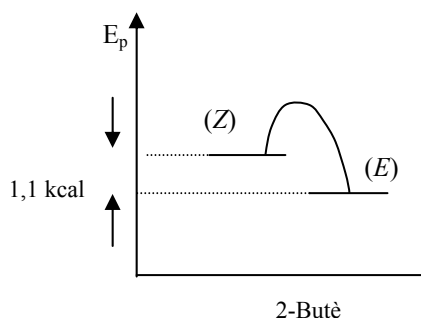


Els alquens (*E*) són més estables que els (*Z*), tal com s'ha comentat abans.

L'estabilitat d'un alquè es posa de manifest a partir de la comparació de les variacions d'entalpia (ΔH) que acompanyen les reaccions d'isomerització (conversió d'un alquè (*Z*) en (*E*)). En els dos exemples que es presenten a continuació, el balanç energètic és negatiu (exotèrmic), cosa que suposa que l'energia associada a un alquè (*E*) és inferior a la del corresponent alquè (*Z*).



A partir de les entalpies de formació, es comprova que en el procés de transformació de l'alquè (*Z*) al corresponent alquè (*E*) s'allibera energia. Es tracta d'un procés exotèrmic [$\Delta H < 0$]. Tal com es mostra al gràfic següent, es pot deduir que l'alquè (*E*) és més estable, cosa que equival a dir que té una energia associada (E_p) inferior.

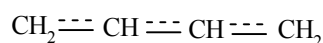


3.6 Alquens conjugats

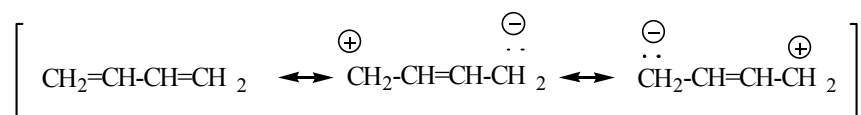
Els alquens conjugats manifesten una estabilitat superior a la d'un alquè aïllat.

Estudiant les longituds d'enllaç existents en aquestes estructures, es veu que no coincideixen amb els valors previstos per un enllaç doble C=C, o per un enllaç C-C entre carbonis sp^2 .

En el 1,3-butadiè s'observa que els enllaços dels extrems són més llargs que si fossin enllaços dobles i l'enllaç intern és més curt que si fos un enllaç simple. Tots els enllaços C-C tenen un cert caràcter múltiple.



Aquest fet es pot justificar a partir de les estructures resonants possibles:



Com més estructures resonants té un compost, més estable és. L'existència d'estructures resonants contribueix a estabilitzar les càrreges electròniques en compostos no neutres (carbocacions i carbanions).

En el catió al·lil la càrrega positiva està repartida: tal com es pot veure en les estructures de ressonància, no la suporta un únic carboni. La càrrega positiva està deslocalitzada i l'estructura es pot representar mitjançant l'híbrid de ressonància, que es tanca sempre entre claudàtors, tal com es mostra a la figura 3.2.

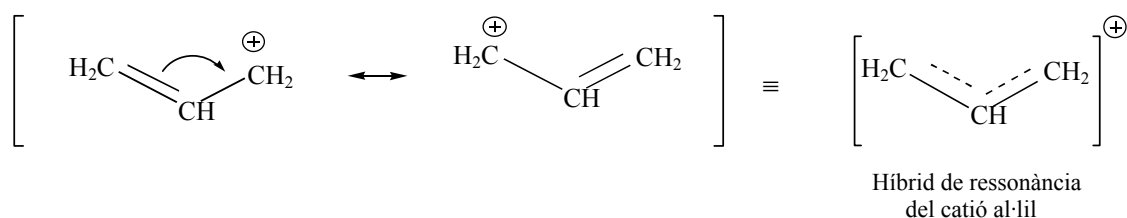


Fig. 3.2

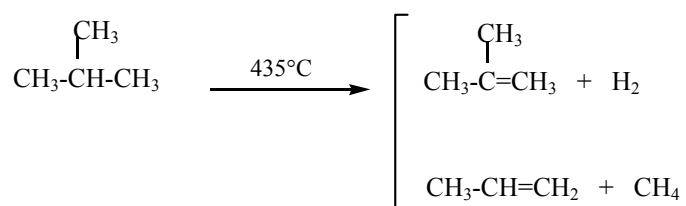
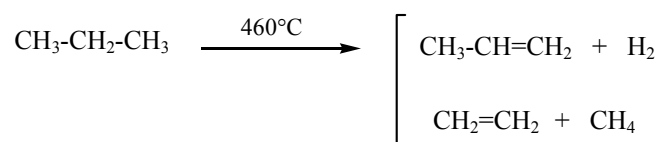
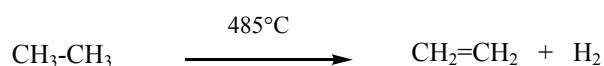
Exercici: Escriviu les estructures ressonants del catió: $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_2$
La càrrega positiva està localitzada en un únic carboni?.

3.7 Obtenció, utilitats i presència en la natura

3.7.1 Obtenció

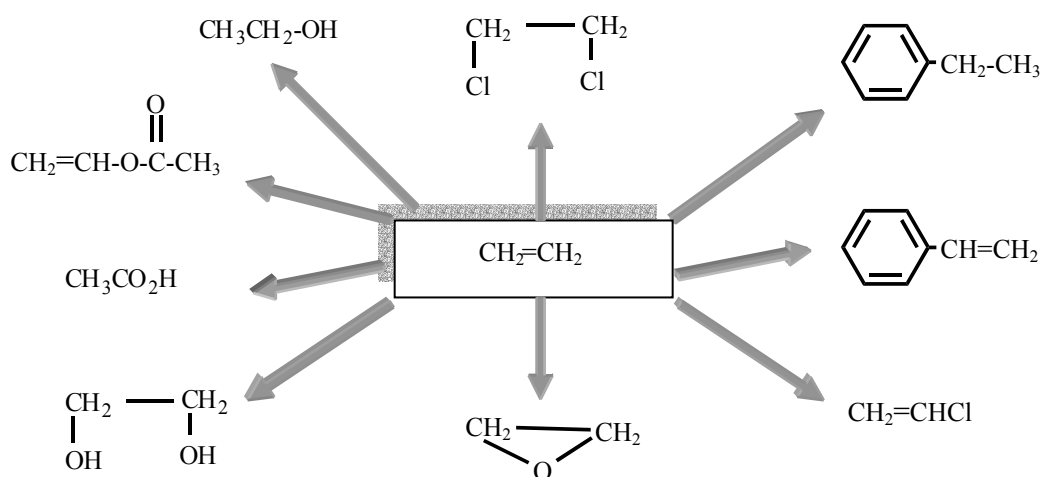
Els alquens es poden obtenir a partir de fonts naturals, com el gas natural i les fraccions lleugeres del petroli.

Per mitjà de les reaccions de deshidrogenació tèrmica (en absència d'oxigen), d'alcans s'obtenen alquens, alcans de cadena més curta i hidrogen com a subproductes.



3.7.2 Utilitats

Es fan servir per obtenir una àmplia gamma de productes, com alcohols, haloalcans, cetones o àcids carboxílics. A l'esquema següent es troben alguns dels productes més significatius (per la quantitat produïda anualment) obtinguts a partir de l'etilè.



Entre els productes derivats de l'etilè podem destacar:

Una gran diversitat de polímers, els quals han comportat un canvi substancial en les nostres vides. Per exemple, el film de polietilè, els tubs i aïllants de clorur de polivinil (PVC), el poliestirè i les fibres tèxtils (poliamides, acrilats, etc.), entre d'altres.

Alcohols com l'etanol, que es fa servir en la fabricació d'altres productes i com a dissolvent, i l'etilenglicol, que es fa servir com a producte anticongelant.

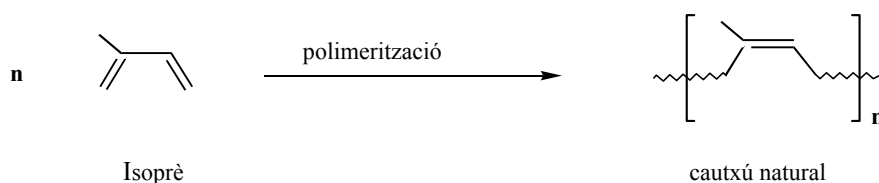
L'àcid acètic s'utilitza en l'elaboració d'èsters que per les seves propietats, s'empren com a perfums i com a aromatitzants. L'etanol i l'àcid acètic es fan servir per obtenir acetat d'etil.

3.7.3 Presència a la natura

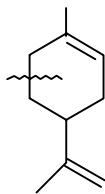
A la natura es troba una gamma variada de productes que contenen enllaços dobles.

Hi ha els resultants de la polimerització de l'isoprè (*cis*-2-Metil-1,3-butadiè).

1) El cautxú natural, on n , que és el nombre d'unitats de monòmer que intervenen en la formació del producte, és de l'ordre de les desenes de milers.

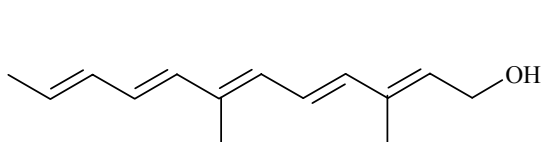


- 2) Els *terpens*, que es troben en plantes, tubèrculs, etc. i que solen ser els responsables de l'olor que fan.



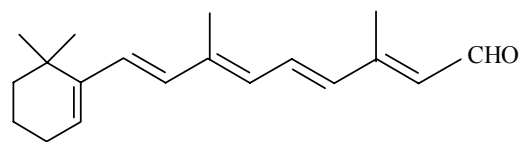
Limonè (C₁₀)

Està format per dues unitats d'isoprè



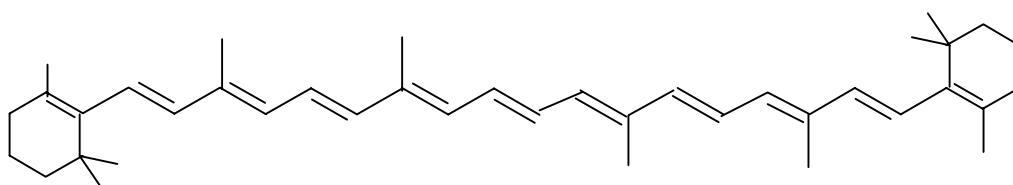
Farnesol (essència de roses, acàcies)

C₁₅ terpè

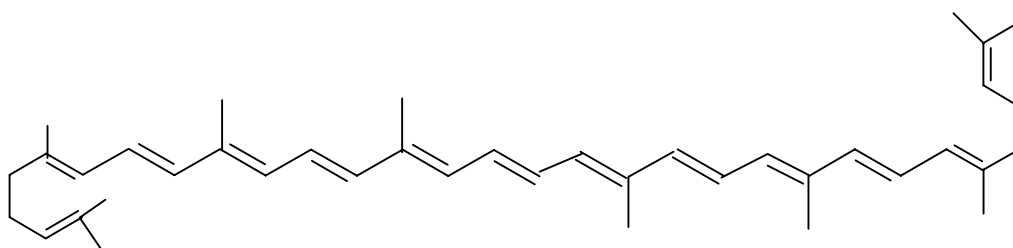


Aldehid de la vitamina A

C₂₀ diterpè



β-Carotè (es troba a les pastanagues). És el precursor de la *vitamina A*



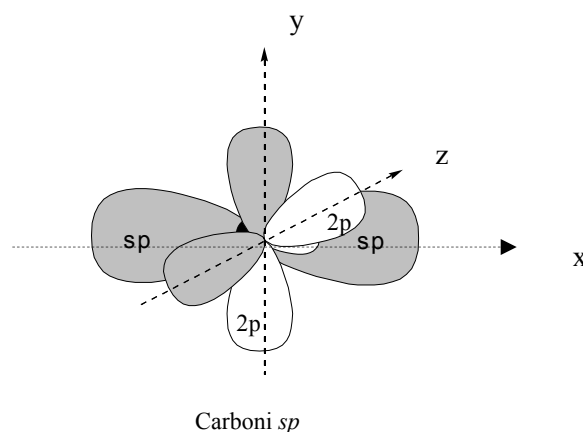
Licopè (es troba als pebrots vermells i als tomàquets)

4 Hidrocarburs alifàtics insaturats: alquins

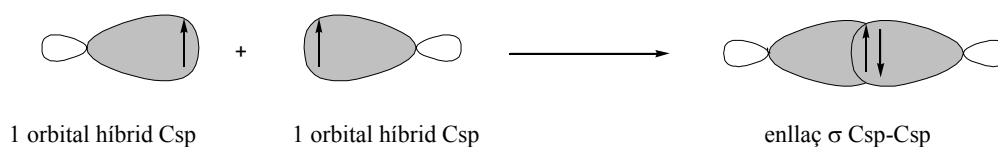
Són compostos formats únicament per carboni i hidrogen. Contenen, com a mínim, un enllaç triple carboni-carboni ($C\equiv C$). També s'anomenen *hidrocarburs acetilènics*. Poden ser monosubstituïts o disubstituïts. Els alquins monosubstituïts també s'anomenen *alquins terminals*.

4.1 Descripció electrònica de l'enllaç triple carboni-carboni ($C\equiv C$)

La configuració electrònica del carboni i el fet que pugui formar quatre enllaços covalents s'expliquen al capítol 2.1. Per obtenir un triple enllaç es barreja l'orbital $2s$ del carboni amb un dels orbitals $2p$ i es formen dos orbitals híbrids anomenats sp , els quals tenen la mateixa forma i energia, i estan separats entre ells un angle de 180° . Queden, per tant, dos orbitals $2p$ del carboni sense modificar, que són perpendiculars als orbitals híbrids sp .



L'enllaç triple es forma d'una manera semblant a com ho fa l'enllaç doble. Primer es produeix un enllaç σ C-C per contacte frontal entre un orbital híbrid, que en l'enllaç triple és el sp d'un carboni, i un orbital híbrid sp d'un altre carboni, tal com es mostra a continuació.



Llavors, entre els orbitals $2p$ de cadascun dels carbonis quan es troben paral·lels, es forma un contacte lateral i s'originen dos enllaços π , tal com es pot veure a la figura 4.1. Aquests enllaços són més febles que el σ i són els responsables de la reactivitat dels alquins.

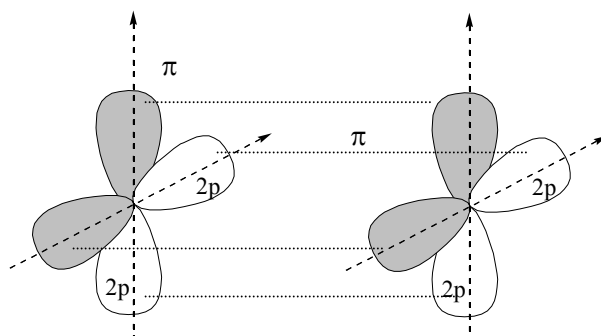
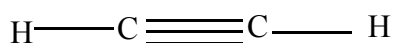


Fig. 4.1 Formació dels enllaços π entre orbitals $2p$ paral·lels

A continuació es mostren els enllaços σ de la molècula d'acetilè (etí).

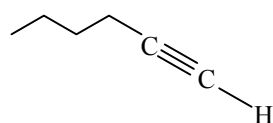


Els enllaços C-H existents es formen entre un orbital híbrid sp del carboni i un orbital s de l'hidrogen.

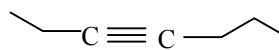


Com a conseqüència que els orbitals híbrids sp estan situats formant un angle de 180° , la molècula d'acetilè és lineal.

En qualsevol compost que contingui un enllaç triple carboni-carboni, l'estructura serà lineal en aquella part on estigui situat l'enllaç triple. Els dos àtoms de carboni que formen l'enllaç triple i els dos àtoms adjacents sempre estan en línia.



1-Hexí



3-Heptí

4.2 Formulació i nomenclatura

S'anomenen de la mateixa forma que els alcans, però canviant la terminació *-à* per *-í*. Si hi ha més d'un enllaç triple es fa servir el multiplicador que s'escaigui, per exemple *-adií*, *-atrií*, afegint davant del nom principal les posicions en què es troba cadascun d'ells.

El nom acetilè es conserva per al	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	Propí
$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	1-Butí
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	2-Butí
$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	1,4-Pentadií
$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	1,3,6-Heptatrií

4.3 Hidrocarburs amb dobles i triples enllaços

Per numerar la cadena principal es procura que els enllaços dobles i triples tinguin el número més baix possible, sense distingir entre dobles i triples.

En cas que, en començar a numerar per l'esquerra i per la dreta, els números coincideixin, es començarà a numerar pel costat en què els enllaços dobles tinguin el número més baix.

Per anomenar-los, la terminació final és *-en-í*.

S'ha d'indicar el nombre d'enllaços dobles i triples. Per exemple, si hi ha dos enllaços dobles i un de triple, serà un dien-í; si hi ha tres enllaços dobles i dos de triples serà un trien-dií.

S'han de col·locar els números que indiquen les posicions on es troben els enllaços dobles i triples, en el lloc corresponent. Els números que indiquen la posició dels enllaços dobles es col·loca davant del nom del compost i els números que indiquen la posició dels triples darrere la terminació *-en-* o, el que és el mateix, davant la terminació *-í*.

$\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{CH}$	1-Buten-3-í
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH-CH=CH-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	8-Etil-1,3,5,8-nonatrien-5-í
$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-C}\equiv\text{C-C}=\text{C-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH-CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	3,6-Dietil-7-metil-2,6-decadien-4,8-dií

4.4 Propietats físiques dels alquins

Són similars a les descrites en el cas dels alquens.

a) Punt d'ebullició

És semblant al dels alquens i alcans de la mateixa massa molar, però se situa entre un 10 i un 20% per sobre dels alquens corresponents, tal com es pot observar a la taula 4.1. Els punts d'ebullició dels alquins terminals són inferiors als dels alquins disubstituïts.

Taula 4.1 Punt d'ebullició d'alguns alquins representatius

Nom del compost	Punt d'ebullició °C	Alquè	Alcà
Acetilè	- 84,0	- 103,7	- 88,6
Propí	- 23,2	- 47,4	- 42,1
1-butí	8,1	- 6,3	- 0,5
2-butí	27	3,7	
1-hexí	71	63,3	68,7
2-hexí	84	68	
3-hexí	81	66	

Font: Handbook of Chemistry and Physics. 76 ed. CRC Press, 1995-1996

Els punts d'ebullició més elevats dels alquins es poden explicar per mitjà de dos factors:

- 1) Les forces intermoleculares que actuen en els alquins són de dos tipus: les de Van der Waals entre les cadenes hidrocarbonades i les de dipol-dipol entre el carboni sp de l'enllaç triple i el Csp^3 unit directament a ell. En conjunt, són més intenses que les existents en els alquens.
- 2) La geometria dels alquins, que en ser lineal facilita la interacció entre les molècules.

b) Densitat

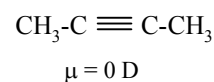
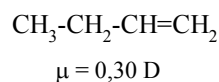
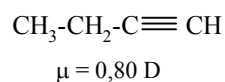
Les densitats dels alquins són sempre inferiors a 1 i es troben en l'interval entre 0,6-0,8, igual que les dels alquens i els alcans.

c) Polaritat

El carboni amb hibridació sp té els electrons més a prop del nucli que un carboni amb hibridació sp^2 , ja que té un 50 % de contribució de l'orbital s que és més curt. El nucli atrau millor els electrons de l'enllaç; per tant, és més electronegatiu. L'electronegativitat dels diferents orbitals híbrids segueix l'ordre:



Els alquins terminals tenen un moment dipolar més elevat que els alquens. En els alquins disubstituïts el moment dipolar pot arribar a ser nul depenent de la simetria de l'enllaç triple.



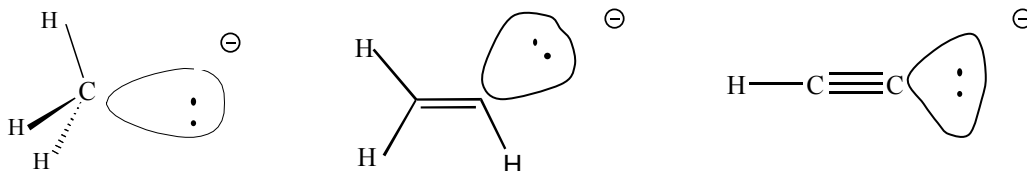
d) Solubilitat

Tot i que alguns tenen un cert moment dipolar, es consideren apolars. Són solubles en dissolvents apolars i insolubles en aigua.

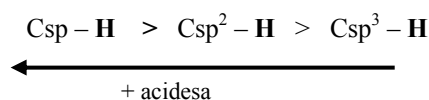
4.5 Acidesa dels alquins

Els hidrògens units directament a un enllaç triple són força àcids. L'anió format per la pèrdua d'un àtom d'hidrogen d'un alquí terminal és relativament estable.

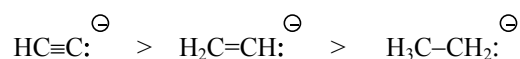
A continuació es mostren les estructures tridimensionals dels anions metilur, vinilur i acetilur:



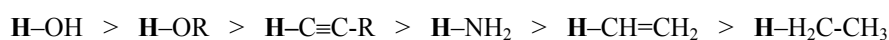
L'enllaç C-H es trencarà més fàcilment a mesura que el carboni sigui més electronegatiu; en conseqüència, l'ordre d'acidesa dels hidrocarburs alifàtics és:



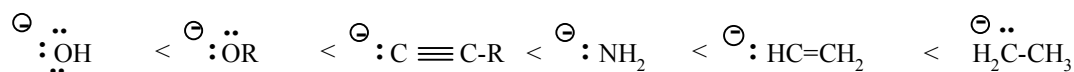
Els anions que en resultin (bases conjugades) tindran l'ordre d'estabilitat següent:



En solució aquosa l'acidesa relativa és :

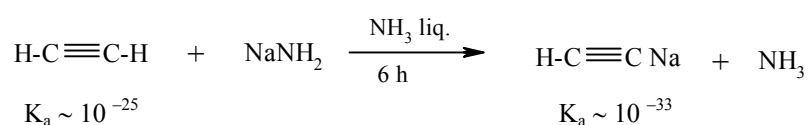


i, en conseqüència, l'ordre de basicitat de les seves bases conjugades és en l'ordre invers:



En solució, els ions més petits se solvaten (s'envolten de molècules de dissolvent) millor i són menys bàsics.

Els alquins poden formar fàcilment alquinurs per reacció amb l'amidur de sodi, que és una base relativament forta. A continuació es mostra l'obtenció de l'acetilur de sodi a partir d'acetilè i d'amidur de sodi en medi amoniacal.

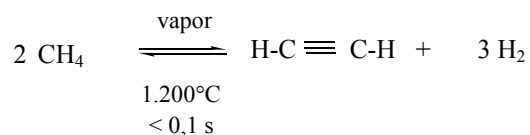


4.6 Obtenció, utilitats i presència en productes naturals

4.6.1 Obtenció

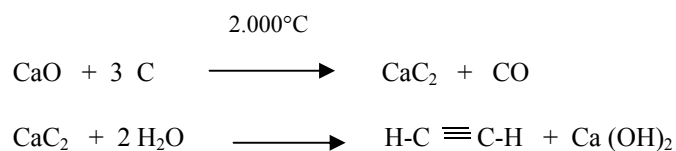
L'acetilè es pot obtenir:

- 1) Per piròlisi de la nafta lleugera (benzines) o el gas natural, tal com es mostra a continuació.



En les reaccions de piròlisi, el fet de treballar amb temperatures altes comporta un cost elevat.

- 2) A partir del carbur de calci.



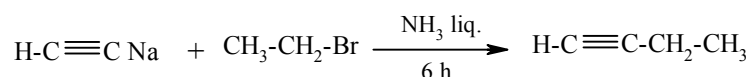
És una via d'obtenció cara perquè és un procés discontinu, en el qual té lloc una manipulació de sòlids. També s'ha de tenir en compte que és més contaminant, ja que es generen subproductes (CO, Ca(OH)₂).

Aquest mètode d'obtenció és útil si es vol obtenir acetilè de gran puresa, que és el que es necessita per a soldadura. La flama que es pot aconseguir arriba cap a 3000°C.

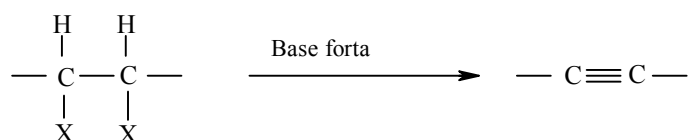
Els alquins mono- o disubstituïts es poden obtenir mitjançant:

- 1) La formació d'alquins que reaccionen fàcilment com a nucleòfils. Aquesta reacció és molt útil per obtenir alquins monosubstituïts a partir de l'acetilè i per obtenir alquins disubstituïts a partir dels monosubstituïts.

A continuació es mostra la reacció de l'acetilur de sodi amb bromur d'etil per obtenir l'1-butí.



- 2) Deshidrohalogenació de 1,2-dihalogenoalcans



Els 1,2-dihalogenoalcans s'obtenen molt fàcilment per addició d'un mol d'halogen a un alquè.

Exercici: Feu una previsió dels productes que s'obtidran en les reaccions següents, si és el cas, tenint en compte la direcció en què es desplaçaran els equilibris següents:

- 1) $\text{H-C}\equiv\text{C-H} + \text{NaNH}_2$
- 2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{NaNH}_2$
- 3) $\text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{NaNH}_2$
- 4) $\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- 5) $\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus + \text{H}_2\text{O}$

4.6.2 Utilitats

S'utilitzen principalment com a intermedis de síntesi, a semblança dels alquens, ja que reaccionen fàcilment. Donen reaccions d'addició electròfila amb X_2 , HX , H_2O , etc.

També és possible utilitzar-los per obtenir productes d'estat d'oxidació superior (alcohols, epòxids, cetones, aldehids, àcids carboxílics, etc.).

Poden ser productes de partida per obtenir polímers, encara que en general són més costosos que els obtinguts a partir dels corresponents alquens.

4.6.3 Presència en productes naturals

No són productes gaire abundants a la natura. Hi ha alguna espècie de plantes que en contenen.

5 Hidrocarburs aromàtics

Són compostos formats únicament per carboni i hidrogen. Es caracteritzen perquè tenen una relació C/H alta i són força inerts, per comparació dels hidrocarburs alifàtics.

Tot i que antigament es varen anomenar *aromàtics* pel fet que la majoria d'ells manifestaven unes olors intenses, actualment es relaciona el terme *aromàtic* amb un comportament químic que alhora té a veure amb la seva estructura electrònica, la qual és totalment diferent de la dels hidrocarburs alifàtics insaturats.

Els hidrocarburs aromàtics són cíclics, i plans, i tenen una estructura electrònica que conté $(4n + 2)$ electrons π . Se'ls anomena amb el nom genèric d'*arens*.

5.1 Estructura del benzè

És un hidrocarbur cíclic de forma molecular C_6H_6 .

Un alcà de sis àtoms de carboni tindria dotze hidrògens en la seva estructura i estaria totalment saturat d'hidrògens. Cada dos hidrògens de menys que un compost té respecte de l'alcà corresponent (amb el mateix nombre de carbonis) es diu que és una *insaturació*.

El benzè té vuit hidrògens menys que l'hexà i per tant, té quatre insaturacions. Una insaturació correspon a l'anell i les altres tres són degudes a la presència de tres dobles enllaços dins de l'anell.

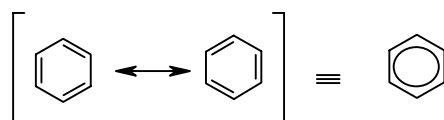
Si això fos així, el benzè es comportaria com un alquè cíclic, però s'observa que el benzè no mostra l'alta reactivitat dels alquens respecte a les reaccions d'addició d'electròfils, ni a les d'oxidació.

D'altra banda, la distància d'enllaç C-C (Å), no es correspon amb la d'un enllaç senzill ni amb la d'un enllaç doble, tal com es mostra a la taula 5.1. Les distàncies d'enllaç són totes iguals, amb un valor intermediari entre un enllaç simple i un de doble.

Taula 5.1 Distàncies d'enllaç del benzè

	d_{C-C} (Å)		
	Alcà	Alquè	Benzè
C-H	1,095	1,076	1,09
C-C	1,54	1,330	1,39

L'any 1865, Kekulé i Couper van suggerir una estructura per al benzè, coherent amb la *teoria de ressonància*, que explica la mobilitat dels sis electrons, dels enllaços múltiples C=C, en els sis carbonis de l'anell.



5.2 Descripció electrònica del benzè

Cadascun dels sis àtoms de carboni que formen l'anell de benzè adopta una hibridació sp^2 (vegeu l'enllaç doble en els alquens), de manera que hi ha sis orbitals p paral·lels sense hibridar.

Amb els orbitals híbrids sp^2 es formen els sis enllaços σ que constitueixen l'estructura cíclica, tal com es pot veure a la figura 5.1. Tots aquests enllaços es formen en el mateix pla, ja que els Csp^2 són plans.

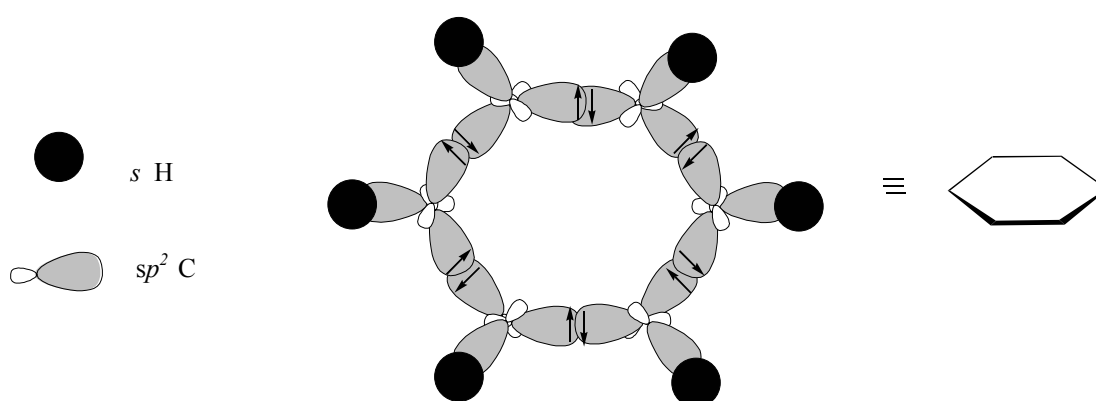
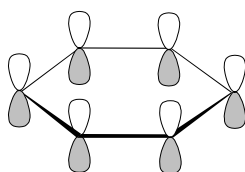
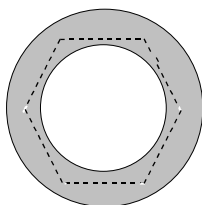


Fig. 5.1 Pla dels enllaços σ del benzè

Els orbitals p sense hibridar estan en posicions paral·leles i poden establir contacte amb un orbital p veí tant en una direcció com en la contrària.



Els sis electrons dels orbitals p formen un enllaç π estès a tota la molècula de benzè.



Vista superior de l'enllaç π del benzè

El fet de tenir electrons π estesos a tota la molècula és una característica de tots els compostos aromàtics.

Per simplificar, adoptem el conveni de dibuixar aquests sis electrons que formen l'enllaç π molecular com si fossin tres enllaços dobles.



S'ha de tenir en compte, però, que en realitat no es tracta d'enllaços dobles. Per això el seu comportament químic és diferent del dels alquens i no dóna cap de les reaccions d'addició característiques d'aquests.

5.3 Concepte d'aromaticitat

Els compostos aromàtics compleixen el que es coneix com la *regla de Hückel*:

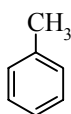
- han de ser cíclics
- han de ser plans
- han de tenir $(4n + 2)$ electrons π

Poden ser:

- Compostos monocíclics, com ara el benzè i els seus derivats i, d'altres anells insaturats:



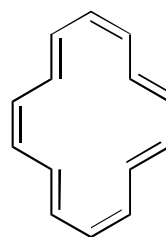
Benzè



Toluè

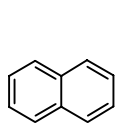


Catió ciclopropenil

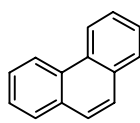


[14] Anulè

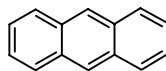
2) Compostos policíclics amb enllaços dobles alternats amb enllaços simples en tota la seva estructura:



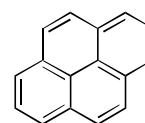
Naftalè



Fenantrè



Antracè

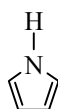


Pirè

3) Compostos heterocíclics insaturats, com ara:



Furan



Pirrole



Tiofè

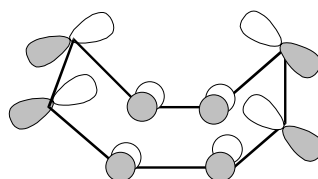
Aquests compostos són cíclics, i plans, i tenen sis electrons π (quatre són els que es veuen dibuixats en els enllaços dobles i dos estan en un parell d'electrons no compartits de l'heteroàtom (N, O, S)).

Els tres factors que constitueixen la Regla de Hückel per determinar si un compost és o no aromàtic són suficients i necessaris, és a dir, s'han de complir tots tres.

Un exemple de compost no aromàtic és el 1,3,5,7-ciclooctatetraè. És cíclic, però té vuit electrons π , és a dir, que no compleix el fet que els compostos aromàtics han de tenir $(4n+2)$ electrons π . A més, aquest compost no és pla.



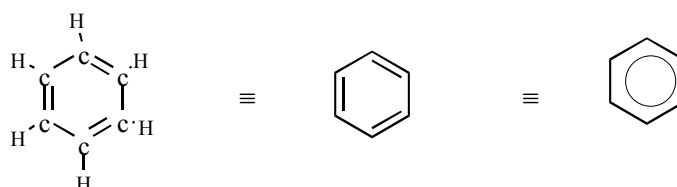
Es pot observar que els orbitals $2p$ dels Csp^2 no es troben en el mateix pla, cosa que fa impossible el contacte lateral entre ells per formar un enllaç π continu, típic dels compostos aromàtics. El que sí que poden establir són contactes entre orbitals p , dos a dos, i formar-se quatre enllaços dobles localitzats. El compost és un alquè, un ciclotetraè.



5.4 Formulació i nomenclatura dels hidrocarburs aromàtics

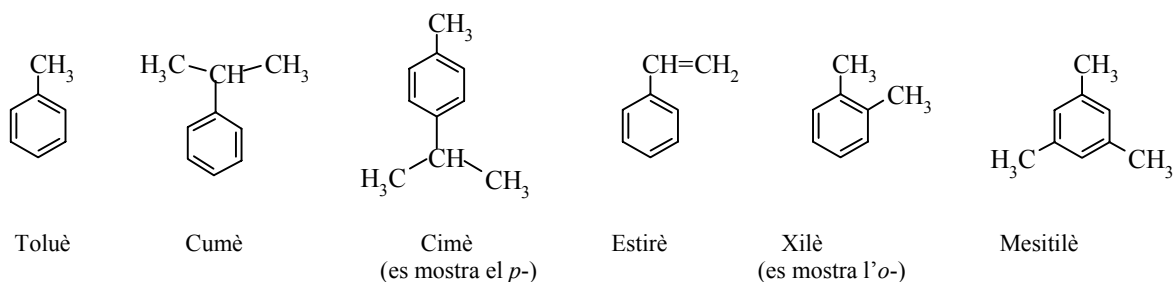
5.4.1 Benzè

Es pot representar de diverses maneres, tal com es mostra a continuació:

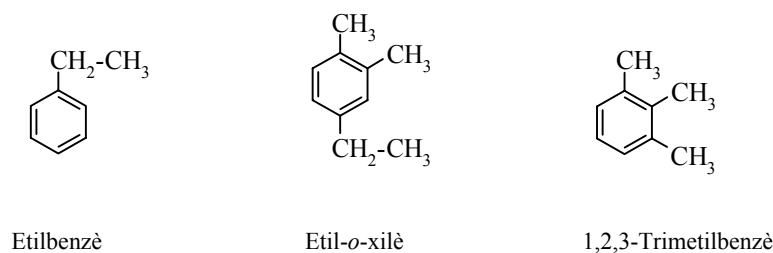


5.4.2 Derivats del benzè

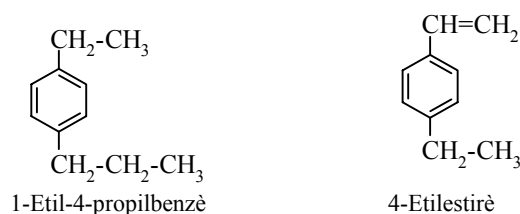
- 1) Es conserven els noms següents d'hidrocarburs aromàtics monocíclics substituïts derivats del benzè:



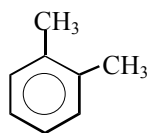
- 2) Els que no estan a l'apartat 1 anterior s'anomenen com a derivats del benzè o d'un dels compostos anomenats a l'apartat 1. Si el substituent introduït en un dels compostos que tenen un nom trivial és idèntic a un de ja present, llavors el compost substituït s'anomena com a derivat del benzè.



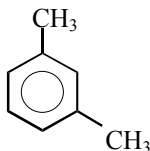
S'assignen els números més baixos als substituents, però quan els noms es basen en els noms trivials de l'apartat 1, es dona el número més baix al substituent ja present a l'anell.



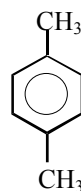
- 3) Quan hi ha dos substituents, la seva posició relativa es pot indicar o bé amb números, 1,2- / 1,3- / 1,4-, o bé amb els prefixos *o*- (*orto*), *m*- (*meta*) i *p*- (*para*), respectivament.



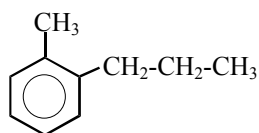
o-Xilè
orto-Xilè



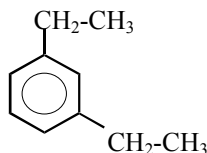
m-Xilè
meta-Xilè



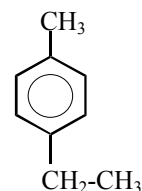
p-Xilè
para-Xilè



o-Propiltoluen



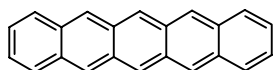
m-Diethylbenzè



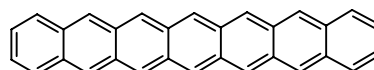
p-Etiltoluen

5.4.3 Compostos policíclics condensats

Els compostos aromàtics policíclics condensats s'anomenen sempre amb la terminació *-è*. Els que estan formats per cinc o més anells bencènics condensats en línia recta s'anomenen utilitzant un prefix numèric i la terminació *-acè*.

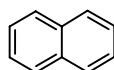


Pentacè

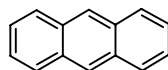


Heptacè

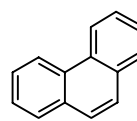
Es mantenen una sèrie de noms trivals, dels quals es mostren alguns exemples representatius. Per a més informació cal consultar les normes de formulació i nomenclatura de la IUPAC (secció A-21).



Naftalè



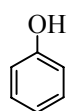
Antracè



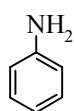
Fenantrè

5.4.4 Derivats del benzè que contenen heteroàtoms

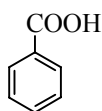
Els derivats del benzè que contenen heteroàtoms també solen tenir noms trivials, si bé alguns d'ells s'anomenen com a derivats del benzè.



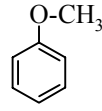
Fenol



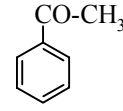
Anilina



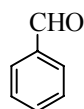
Àcid benzoic



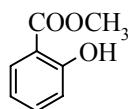
Anisole



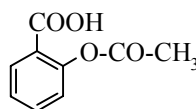
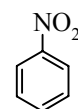
Acetofenona



Benzaldehid



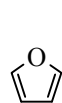
Salicilat de metil

Àcid acetilsalicílic
(aspirina)

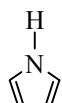
Nitrobenzè

5.4.5 Compostos heterocíclics

Els compostos heterocíclics aromàtics solen tenir noms trivials acceptats per la IUPAC, dels quals a continuació es mostren uns quants exemples:



Furan



Pirrole



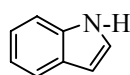
Tiofè



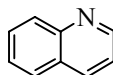
Piridina



Pirimidina



Indole



Quinolina

Per a més informació sobre els noms trivials existents i sobre la forma sistemàtica d'anomenar els que no tenen un nom trivial, cal consultar les normes de formulació i nomenclatura de la IUPAC (secció B).

5.5 Estabilitat relativa de diversos compostos insaturats

Els compostos aromàtics tenen una estabilitat molt elevada comparada amb la d'altres compostos insaturats. Els càlculs de les entalpies relacionades amb les reaccions d'hidrogenació de diversos hidrocarburs insaturats proporcionen una mesura d'aquesta estabilitat. Tal com es pot observar a la figura 5.2, el ciclohexè té associada una entalpia de $-28,6$ kcal/mol i el 1,3-ciclohexadiè una de $-55,4$ kcal/mol, que és gairebé el doble, com correspon a l'existència de dos dobles enllaços.

Si el benzè es comportés com un ciclohexatriè, l'energia associada hauria de ser de $-85,8$ kcal/mol. El que s'observa en realitat és que el benzè té associada una entalpia de $-49,8$ kcal/mol. Aquesta diferència d'energia entre el valor previsible i l'observat és de 36 kcal/mol i s'anomena *energia de ressonància*.

L'energia de ressonància és una mesura de l'estabilització que suposa l'existència de l'estructura aromàtica del benzè respecte a una estructura formada per dobles enllaços localitzats.

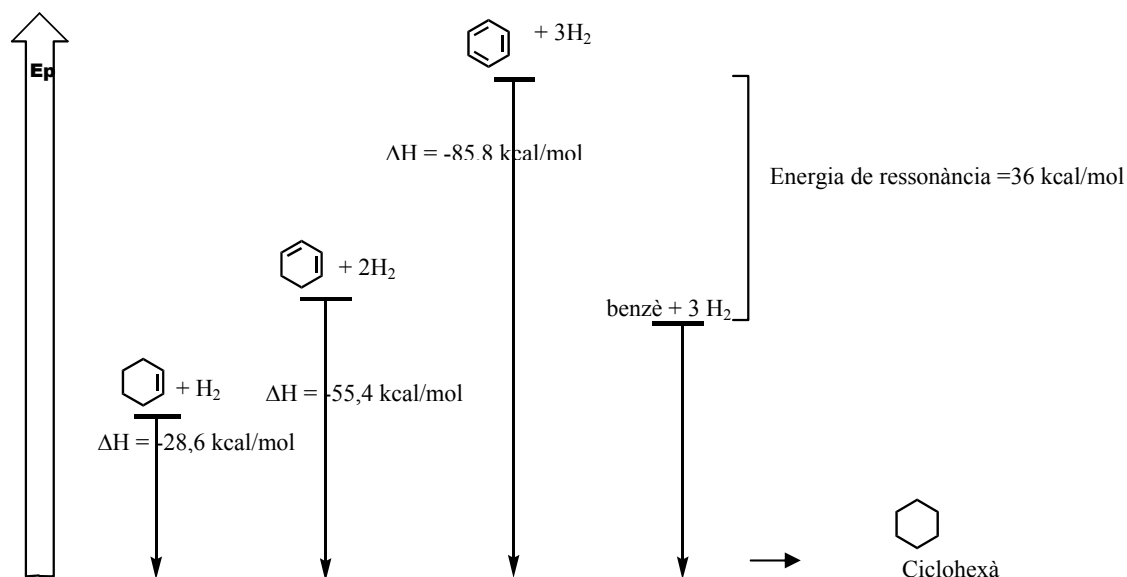


Fig. 5.2

5.6 Propietats físiques dels hidrocarburs aromàtics

a) Punt d'ebullició

Les forces intermoleculares són de Van der Waals i per tant, són febles. Això fa que els seus punts d'ebullició siguin semblants als dels alcans amb una fórmula molecular similar. A la taula 5.2 es mostren els punts d'ebullició d'alguns compostos aromàtics representatius.

Taula 5.2 Propietats físiques d'alguns compostos aromàtics representatius

Hydrocarbur	Massa molar	Punt d'ebullició °C	Punt de fusió °C	D ²⁰ g/mL
Benzè	78,12	80,1	5,5	0,8765
Toluè	92,15	110,6	- 95	0,8669
Naftalè	128,30	sublima	357	
Fenatrè	178,24	340	101	0,9800 ⁴

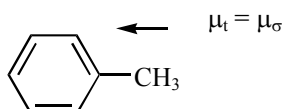
Font: Handbook of Chemistry and Physics. 76a ed. CRC Press, 1995-1996

b) Densitat

La seva densitat és < 1.

c) **Polaritat**

- 1) En el benzè, els enllaços covalents entre Csp^2 són apolars i els enllaços Csp^2 -Hs que són lleugerament polars s'anul·len a causa de la simetria del compost. Per tant, el benzè és un compost apolar ($\mu = 0$).
- 2) En els derivats del benzè, cal veure quin efecte tenen els substituents. Hi pot haver un lleuger moment dipolar degut a la presència de l'enllaç Csp^2 - Csp^3 , en direcció al Csp^2 .



El moment dipolar total (μ_t) és degut a la diferència d'electronegativitat entre enllaços σ (μ_σ)

- 3) En els derivats del benzè que contenen un heteroàtom unit directament a l'anell, hi ha un moment dipolar més elevat, en direcció a l'heteroàtom.



En aquests compostos també existeix un moment dipolar originat per ressonància. A la figura 5.3 es mostren les diverses estructures de ressonància existents del catió fenilmetilamoni. Es pot observar com es crea una deficiència electrònica en l'anell aromàtic. En aquest cas, el substituent disminueix la densitat electrònica en determinades posicions de l'anell. Hi ha substituents que provoquen l'efecte contrari i augmenten la densitat electrònica de l'anell (halògens).

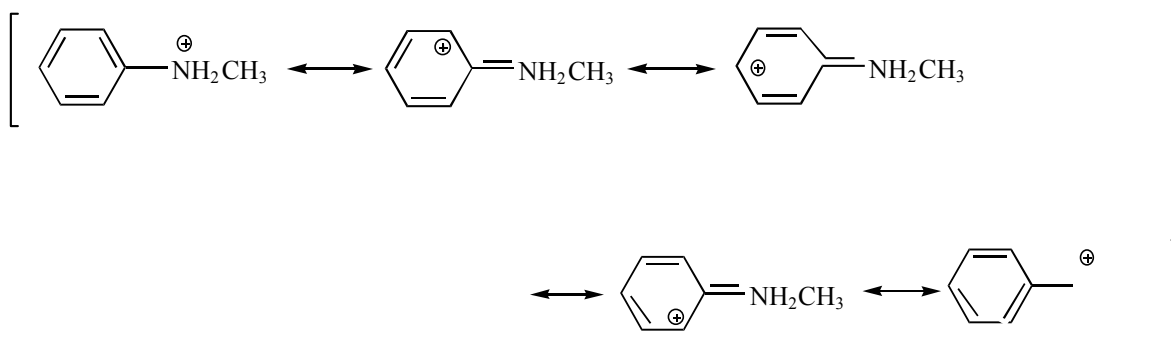
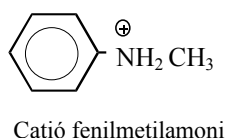
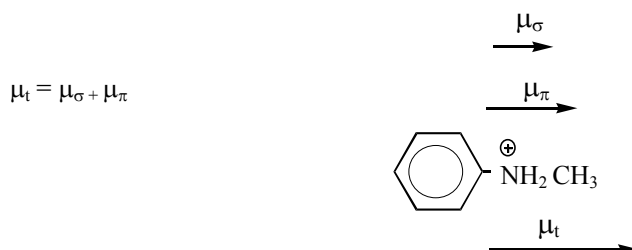
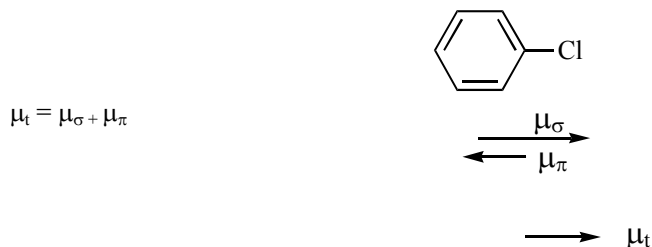


Fig. 5.3 Formes de ressonància possibles del catió fenilmetilamoni

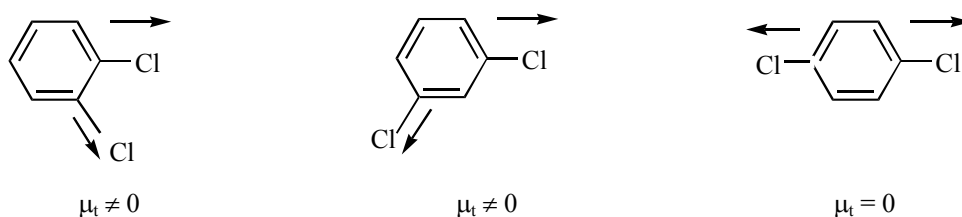
Per tant, existeixen dos moments dipolars: el μ_σ , degut a la diferència d'electronegativitat de l'enllaç Csp^2-N i que afecta els enllaços veïns (fet que es coneix com a *efecte inductiu*), i el moment dipolar μ_π degut a l'efecte de ressonància. Tots dos moments dipolars van en la mateixa direcció; per tant, hi ha una resultant neta $\mu_t \neq 0$.



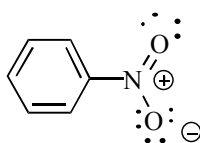
En el clorobenzè també existeixen dos moments dipolars: el μ_σ i el μ_π , però en aquest compost van en direccions oposades.



En els compostos amb més substituents també s'ha de tenir en compte com hi afecta la geometria. El moment dipolar total pot arribar a ser molt baix o, fins i tot, ser nul.



Exercici: Expliqueu per què el nitrobenzè és un compost molt polar. Mostreu la direcció dels moments dipolars parcials existents, si la seva estructura principal és la següent:



A la taula 5.3 es poden observar els moments dipolars d'alguns compostos benzènics mono- i disubstituïts.

Taula 5.3 Moments dipolars d'alguns compostos benzènics mono- i disubstituïts

Compost	μ (D)	Compost	μ (D)	Compost	μ (D)
C_6H_6	0	<i>o</i> - $C_6H_4Cl_2$	2,52	<i>o</i> - $CH_3C_6H_4Cl$	1,57
C_6H_5F	1,63	<i>m</i> - $C_6H_4Cl_2$	1,68	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4Cl$	2,21
C_6H_5Cl	1,75	<i>p</i> - $C_6H_4Cl_2$	0	<i>m</i> - $ClC_6H_4NO_2$	3,72
C_6H_5Br	1,72	<i>o</i> - $CH_3C_6H_4F$	1,35	<i>p</i> - $ClC_6H_4NO_2$	2,81
C_6H_5I	1,71	<i>m</i> - $CH_3C_6H_4F$	1,85		
$C_6H_5CH_3$	0,37	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4F$	2,01		
$C_6H_5NO_2$	4,28				

La unitat de moment dipolar és el Debye (D)

Font: Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. ; Química orgànica; Interamericana (1987)

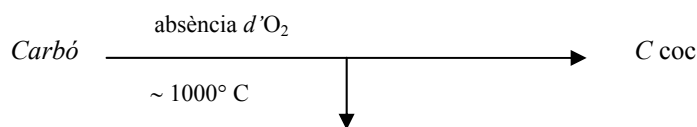
d) Solubilitat

Com que són compostos apolars, són solubles en dissolvents apolars i insolubles en aigua.

5.7 Obtenció, utilitats i presència en productes naturals

5.7.1 Obtenció

- 1) Mitjançant la reacció de *reformació* (escalfament anaeròbic de les fraccions lleugeres obtingudes del petroli, en presència d'un catalitzador).
- 2) Bàsicament a partir de fonts naturals no renovables, és a dir, dels combustibles fòssils. També es poden obtenir a partir del carbó, per escalfament anaeròbic.



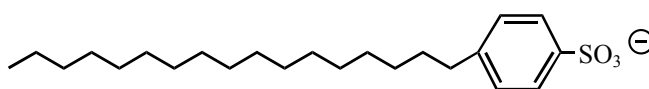
a) *Gas d'hulla*: Hidrocarburs volàtils, NH_3 , SH_2 , ...

b) *Quitrà d'hulla*: Benzè, toluè, xilè, fenol i derivats, piridina i derivats
Hidrocarburs aromàtics condensats: naftalè, fenantrè, antracè, ...

5.7.2 Utilitats

Els hidrocarburs aromàtics, com que són apolars i força inerts, són útils com a dissolvents de compostos apolars, ja sigui en procediments de laboratori o industrials. Formen part de la composició de productes de drogueria, com ara les pintures.

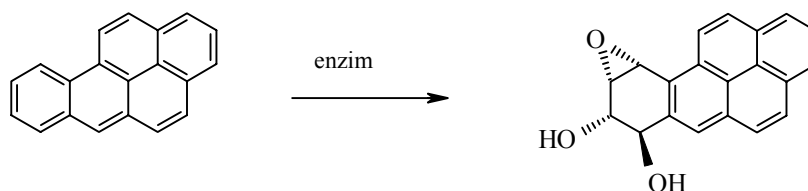
També es fan servir com a reactius (productes de partida) per obtenir una àmplia gamma de productes, com ara colorants, detergents, pesticides, desinfectants i fàrmacs, entre d'altres.



Estructura dels detergents alquilsulfonats
(grup alquil: C₁₂-C₁₆)

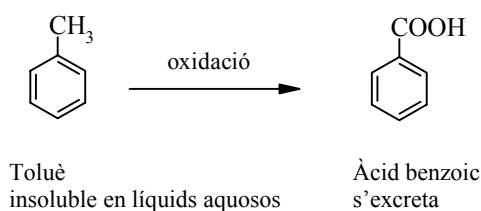
5.7.3 Toxicitat

Alguns compostos aromàtics presenten una certa toxicitat per a l'home. Els metabòlits formats per oxidació d'alguns compostos orgànics són cancerígens. Es troben com a constituents d'algunes toxines produïdes per fongs del sègol i cacauets. El benzè és cancerigen. És un dels productes que hi ha en el fum que es produeix en la combustió del tabac.



Benzopirè
Insoluble en líquids aquosos

Soluble, s'excreta. Reacciona amb l'ADN produint mutacions



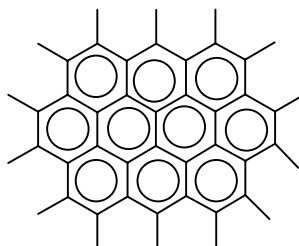
Toluè
insoluble en líquids aquosos

Àcid benzoic
s'excreta

5.7.4 Presència en fonts naturals

Formen part de molts productes naturals.

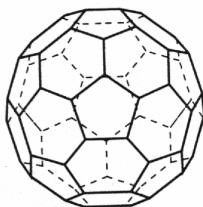
- 1) El carbó n'és un exemple. La seva estructura és laminar. Dins de cada làmina tots els carbonis tenen hibridació sp^2 , de manera que formen una estructura aromàtica estesa en un pla, tal com es mostra a continuació:



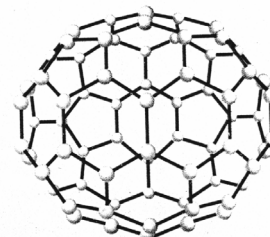
- 2) En sotmetre el grafit a baixa pressió amb làser, s'obtenen agrupacions aromàtiques de diversa grandària, com el coralunè (C_{20} , que té forma de plat), el buckminsterfulerè (C_{60} , que té forma de pilota) i el C_{70} . El C_{60} té una estabilitat superior als altres, ja que és el producte que s'obté majoritàriament.



Coralunè, C_{20}

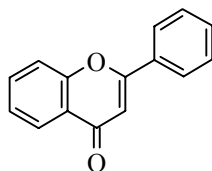


Buckminsterfulerè, C_{60}

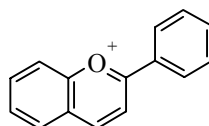


C_{70}

- 3) Molts fruits, flors i plantes contenen substàncies aromàtiques anomenades *flavonoides*. Són substàncies que formen part dels pigments vegetals.

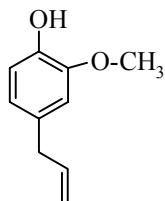


Flavona
(groga)

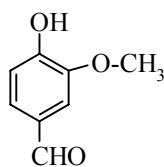


Catió flavili
forma part de les antocianines
(poden ser violetes, blaves o vermelles)

- 4) Formen part dels olis essencials que constitueixen les aromes d'algunes plantes, ja sigui en les arrels, els fruits, o les llavors.

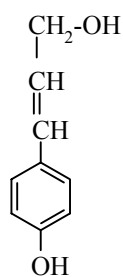


Eugenol

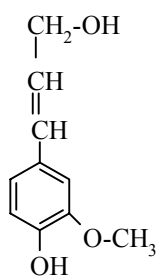


Vainillina

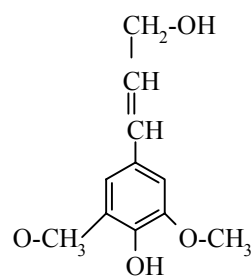
- 5) Formen part de la lignina, que és el suport esquelètic de les plantes. Són macromolècules que resulten de les diferents polimeritzacions d'una sèrie de derivats dels fenols (monòmers A, B, C).



monòmer A



monòmer B



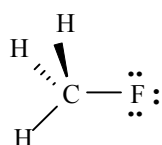
monòmer C

6 Compostos orgànics halogenats

Són compostos que contenen algun àtom d'halogen unit a una cadena hidrocarbonada. Poden ser alifàtics (R-X) o aromàtics (Ar-X). Els alifàtics també s'anomenen *haloalcans*, *halogenurs d'alquil* o *halurs d'alquil*.

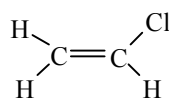
6.1 Estructura dels compostos orgànics halogenats

En els halogenurs alifàtics, l'àtom d'halogen està unit a un Csp^3 i l'estructura és tetraèdrica a l'entorn del carboni enllaçat amb l'halogen. A continuació es mostra l'estructura del fluorur de metil (CH_3-F):

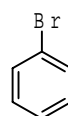


Fluorur de metil

L'àtom d'halogen també pot estar unit a un Csp^2 quan està directament unit a un enllaç doble o a un compost aromàtic. En aquests compostos l'estructura és plana. Com a exemple, es mostren les estructures del clorur de vinil i el bromobenzè.



Clorur de vinil

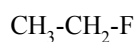


Bromobenzè

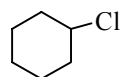
6.2 Formulació i nomenclatura

Hi ha dos sistemes bàsics recomanats de nomenclatura: la substitutiva (que és la recomanada per a ús general) i la radicofuncional:

6.2.1 En la nomenclatura substitutiva, els compostos halogenats s'anomenen afegint els prefixos *fluoro-*, *cloro-*, *bromo-* o *iodo-* al nom del compost fonamental.



Fluoroetà

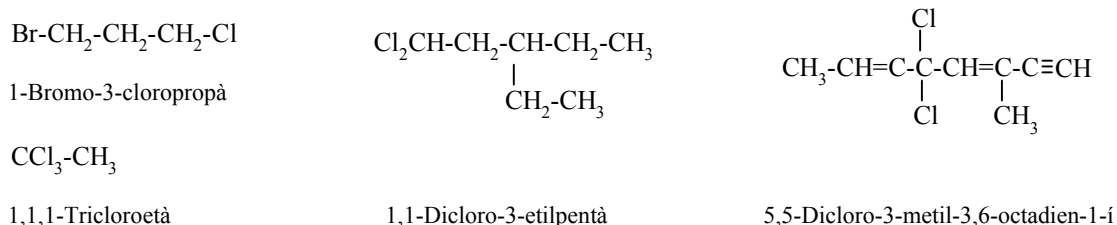


Clorociclohexà

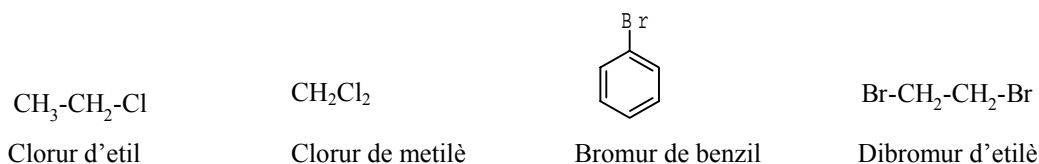


Iodometà

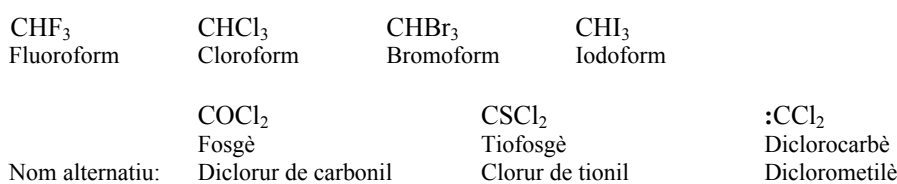
Els àtoms d'halogen tenen la mateixa preferència que els radicals hidrocarbonats, tant per triar la cadena principal, com per numerar-la. Així doncs, es fan servir les mateixes normes que se segueixen per anomenar els alcans.



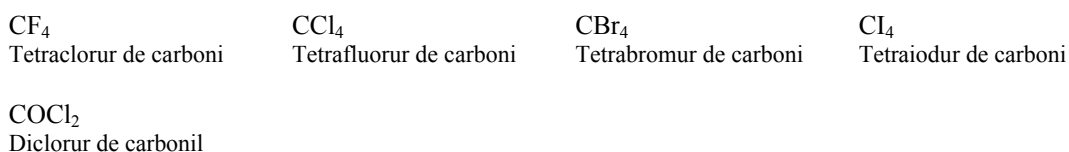
6.2.2 En la nomenclatura radicofuncional, s'anomenen amb les expressions *fluorur de*, *clorur de*, *bromur de*, o *iodur de*, seguides del nom del radical orgànic al qual l'halogen està unit.



6.2.3 Es mantenen els noms trivials següents:



6.2.4 Utilitzant la nomenclatura inorgànica per a compostos amb un sol carboni, els noms serien:



6.3 Propietats físiques

a) Punt d'ebullició

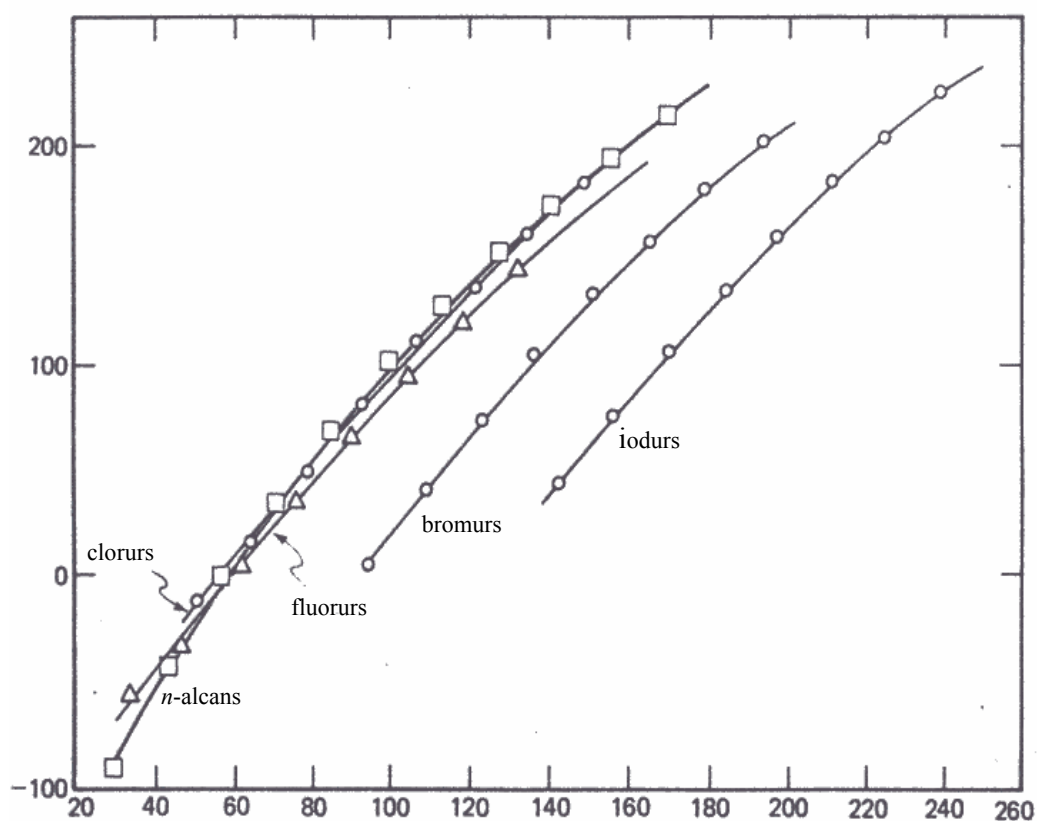
Els punts d'ebullició dels haloalcans (amb un àtom d'halogen unit a la cadena hidrocarbonada) segueixen la mateixa tendència que els hidrocarburs alifàtics saturats (alcans) tal com es pot veure a la figura 6.1, atès que les forces intermoleculares que hi actuen són semblants i febles.

Per a un mateix nombre de carbonis, els punts d'ebullició varien segons la massa molar de l'halogen, tal com es pot veure a la taula 6.1. També s'observa que el punt d'ebullició augmenta amb l'increment del nombre de metilens, és a dir, amb la llargària de la cadena hidrocarbonada. Amb una massa molar similar, els compostos ramificats tenen punts d'ebullició inferiors.

Taula 6.1 Punts d'ebullició d'alguns halurs d'alquil representatius

R-X	Punt d'ebullició (°C)					
	X =	H	F	Cl	Br	I
R						
CH ₃ -		- 161,7	- 78,4	- 24,2	3,6	42,4
CH ₃ -CH ₂ -		- 88,6	- 37,7	12,3	38,4	72,3
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -		- 42,1	- 2,5	46,6	71,0	102,5
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -		- 0,5	32,5	78,4	101,6	130,5
(CH ₃) ₂ -CH-		- 42,1	- 9,4	34,8	59,4	89,5
(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -		- 11,7		68,8		
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-		- 0,5		68,3	91,2	120,0
(CH ₃) ₃ C-		- 11,8		50,7	73,1	desc.

desc.: es descompon per sobre d'aquesta temperatura



Font: Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. ; Química orgànica; Interamericana (1987)

Fig. 6.1 Punts d'ebullició dels n-alcans i els halurs de n-alkil

b) Polaritat

S'observa que el moment dipolar μ disminueix regularment a mesura que la distància C-X augmenta, i disminueix l'electronegativitat de l'halogen, tal com es pot veure a la taula 6.2, excepte en el cas del compost que conté fluor. En aquest cas, la major electronegativitat de l'àtom de fluor queda contrarestatada per una distància d'enllaç C-X molt petita.

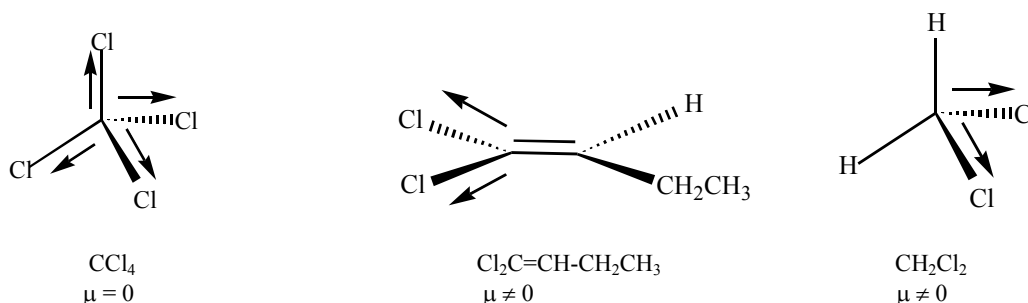
Taula 6.2 Distàncies d'enllaç carboni-halogen i moments dipolars d'alguns compostos halogenats

Compost	d_{C-X} (Å)	μ (D)
CH ₃ F	1,39	1,82
CH ₃ Cl	1,78	1,94
CH ₃ Br	1,93	1,79
CH ₃ I	2,14	1,64

$$D = \text{Debye} / 1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

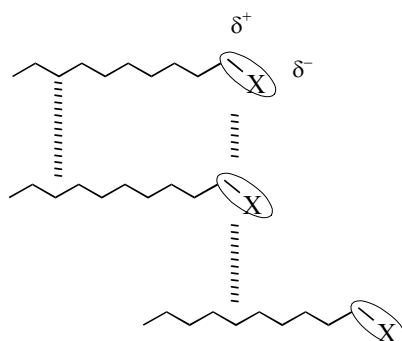
Font: Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. ; Química orgànica; Interamericana (1987)

Els halogenoalcans tenen una part no polar localitzada a la cadena hidrocarbonada i una part polar formada pel dipol originat per l'enllaç C-X. Les molècules són polars o apolars depenent del nombre d'enllaços C-X existents i la seva disposició en l'espai.



c) Forces intermoleculars

Les forces intermoleculars que actuen en els haloalcans són bàsicament de dos tipus: de dipol-dipol entre els enllaços C-X i de Van der Waals entre les cadenes hidrocarbonades.



d) Solubilitat

Són solubles en dissolvents orgànics perquè la seva polaritat no és gaire elevada i el tipus de forces intermoleculars són similars. Són insolubles en aigua.

e) Densitat

La seva densitat és > 1 . Com que són insolubles en aigua i menys densos que aquesta, en barrejar-se amb aigua formen una fase sobre aquesta i es poden separar per decantació.

6.4 Estabilitat

Els compostos fluorats difícilment es troben en estat pur. Els líquids es poden separar per destil·lació però en escalfar-se perden àcid fluorhídric (HF).

Els compostos clorats són relativament estables i generalment es poden purificar per destil·lació. Els que tenen pesos moleculars elevats són inestables i perden àcid clorhídric (HCl) en escalfar-se.

Els halurs terciaris també són inestables i es descomponen en ser escalfats.

El cloroform (CH_2Cl_2) es descompon en presència de la llum i d'oxigen i perd HCl. Per això, s'ha de guardar en ampolles de color ambre i s'ha de redestil·lar abans ser utilitzat. Per evitar aquesta descomposició, s'acostuma a estabilitzar amb alcohol (s'afegeix 0,5 % d'alcohol etílic).

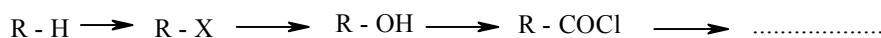
6.5 Obtenció i utilitat dels compostos halogenats**6.5.1 Obtenció**

Els haloalcans s'obtenen bàsicament a partir dels corresponents HC alifàtics insaturats (alquens, alquins), encara que són possibles altres vies sintètiques (alcans, alcohols, etc.).

6.5.2 Utilitat

Depenent del nombre d'halògens presents en la fórmula i de la seva estructura, tenen una àmplia gamma d'aplicacions:

- Com a dissolvents, especialment els polihalogenats (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4).
- Com a *productes intermedis de síntesi*. Són importants com a reactius orgànics, ja que es poden transformar fàcilment en altres grups funcionals.

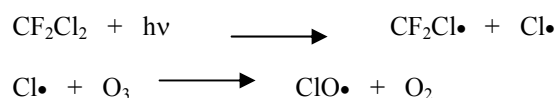


A escala industrial, els clorurs són els més emprats, atès el baix cost del clor respecte del brom o el iode. Al laboratori molt sovint s'utilitzen els bromurs, ja que el bromur que es forma en les reaccions és molt estable (és un bon grup sortint).

- c) En la preparació de compostos organometàl·lics
- d) Com a anestèsics. El cloroform va ser un dels primers compostos clorats que es va utilitzar com a anestèsic, però causa lesions al fetge. Va ser reemplaçat pel clorur d'etil (ClCH_2CH_3), que és menys tòxic.
- e) Com a revestiments antiadherents, com els teflons de les paelles.
- f) En sistemes de refrigeració i com a component d'aerosols. Es van emprar els fluoro- i cloro-derivats dels alcans de baix pes molecular (que són gasos). S'anomenen *freons* i es designen per una lletra i un nombre, tal com es mostra a continuació:

CFCl_3	F-11
CF_2Cl_2	F-12
CF_3Cl	F-13
CF_4	F-14

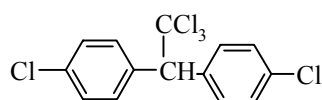
Són compostos molt estables. S'ha demostrat que estan relacionats amb el deteriorament de la capa d'ozó, cosa que ha fet que no sigui recomanable utilitzar-los, i són substituïts per alcans.



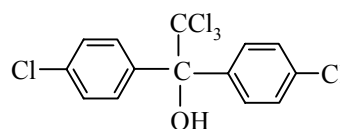
- g) Els compostos clorats, com el DDT, es van emprar durant dècades com a pesticides. En el cas del DDT, la seva estabilitat elevada, ja que no és biodegradable, va ser la causa de la seva acumulació, a través de la cadena tròfica, en diverses espècies animals.



Actualment a Espanya i en altres països està prohibit utilitzar-los, però la prohibició encara no es fa extensiva a escala mundial perquè es fa servir en alguns països per lluitar contra la malària. S'està reemplaçant per un derivat seu que sí que és biodegradable, el dicofol que s'obté substituïnt un dels hidrògens del DDT per un grup hidròxid.



DDT
1,1,1-Tricloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)età



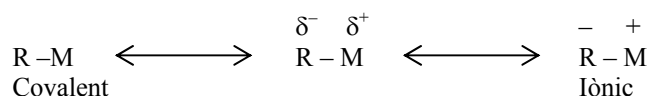
Dicofol
1,1-bis(*p*-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol

7 Compostos orgànics, metàl·lics (organometàl·lics)

Són compostos que contenen un metall unit covalentment a una cadena hidrocarbonada (R-M; M = àtom metàl·lic).

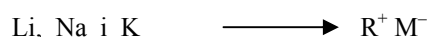
7.1 Estructura dels compostos organometàl·lics

Com que els metalls són elements electropositius, els compostos organometàl·lics tenen un alt grau de caràcter iònic. És a dir, s'ha de considerar la contribució de les estructures no neutres, amb una determinada càrrega. L'enllaç entre el carboni i el metall no és ni covalent pur, ni iònic pur.

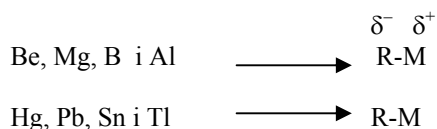


La presència del metall inverteix la reactivitat habitual del carboni. Quan el radical es combina amb un metall molt electropositiu, el grup alquil pot arribar a convertir-se en un carbanió (R: $-$).

Si s'observen els valors d'electronegativitat dels elements de la taula periòdica, els valors més baixos corresponen als metalls alcalins (IA), de manera que els compostos organometàl·lics formats amb aquests metalls són compostos iònics.



Els compostos organometàl·lics formats amb els metalls IIA tenen un caràcter iònic elevat i els formats amb el Hg, Pb, Sn i Tl són covalents.

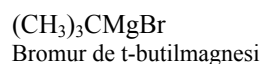
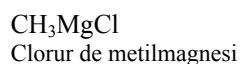


7.2 Formulació i nomenclatura

Els compostos organometàl·lics s'anomenen anteposant el nom del radical al metall.



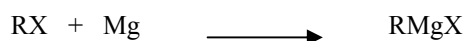
Els compostos formats amb el magnesi s'anomenen halogenurs d'alquilmagnesi. Se'ls coneix com a *reactius de Grignard*.



7.2 Obtenció i aplicacions

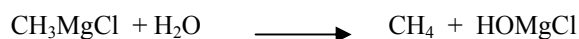
7.2.1 Obtenció

S'obtenen a partir de l'halogenur corresponent. És una reacció de dos passos amb rendiments del 90%.



S'han de prendre algunes precaucions en realitzar aquesta reacció:

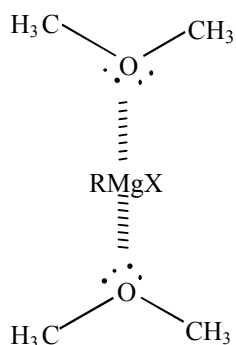
- a) No es poden utilitzar dissolvents pròtics (H_2O , ROH ,...) ja que hi reaccionen violentament.



- b) Reaccionen ràpidament amb l' O_2 . Alguns són tan reactius que *s'inflamen a l'aire* de forma espontània; per això cal treballar en una atmosfera inerta (l'atmosfera d'argó és la més habitual).

7.2.2 Aplicacions

Els compostos òrganometàl·lics tenen molta utilitat sintètica, en especial els reactius de Grignard. Com a dissolvent s'utilitzen els èters i els alcans, encara que els reactius de Grignard són tan reactius que gairebé no es troben en estat pur. L'èter els estableix actuant com a base de Lewis. S'ha de procurar que l'èter sigui anhidre.



Els compostos organometàl·lics de K i Na són molt reactius. Són unes de les bases més fortes. Els compostos organolítics o magnèsics (reactius de Grignard) són reactius bastant forts i, com els anteriors, es comporten com *bases* i *nucleòfils forts*.

8 Compostos hidroxílics

Són compostos que contenen algun *grup hidroxil* (-O-H) unit a una cadena hidrocarbonada. Poden ser alifàtics (R-OH) o aromàtics (Ar-OH). Els alifàtics reben el nom general d'*alcohols* i els aromàtics, el de *fenols*.

Els fenols tenen un comportament químic diferent dels alcohols, per això es tracten de manera diferenciada. D'una banda, tenen un anell aromàtic amb una reactivitat específica i de l'altra, l'anell aromàtic fa que el grup hidroxil unit a l'anell sigui més àcid que el d'un alcohol alifàtic. El nom general de *fenols* que tenen els compostos hidroxilats aromàtics prové del benzè amb un grup hidroxil unit a l'anell, anomenat *fenol*.

8.1 Estructura dels alcohols

Tenen una estructura molt semblant a la de l'aigua. Els alcohols tenen una *estructura angular*; els tres àtoms que formen el grup funcional -C-O-H es troben en el mateix pla.



L'oxigen té vuit electrons i a l'igual que el carboni, pot hibridar els seus orbitals $2s$ i $2p$ per formar orbitals híbrids. Per formar els alcohols l'oxigen adopta una hibridació sp^3 , amb els seus orbitals híbrids disposats en forma tetraèdrica.



Com que té sis electrons de valència, dels quatre orbitals híbrids sp^3 n'omple dos amb un parell d'electrons cadascun, i n'hi queden dos d'incomplets amb un electró cadascun. Per tant, l'oxigen pot formar únicament dos enllaços covalents.

En els alcohols, l'oxigen forma dos enllaços covalents de tipus σ ; un amb un àtom de carboni i un altre amb un hidrogen. L'angle que formen els dos enllaços covalents formats és lleugerament inferior al tetraèdric, a causa de la repulsió dels dos parells d'electrons no compartits sobre l'àtom d'oxigen que obliga l'angle tetraèdric a tancar-se una mica.

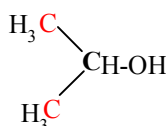
L'oxigen pot estar unit a un Csp^3 , Csp^2 o Csp , segons si el grup hidroxil està unit a un compost saturat o insaturat:



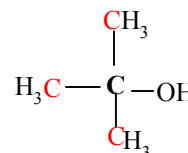
Els alcohols poden ser primaris, secundaris o terciaris, depenent del nombre d'àtoms de carboni als quals està unit el carboni sobre el qual hi ha enllaçat el grup hidroxil, tal com es mostra a continuació:



Alcohol primari



Alcohol secundari



Alcohol terciari

En negreta hi ha marcat l'àtom que dona el caràcter primari, secundari o terciari, i en vermell el nombre d'àtoms de carboni enllaçats amb aquest.

Aquesta manera d'anomenar els alcohols està relacionada amb la reactivitat diferent que manifesten, en especial els primaris dels terciaris.

8.2 Formulació i nomenclatura

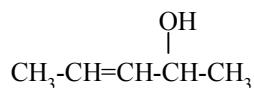
- a) En la nomenclatura substitutiva, el nombre d'àtoms de carboni s'indica amb els mateixos prefixos utilitzats per als alcans, però afegint-hi la terminació *-ol*. S'ha d'indicar la posició on es troba unit el grup hidroxil, davant del nom.

CH_3-OH	Metanol
CH_3-CH_2-OH	Etanol
$CH_3-CHOH-CH_3$	2-Propanol
CH_3-CH_2-OH	1-Propanol

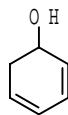
- b) Els polihidroxilats s'anomenen de la mateixa forma, però indicant el nombre de grups hidroxil que hi ha mitjançant els prefixos multiplicadors: *di-*, *tri-*, *tetra-*, etc.:

CH_2OH-CH_2OH	1,2-Etandiol
$CH_2OH-CH_2-CHOH-CH_2OH-CH_3$	1,3,4-Pentantriol
Es conserven alguns noms trivials:	
CH_2OH-CH_2OH	Etilenglicol
$CH_3-CHOH-CH_2OH$	Propilenglicol
$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	Glicerol
$(CH_3)_2COH-COH(CH_3)_2$	Pinacol

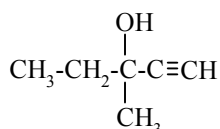
- c) Quan hi ha altres grups funcionals presents, els alcohols tenen preferència de ser anomenats com a grup principal davant d'enllaços dobles i triples, èters, amines i fenols.



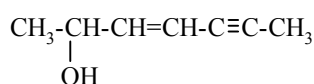
3-Penten-2-ol



2,4-Ciclohexadien-1-ol

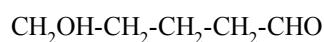


3-Metil-1-pentin-3-ol

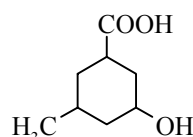


4-Hepten-2-in-6-ol

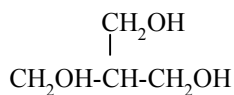
- d) Quan el grup hidroxil no és el grup principal, o bé es troba situat en una cadena lateral, s'anomena mitjançant el prefix *hidroxi*-.



5-Hidroxipentanal



Àcid 3-hidroxi-5-metilciclohexancarboxílic



2-Hidroximetil-1,3-propandiòl

- e) En la nomenclatura radicofuncional es poden anomenar com a alcohol, seguit del nom del radical adjectivat:

$\text{CH}_3\text{-OH}$ Alcohol metílic

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ Alcohol etílic

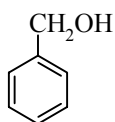
Es conserven alguns noms trivials, dels quals se'n mostren alguns exemples:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
Alcohol al·lílic

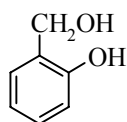
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
Alcohol isopropílic

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
Alcohol *sec*-butílic

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
Alcohol *tert*-butílic

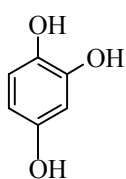


Alcohol benzílic

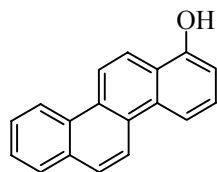


Alcohol salicílic

- f) Els derivats del benzè i d'altres sistemes aromàtics s'anomenen afegint el sufix *-ol* al nom de l'hidrocarbur:

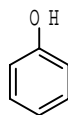


1,2,4-Benzentriol

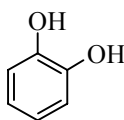


1-Crisenol

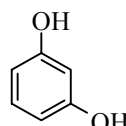
Es conserven alguns noms trivials, dels quals se'n mostren alguns exemples:



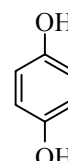
Fenol



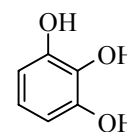
Pirocatecol



Resorcinol

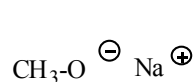
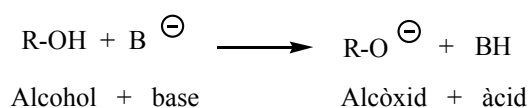


Hidroquinona

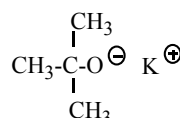


Pirogal·lol

- g) Els anions formats per pèrdua d'un àtom d'hidrogen del grup hidroxil s'anomenen com a alcòxids:



Metòxid de sodi

*tert*-Butòxid de potassi

Per a qualsevol aclariment sobre la nomenclatura d'alcohols i fenols, consulteu la secció C de les normes de la IUPAC.

8.3 Propietats físiques

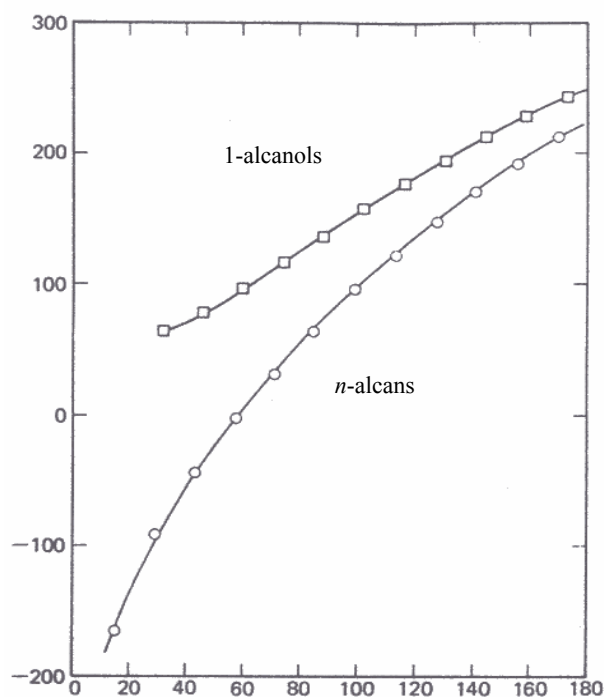
a) Punt d'ebullició

Tenen punts d'ebullició molt més elevats que els alcans corresponents amb el mateix nombre de carbonis. Són líquids fins i tot els de massa molecular baixa (metanol, etanol).

Els punts d'ebullició elevats que presenten són deguts a l'existència de forces intermoleculars fortes, per pont d'hidrogen. Cada molècula d'alcohol pot arribar a fer fins a tres enllaços per pont d'hidrogen. Aquest fet és particularment notable en molècules petites, quan la cadena hidrocarbonada no és molt llarga o bé quan hi ha diversos grups hidroxil units a una cadena hidrocarbonada.

Taula 8.1 Propietats físiques d'alguns alcohols representatius

Compost	Nom	Punt de fusió °C	Punt d'ebullició °C	D ²⁰ g/mL	Solubilitat g/100 mL H ₂ O
CH ₃ OH	Alcohol metílic	- 97,8	65,0	0,7914	∞
CH ₃ -CH ₂ -OH	Alcohol etílic	- 114,7	78,5	0,7893	∞
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	Alcohol n-propílic	- 126,5	97,4	0,8035	∞
CH ₃ -CHOH-CH ₃	Alcohol isopropílic	- 89,5	82,4	0,7855	∞
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	Alcohol <i>n</i> -butílic	- 89,5	117,3	0,8098	8,0
CH ₃ -CH ₂ -CHOH-CH ₃	Alcohol <i>sec</i> -butílic	- 114,7	99,5	0,8063	12,5
(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -OH	Alcohol isobutílic	- 108	107,9	0,8021	11,1
(CH ₃) ₃ C-OH	Alcohol <i>tert</i> -butílic	25,5	82,2	0,7887	∞
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -OH	Alcohol <i>n</i> -hexílic	- 46,7	158	0,8136	0,7
CH ₂ OH-CH ₂ OH	Etilenglicol	- 11,5	198	1,1088	∞
CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH	Glicerol	20	290d	1,2613	∞



Font: Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. Química orgánica; Interamericana (1987)

Fig. 8.1 Punts d'ebullició dels 1-alcohols i els n-alcans.

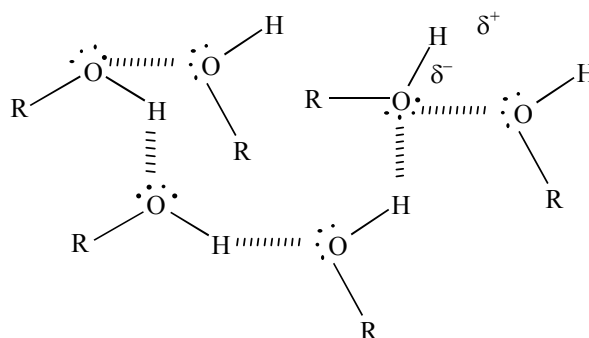
b) Polaritat

Els seus moments dipolars són lleugerament inferiors als dels cloroalcans, atesa l'electronegativitat més baixa que té l'oxigen respecte al clor.

CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ Cl
$\mu = 1,7$ D	$\mu = 1,94$ D	$\mu = 1,70$ D	$\mu = 2,04$ D

c) Forces intermoleculars

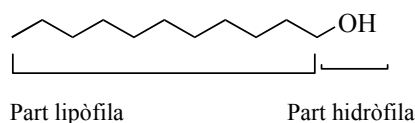
Les forces intermoleculars que actuen en els alcohols són bàsicament de dos tipus: de pont d'hidrogen i de Van der Waals entre les cadenes hidrocarbonades.



Cada grup hidroxil pot establir fins a tres enllaços per pont d'hidrogen amb altres molècules. Quan les molècules són petites, les forces predominants són les intermoleculars per pont d'hidrogen. A mesura que el grup R va augmentant de llargària, les forces de Van der Waals van incrementant el seu efecte. Això afecta especialment la solubilitat dels compostos.

d) Solubilitat

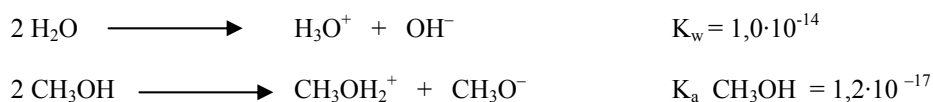
Els alcohols tenen una part lipòfila, soluble en dissolvents apolars (la cadena hidrocarbonada), i una part hidròfila (el grup OH), soluble en dissolvents polars. Si la cadena hidrocarbonada és curta predomina el caràcter hidròfil i, en conseqüència, són solubles en aigua. A partir de quatre o cinc carbonis ja adquireix importància la cadena HC i disminueix considerablement la seva solubilitat en aigua.



El metanol i l'etanol són bons dissolvents de compostos orgànics i s'utilitzen sovint en reaccions orgàniques, com ara les S_N2 .

8.4 Acidesa dels alcohols i fenols

Els alcohols experimenten una autodissociació similar a la de l'aigua, però en menor grau.



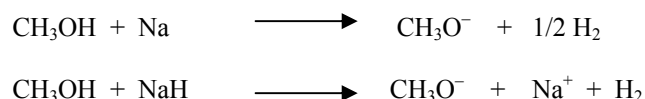
L'acidesa dels alcohols és molt semblant a la de l'aigua ($K_a = 1,07 \cdot 10^{-14}$), i és molt inferior a la dels àcids inorgànics considerats forts (HCl, H₂SO₄). Els àcids orgànics febles, com l'àcid acètic, són de set a deu vegades més forts que els alcohols ($K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Els fenols són força més àcids que els alcohols, tal com es pot veure a la taula 8.2.

Taula 8.2 Valors de pKa d'alguns alcohols

Compost	pKa
CH ₃ OH	15,5
CH ₃ CH ₂ OH	15,9
CF ₃ CH ₂ OH	12,4
C ₆ H ₅ OH	10,0

8.4.1 Formació de sals

Com que els alcohols són àcids molt febles cal utilitzar bases fortes per poder arrancar l'hidrogen del grup hidroxil. Els alcòxids obtinguts es comporten indistintament com a bases fortes i com a nucleòfils forts.



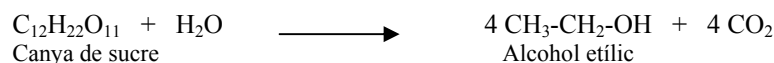
8.5 Obtenció i utilitats dels alcohols i fenols

8.5.1 Obtenció

Es poden obtenir de diverses maneres:

- a partir d'alquens
- per reducció de compostos de major grau d'oxidació (aldehids, cetones, àcids carboxílics)
- per substitució nucleòfila d'halogenurs d'alquil

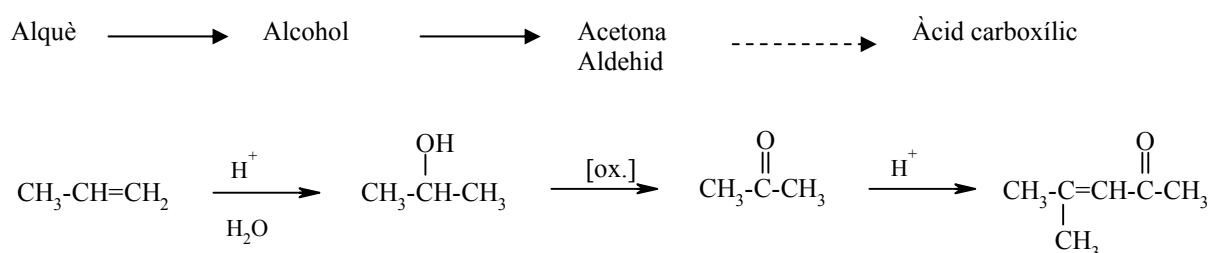
L'etanol es pot obtenir a partir de la fermentació de productes naturals (sucre de canya, remolatxa, etc.). El que s'utilitza per fer begudes alcohòliques s'obté de la fermentació del raïm. A escala industrial, s'obté a partir de la hidratació de l'etè, emprant àcid sulfúric com a catalitzador.



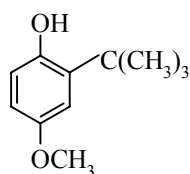
8.5.2 Utilitats

Existeix una gran quantitat de compostos orgànics que contenen grups hidroxil, de manera que les seves aplicacions són també molt diverses. Es fan servir com a:

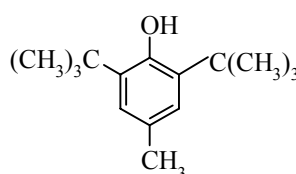
- Dissolvents
- Intermedis de síntesi, ja que el grup hidroxil és un punt reactiu i fa possible la transformació en un altre grup funcional i/o l'allargament de la cadena:



- Anticongelants, en els radiadors dels automòbils. Es fan servir els compostos polihidroxilats, com l'etilenglicol.
- Productes de partida per obtenir polièsters (polímers tèxtils), com ara el Dracon.
- Humectants. El glicerol es fa servir en l'elaboració de productes de cosmètica i del tabac; també té propietats sedants i s'utilitza en sabons d'afaitar, sabons de tocador, gotes i xarops per a la tos. El glicerol és un dels productes de partida en la fabricació de la nitroglicerina, un explosiu molt potent i sensible als cops. La dinamita, inventada per Alfred Nobel (1866), conté al voltant d'un 15% de nitroglicerina. La nitroglicerina també es fa servir en medicina, com a agent vasodilatador per prevenir atacs de cor. Els trièsters del glicerol són greixos i olis d'ús alimentari.
- Edulcorants; n'hi ha diversos: sacarosa, fructosa, sorbitol (substitut del sucre, per als diabètics).
- Reveladors fotogràfics. Derivats fenòlics, com ara la hidroquinona.
- Antioxidants. S'utilitzen per establir i protegir de l'oxidació aliments, olis lubricants, productes cosmètics. Els més utilitzats comercialment són el BHA (Hidroxianisolbutilat) i el BHT (*t*-Butil-hidroxitoluè):



BHA



BHT

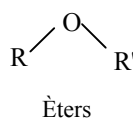
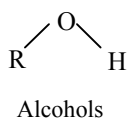
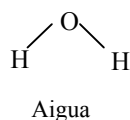
- Molts productes d'origen natural contenen compostos hidroxilats, tant alifàtics com aromàtics.

9 Èters

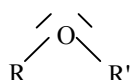
Són compostos que contenen un àtom d'oxigen situat entre dues cadenes hidrocarbonades. Els grups units a l'oxigen poden ser alifàtics o aromàtics. Els èters poden ser simètrics, si els dos grups units a l'oxigen són idèntics (R-O-R), o no simètrics, si els dos grups units a l'oxigen són diferents (R-O-R', R≠R').

9.1 Estructura dels èters

Tenen una estructura semblant a la de l'aigua i a la dels alcohols. Els èters presenten una estructura angular, en què els tres àtoms que formen el grup funcional C-O-C es troben en el mateix pla.



De la mateixa manera que en el cas dels alcohols, l'oxigen en els èters fa servir una hibridació sp^3 , té dos parells d'electrons no compartits i forma dos enllaços covalents de tipus σ amb els àtoms de carboni adjacents.

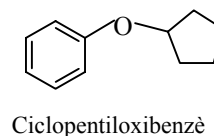
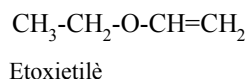
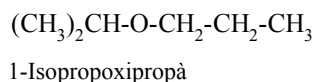


9.2 Formulació i nomenclatura

Es poden anomenar fent servir indistintament la nomenclatura substitutiva o bé la radicofuncional. Per a qualsevol aclariment, consulteu la secció C-211 i següents de les normes de la IUPAC.

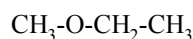
9.2.1 Nomenclatura substitutiva

En els èters asimètrics s'escull un dels dos grups units a l'oxigen com a prioritari (seguint els mateixos criteris que els que s'utilitzen per escollir el grup funcional principal (vegeu l'annex). El radical no prioritari s'anomena radical R-O-, seguit del nom del grup prioritari.

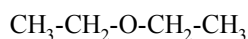


9.2.2 Nomenclatura radicofuncional

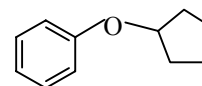
Els èters s'anomenen preferentment anteposant la paraula *èter* davant dels noms dels dos radicals ordenats alfabèticament. El segon radical s'anomena de forma adjectivada.



Èter etil metílic
(preferit a Etil metil èter)



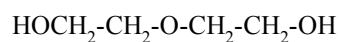
Èter dietílic
(preferit a Dietil èter)



Èter ciclopentil fenílic
(preferit a Ciclopentil fenil èter)

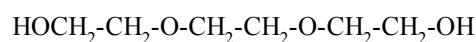
9.2.3 Nomenclatura de la funció èter quan no és el grup funcional principal

Si l'èter és simètric, es pot anomenar emprant el prefix *oxi-*, seguit del nom de les unitats idèntiques unides a l'oxigen.



2,2'-Oxidietanol

Si hi ha més d'un grup èter en una estructura lineal, s'anomenen com si l'oxigen hagués reemplaçat un àtom de carboni en la cadena hidrocarbonada. Es fa servir el prefix *oxa-* i s'ha d'indicar la posició on es troba situat l'àtom d'oxigen.

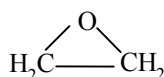


3,6-Dioxaoctan-1,8-diol

9.2.4 Èters cíclics

S'anomenen mitjançant el prefix *oxa-*, que indica la presència d'un àtom d'oxigen dins l'anell, seguit d'un altre que indica la grandària de l'anell (3 = *ir*; 4 = *et*; 5 = *ol*; 6 = -; 7 = *ep*; 8 = *oc*; 9 = *on*; 10 = *ec*) i de la terminació *-à* (si l'anell només conté enllaços simples).

Cal elidir la vocal del prefix *oxa-* ja que els prefixos que indiquen la grandària de l'anell comencen per vocal. Així, el de tres es dirà *ox(a) - ir - à* = oxirà. N'hi ha que tenen noms derivats dels corresponents hidrocarburs heterocíclics, com per exemple el tetrahidrofuran (que s'hauria de dir oxolà).

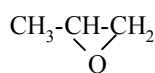


Oxirà



Tetrahidrofuran
(Oxolà)

Quan es vol conservar el nom d'una estructura específica, es fa servir el nom d'*epoxi*, situat davant del nom del compost per indicar la presència d'un àtom d'oxigen unit a dos dels carbonis de la cadena, formant un anell. S'ha d'indicar la posició numèrica dels dos carbonis als quals està unit, que es col·loquen davant del mot *epoxi*.



1,2-Epoxipropà



1,3-Epoxihexà

9.3 Propietats físiques

a) Punt d'ebullició

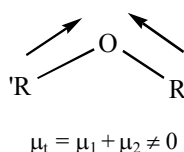
Els punt d'ebullició dels èters són molt inferiors als dels corresponents alcohols, tal com es mostra a la taula 9.1, i són similars als dels alcans corresponents amb una massa molar semblant. Això és degut a la dificultat de poder formar enllaços per pont d'hidrogen a causa de les cadenes hidrocarbonades adjacents a l'àtom d'oxigen. També es pot observar que els cíclics tenen punts d'ebullició més elevats ja que poden establir enllaços per pont d'hidrogen més fàcilment que no els seus homòlegs de cadena oberta.

Taula 9.1 Propietats físiques comparatives d'alguns èters representatius amb els alcans

Compost	Punt d'ebullició °C	M	Solubilitat g/100 mL aigua
1-Butanol	118	74	8,0
Èter dietílic	35	74	7,5
Èter dimetílic	- 23	46	∞
Èter etil propílic	63,6	88	lleugerament soluble
Tetrahidrofuran	67	72	∞
Propà	- 42,1	44	-
n-Pentà	36,1	72	-
n-Hexà	68,7	86	-

b) Polaritat

Els èters són tan sols lleugerament polars; en conseqüència, tenen moments dipolars totals ($\mu_t \neq 0$) no gaire elevats.

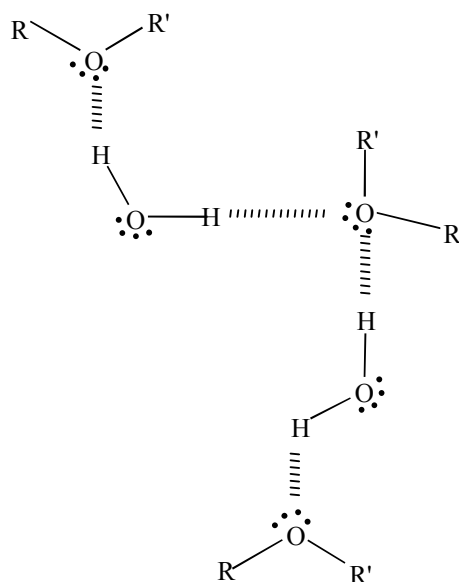


c) Forces intermoleculars

Les forces intermoleculars existents en els èters no són gaire fortes: hi ha forces de Van der Waals entre les cadenes hidrocarbonades i forces dipol-dipol entre els enllaços C- O.

Les forces de van der Waals són importants a mesura que augmenta la llargària de la cadena, tal com succeïa amb els alcans.

Els èters poden formar enllaços per pont d'hidrogen amb l'aigua. En poden formar un amb cadascun dels parells d'electrons no compartits de l'oxigen.



d) Solubilitat

Els èters fins a quatre àtoms de carboni són solubles en aigua, encara que en proporcions diverses. Per exemple l'èter dietílic té una solubilitat de 7,5 g/100 mL d'aigua, mentre que el tetrahidrofurà o l'èter dimetílic són solubles en qualsevol proporció, tal com es mostra a la taula 9.1.

Aquest fet s'explica per la interferència de les cadenes laterals adjacents a l'àtom d'oxigen. Si les cadenes són petites, permeten que es formin enllaços per pont d'hidrogen amb l'aigua i les molècules d'èter poden entrar fàcilment en la xarxa de les molècules de l'aigua. Si les cadenes són més llargues, impedeixen la formació d'aquests enllaços i es mantenen unides entre elles per forces de Van der Waals.

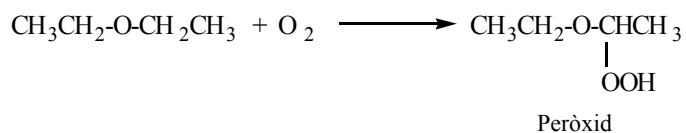
9.4 Reactivitat

Els èters són compostos relativament *inerts*; no acostumen a reaccionar amb àcids diluïts, bases diluïdes, ni amb els agents oxidants o reductors més habituals.

9.5 Utilitats

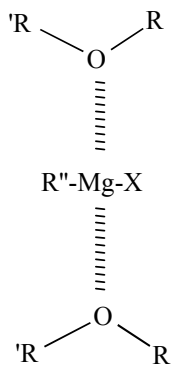
- a) Atès que la majoria de compostos orgànics són solubles en èter, pel fet que són força inerts, això converteix els èters en *excel·lents dissolvents* per realitzar reaccions químiques. Són dissolvents *apròtics*. L'èter dietílic és el que s'utilitza més habitualment. És molt inflamable. No es pot escalfar en flama directa.

Els èters poden explotar en ser escalfats, ja que poden contenir peròxids que es formen amb l'oxigen present en l'aire. Els peròxids es poden reduir tractant-los amb sulfat ferrós aquós.



L'èter dietílic també s'utilitza com a anestèsic, encara que és preferible utilitzar d'altres productes pels efectes col·laterals que presenta.

- b) Sovint s'utilitzen com a dissolvents per *extreure compostos orgànics* a partir de les seves fonts naturals.
- c) Els epòxids s'utilitzen molt a escala industrial com a intermedis de síntesi, perquè són molt reactius.
- d) Els èters estabilitzen els reactius de Grignard ja que actuen com a base de Lewis.

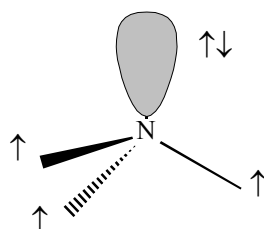


10 Amines

Són compostos que contenen algun àtom de nitrogen unit a la cadena hidrocarbonada, mitjançant enllaços senzills carboni-nitrogen. Segons el grau de substitució, s'anomenen amines *primàries*, *secundàries* o bé *terciàries* (RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$, $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$, on R, R', R'' poden ser grups iguals o diferents).

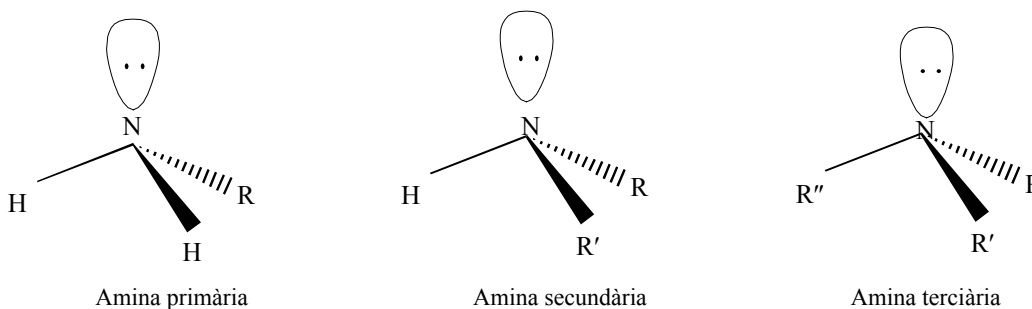
10.1 Estructura de les amines

Tenen una estructura semblant a la de l'amoníac (NH_3). L'àtom de nitrogen, en l'amoníac i en les amines, utilitza hibridació sp^3 . Com que el nitrogen té cinc electrons de valència, un orbital sp^3 queda ple amb dos electrons i els altres tres orbitals tenen un electró desaparellat cadascun. El nitrogen sp^3 , per tant, pot formar tres enllaços covalents.



L'estructura del nitrogen sp^3 és tetraèdrica però, com que un dels vèrtexs està ocupat pel parell d'electrons no compartit, l'estructura de l'amoníac és de *piràmide amb base triangular*. Aquesta és també l'estructura de les amines.

Les amines es poden considerar compostos formats a partir de l'amoníac, per substitució d'un o més dels seus hidrògens per grups alquil o aril.

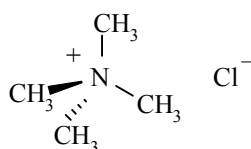


Els enllaços covalents són de tipus σ : $\text{N}sp^3\text{-H}$, $\text{N}sp^3\text{-C}sp^3$ (en les amines alifàtiques saturades), $\text{N}sp^3\text{-C}sp^2$ (en les amines insaturades o aromàtiques), $\text{N}sp^3\text{-C}sp$ (en les amines unides a un grup alquí). Les distàncies d'enllaç varien segons la hibridació del carboni. Els angles d'enllaç són lleugerament inferiors als tetraèdrics, a causa de la presència del parell d'electrons no compartits del nitrogen.

10.1.1 Sals d'amoni

El nitrogen pot formar un quart enllaç covalent utilitzant els dos electrons no compartits que té en un orbital sp^3 . Aquest enllaç covalent s'anomena *covalent datiu* o *covalent coordinat*, per fer èmfasi en el fet que els dos electrons els ha subministrat un dels dos àtoms que formen l'enllaç, però és idèntic als que s'han format anteriorment.

Aquests enllaços es formen si el nitrogen es posa en contacte amb algun àtom o espècie química deficient d'electrons, és a dir, que tingui un orbital buit, de manera que pot acceptar un parell d'electrons (com el B, els carbocacions, etc.). Els compostos formats no són neutres, són cations i s'anomenen *sals d'amoni quaternàries*.

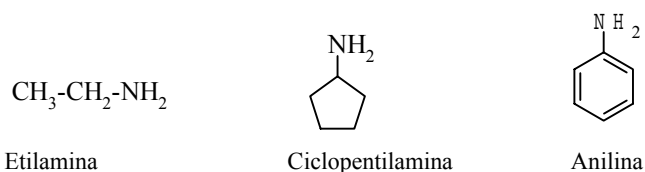


Sal d'amoni quaternària

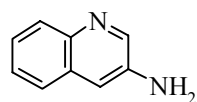
10.2 Formulació i nomenclatura

10.2.1 Amines primàries (R-NH₂)

Només tenen una cadena hidrocarbonada unida al nitrogen. S'anomenen afegint el sufix *-amina* al nom del radical. Se'n conserva algun nom trivial com, per exemple, el de l'anilina.

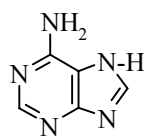


Si el grup funcional *amina* es troba unit a un compost heterocíclic complex, es pot anomenar també afegint el sufix *-amina* al nom de l'hydrocarbur al qual està unit el grup -NH_2 , o bé utilitzar el prefix *amino-* seguit del nom del compost fonamental.



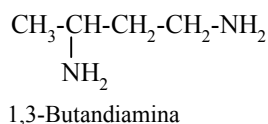
3-Quinolilamina
o 3-Quinolinamina
o 3-Aminoquinolina

N'hi ha que tenen noms trivals:

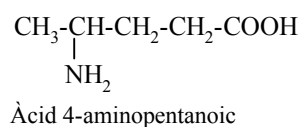


Adenina

Quan hi ha més d'una funció amina, els grups -NH_2 es consideren substituents de l'hidrocarbur i s'anomenen amb el sufixos *-diamina*, *triamina*, etc., seguits del nom del compost fonamental.

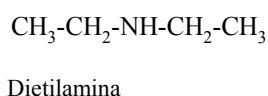


Si el grup amina no és la funció principal, se cita anteposant el prefix *amino-* al nom del compost i s'indica la posició on es troba situat.

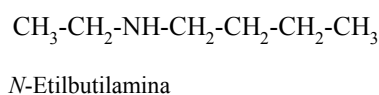
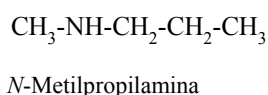
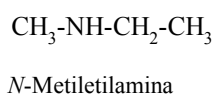


10.2.2 Amines secundàries (R-NH-R')

Les amines secundàries *simètriques* s'anomenen de forma semblant a les amines primàries, però afegint el prefix multiplicador *di-* davant del nom del radical.



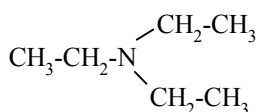
Les amines *asimètriques* s'anomenen, si no són gaire complexes, com derivats *N*-substituïts d'una amina primària. S'escull el radical més complex com a radical pertanyent a l'amina primària i l'altre s'anteposa al nom d'aquesta s'anomena com *N*-radical.



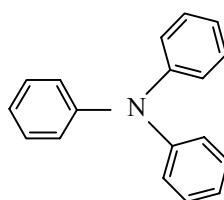
Per a casos més complexos, consulteu les normes de nomenclatura de la IUPAC, secció C.

10.2.3 Amines terciàries (R-N-R'R'')

S'anomenen seguint el mateix sistema emprat en les secundàries. En les amines *simètriques* s'utilitza el prefix multiplicador *tri-* davant del nom del radical, seguit del sufix *amina*.

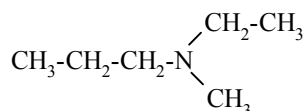


Trietilamina



Triphenilamina

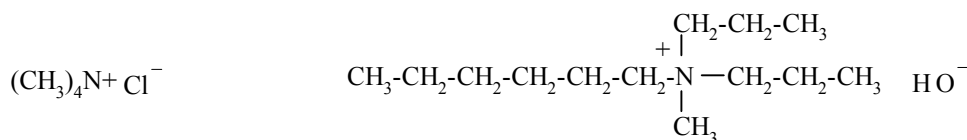
Les amines terciàries *asimètriques* s'anomenen de forma anàloga a la utilitzada en el cas de les amines secundàries asimètriques. S'escull la cadena prioritària com a principal i les altres es col·loquen, per ordre alfabètic, com radicals *N*-substituïts, davant del nom principal.



N-Etil-*N*-metilpropilamina

10.2.4 Sals d'amoni quaternàries (RR'R''R'''N)

S'anomenen com sals d'amoni substituït, citant primer el nom de l'anió i després el nom del catió. El catió s'anomena anteposant el nom dels radicals, ordenats per ordre alfabètic, seguit pel sufix *-amoni*.



Clorur de tetrametilamoni

Hidròxid d'heximetildipropilamoni

10.3 Propietats físiques

a) Punt d'ebullició

Les amines primàries tenen punts d'ebullició més elevats que els alcans, però inferiors als alcohols, tal com es mostra a la taula 10.1.

Taula 10.1 Comparació dels punts d'ebullició de les amines primàries, els alcans i els alcohols de massa molar similar

<i>Alcà</i>	P. eb. °C	M	<i>Amina</i>	P. eb. °C	M	<i>Alcohol</i>	P. eb. °C	M
CH ₃ -CH ₃	- 88,6	30	CH ₃ -NH ₂	- 6,3	31	CH ₃ -OH	65	32
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	- 42,1	44	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	16,6	45	CH ₃ -CH ₂ -OH	78,5	46

Els punts d'ebullició disminueixen en augmentar la substitució del nitrogen per grups diferents d'hidrogen, tal com es pot observar a la taula 10.2. En les amines secundàries, això és degut al fet que el nombre de forces intermoleculares per pont d'hidrogen existents disminueix respecte a les amines primàries. En el cas de les amines terciàries no hi ha forces intermoleculares per pont d'hidrogen.



També s'observa que el punt d'ebullició augmenta en cada tipus d'amina, depenent de la llargària de la cadena hidrocarbonada, com correspon a un augment en el nombre de forces intermoleculars de Van der Waals.

Taula 10.2 Propietats físiques d'algunes amines representatives

Compost	M	P. f. °C	P. eb. °C	D ²⁰	Solubilitat
CH ₃ -NH ₂	31	- 94	- 6,3	0,6628	molt soluble
CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	45	- 81	16,6	0,6829	molt soluble
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	59	- 83	47,8	0,7173	molt soluble
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	73	- 49	77,8	0,7414	molt soluble
(CH ₃) ₂ -NH ₂	45	- 93	7,4	0,6804	molt soluble
(CH ₃ -CH ₂) ₂ -NH	73	- 48	56,3	0,7056	molt soluble
(CH ₃ -CH ₂ -CH ₂) ₂ -NH	101	- 40	110	0,7400	soluble
(CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂) ₂ -NH	129	- 60	159	0,7670	soluble
(CH ₃) ₃ -N	59	- 117	2,9	0,6356	molt soluble
(CH ₃ -CH ₂) ₃ -N	101	- 114	89,3	0,7256	soluble
(CH ₃ -CH ₂ -CH ₂) ₃ -N	143	- 94	155	0,7558	poc soluble
(CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂) ₃ -N	185		213	0,7771	poc soluble

Font: Handbook of Chemistry and Physics. 76 ed. CRC Press, 1995-1996

b) Forces intermoleculars

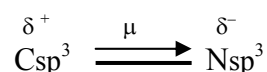
Poden ser de tres tipus:

1. Per pont d'hidrogen, entre l'hidrogen d'una molècula i el parell d'electrons no compartits d'una altra, en les amines primàries i secundàries.
2. Per dipol-dipol entre els enllaços C-N, que estan lleugerament polaritzats.
3. Per Van der Waals entre les cadenes hidrocarbonades unides al nitrogen.

Els enllaços per pont d'hidrogen en les amines no són tan intensos com els que tenen lloc amb l'oxigen o el fluor, ja que el nitrogen no és tan electronegatiu. Les forces de Van der Waals es van fent més importants a mesura que la llargària de la cadena augmenta, tal com es pot observar a la taula 10.2, on es mostren algunes de les propietats físiques de les amines.

c) Polaritat

Tenen un moment dipolar total $\mu \neq 0$.

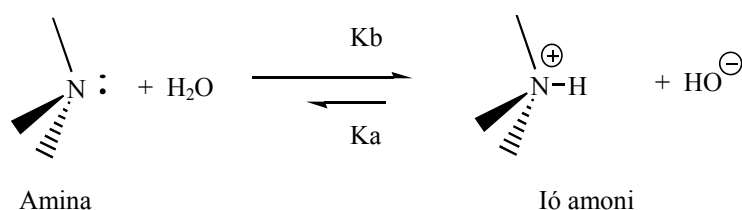


d) Solubilitat

Les amines amb cadenes hidrocarbonades no gaire llargues són solubles en aigua, ja que hi poden establir enllaços per pont d'hidrogen. Les dades de solubilitat d'algunes amines es mostren a la taula 10.2. En les amines secundàries i terciàries s'observen variacions de solubilitat respecte a l'augment de la cadena hidrocarbonada.

10.4 Basicitat de les amines

Les amines són bàsiques a causa del parell d'electrons no compartits. Poden acceptar un protó i convertir-se en un ió amoni quaternari.

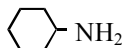
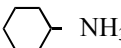
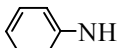
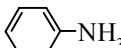


Les amines són més bàsiques que l'aigua. Els valors de pKb d'algunes amines es mostren a la taula 10.3 ($\text{pKb} = -\log \text{Kb}$, com més petit sigui el valor de pKb, més bàsica serà una amina). Les alquilamines són de l'ordre de 10 vegades més bàsiques que l'amoniac.

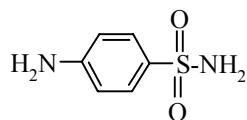
En general, els grups donadors d'electrons (per efecte inductiu o de ressonància) augmenten la basicitat de les amines. Tal com es pot observar a la taula 10.3, en augmentar la llargària de la cadena, en les amines primàries, augmenta l'efecte inductiu donador d'electrons cap al nitrogen i, per tant, augmenta la basicitat de les amines.

Les amines aromàtiques són menys bàsiques que les alifàtiques ja que poden deslocalitzar el parell d'electrons no compartits per l'anell i aquest no es troba tan disponible per reaccionar amb un protó (H^+).

Taula 10.3 Dades de basicitat (pKb) d'algunes amines

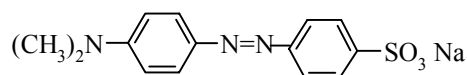
Compost	pKb	Àcid conjugat	pKa
NH_3	4,7	NH_4^+	9,30
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	3,36	$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$	10,64
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	3,33	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$	10,67
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	3,22	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$	10,78
$(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{-NH}$	2,99	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{-NH}_2^+$	11,01
	4,2		9,8
	9,38		4,62

2. Fàrmacs, com la sulfanilàmida i els seus derivats, que són bacteriostàtics, és a dir, inhibeixen el creixement dels bacteris:



Sulfanilàmida

3. Productes colorants.



Ataronjat de metil

Els colorants azoics (contenen un grup $-N=N-$) es formen a partir de les amines corresponents.

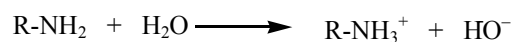
4. Fabricació de polímers. Les diamines lineals, amb els grups amino situats a l'extrem de la cadena, s'utilitzen per fabricar poliamides, que són fibres tèxtils (niló).

Les poliamines aromàtiques es fan servir per fabricar fibres de gran duresa, baixa inflamabilitat i resistència a l'escalfor, com el kevlar, que es fa servir per fer guants de protecció.

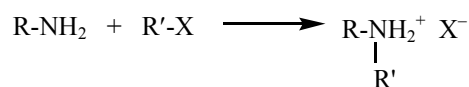
5. Productes amb activitat analgèsica, com la morfina, la heroïna, la cocaïna. La seva activitat analgèsica és notable però tenen uns efectes secundaris seriosos ja que creen, a més d'una addicció molt elevada, unes alteracions físiques que poden conduir a la mort.

La recerca de derivats d'aquests productes que no tinguin els seus efectes adversos va conduir a l'obtenció de la codeïna, que és un bon agent antitussigen però que té una activitat analgèsica molt inferior.

6. S'utilitzen com a bases:

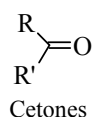


7. S'utilitzen com a nucleòfils:

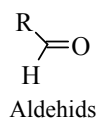


11 Compostos carbonílics: aldehids i cetones

Són compostos que contenen un grup carbonil (C=O) situat en una cadena hidrocarbonada. Si el grup carbonil està situat al mig de la cadena, els compostos que el contenen s'anomenen *cetones*. La seva fórmula general és R-CO-R'. Poden ser simètriques o no, segons si els grups R, R' són iguals o diferents.



Si el grup carbonil està situat a l'extrem de la cadena, els compostos que el contenen s'anomenen *aldehids*. La seva fórmula general és R-CHO.



Els aldehids i les cetones són físicament i químicament diferents, si bé tenen similituds que són degudes a la presència del grup carbonil.

11.1 Estructura dels compostos carbonílics

Contenen un àtom d'oxigen unit a un àtom de carboni mitjançant un enllaç doble. L'oxigen i el carboni utilitzen orbitals híbrids sp^2 per formar l'enllaç σ , i els orbitals p paral·lels, no hibridats, per formar l'enllaç π . La formació de l'enllaç doble carboni-oxigen és, per tant, anàloga a la formació d'un enllaç doble carboni-carboni.



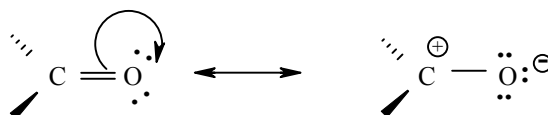
Els angles d'enllaç són de 120° i l'estructura és plana al voltant de l'enllaç C=O. Les distàncies d'enllaç carboni-oxigen són més curtes que les existents en els alcohols i els èters, tal com es pot veure a la taula 11.1. Això és degut al fet que els dos àtoms que formen l'enllaç doble utilitzen l'hibridació sp^2 .

Taula 11.1 Distàncies d'enllaç carboni-oxigen

Enllaç	Distància d'enllaç (Å)
C=O	1,24
C-O (alcohol)	1,43
C-O (èter)	1,43

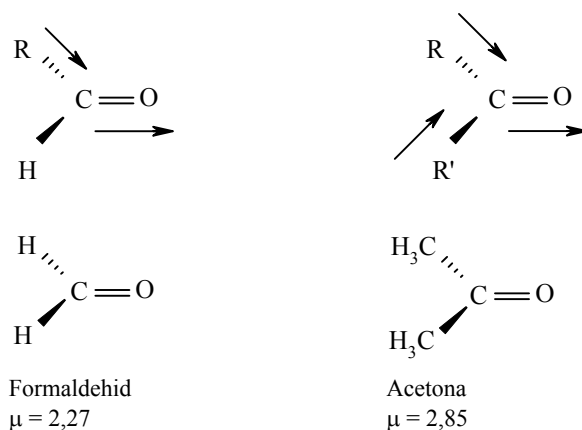
11.1.1 Ressonància del grup carbonil

El grup carbonil (C=O) té dues estructures ressonants, encara que l'estructura sense càrregues és la que més hi contribueix. L'estructura amb càrregues és la que fa que el grup carbonil sigui un punt reactiu dins d'una molècula.



11.1.2 Polaritat dels compostos carbonílics

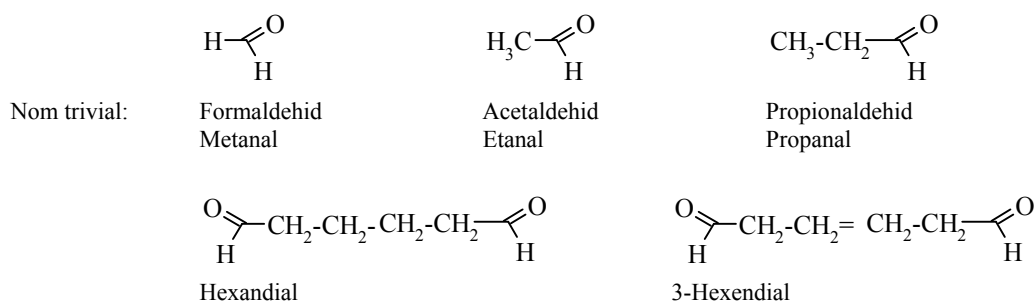
En general, les cetones tenen un moment dipolar superior al dels aldehids, encara que això també depèn de la simetria de la cetona.



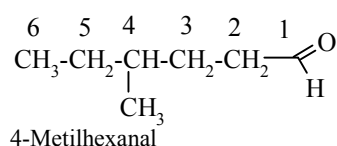
11.2 Formulació i nomenclatura

11.2.1 Aldehids

S'anomenen afegint el sufix *-al* al nom de l'hidrocarbur que conté el mateix nombre de carbonis. S'afegeix el sufix *-dial* si es tracta d'un dialdehid. El nom genèric és *alcanal* (si és un hidrocarbur saturat), *alquenal* (si conté algun enllaç doble), etc. Els que provenen d'àcids orgànics que tenen un nom trivial el conserven, i només canvien la terminació *-oic* o *-ic* de l'àcid per *-aldehyd* (vegeu l'apartat 12.2).



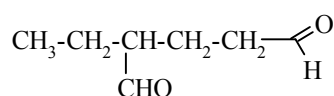
Per anomenar cadenes ramificades es dóna el número 1 al carboni que té el grup aldehyd.



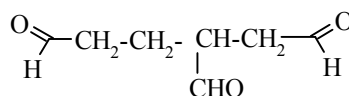
El nom d'un polialdehyd en el qual dos o més grups estan units a una cadena no ramificada es forma afegint *-tricarbaldehyd*, *tetracarbaldehyd*, etc. al nom de la cadena més llarga que conté el nombre màxim de grups aldehyd. Així, els grups aldehyd no estan inclosos en la llargada de la cadena i es tracten com si fossin substituents d'un hidrocarbur.

També s'anomenen com a *-carbaldehyd* quan el grup està unit directament a un sistema cíclic.

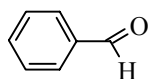
Un mètode alternatiu d'anomenar els polialdehyds és anteposant el prefix *formil-* al nom de la cadena principal que conté els grups aldehyd. També s'anomenen amb el prefix *formil-* quan hi ha un altre grup funcional que té preferència de ser anomenat com a grup principal (consulteu l'annex 1 per veure quin és l'ordre de prioritats dels grups funcionals).



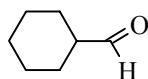
1,3-Pentandicarbaldehyd
o 4-Formilhexanal



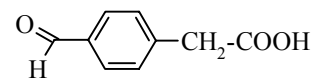
1,2,4-Butantricarbaldehyd
o 3-Formilhexandial



Benzencarbaldehyd



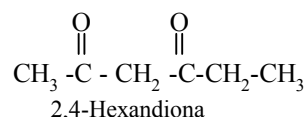
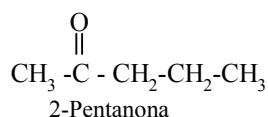
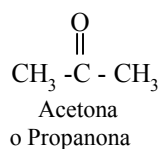
Ciclohexancarbaldehyd



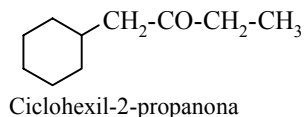
Àcid *p*-formilfenilacètic

11.2.2 Cetones

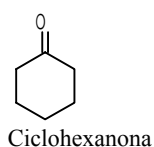
S'anomenen afegint el sufix *-ona* al nom de l'hydrocarbur que conté el mateix nombre de carbonis. El nom genèric és *alcanona* (si és un hidrocarbur saturat), *alquenona* (si conté algun enllaç doble), etc. Es conserva el nom trivial d'*acetona* per la propanona



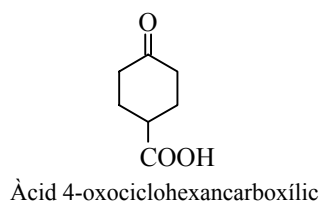
Quan una cetona té algun anell unit a la cadena, aquest s'anomena com a substituent de la cadena hidrocarbonada que conté el grup carbonil.



Quan en un compost cíclic se substitueix un grup metilè (-CH₂-) per un grup carbonil (-CO-) s'afegeix el sufix *-ona* al nom del sistema cíclic.



Quan a la molècula hi ha un altre grup que té preferència per a la citació com a grup principal, es fa servir el prefix *oxo-*.



Es pot utilitzar la nomenclatura radicofuncional, i els noms de les cetones es formen preferentment anteposant el nom *cetona* als noms dels radicals R, R', el segon dels quals es posa en forma adjectivada. També es poden anomenar citant els noms dels radicals per ordre alfabètic, seguits del nom *cetona*.



Cetona metil propílica
(Metil propil cetona)



Cetona dietílica
(Dietil cetona)

11.3 Propietats físiques

a) Punt d'ebullició

Els punts d'ebullició dels aldehyds i les cetones augmenten a mesura que la llargària de la cadena hidrocarbonada creix, tal com es pot observar a les taules 11.2 i 11.3. Per a cadenes petites, els punts d'ebullició de les cetones són més elevats que els dels corresponents aldehyds amb la mateixa massa molar. Per a compostos amb més de quatre àtoms de carboni, els punts d'ebullició són molt similars, cosa que demostra la influència de les forces intermoleculares degudes a les cadenes hidrocarbonades.

Taula 11.2 Propietats físiques d'alguns aldehids representatius

Compost	Estructura	M g/mol	Punt de fusió °C	Punt d'ebullició °C	Solubilitat en aigua
Formaldehid	H-CHO	30	- 92	- 21	∞
Acetaldehid	CH ₃ -CHO	44	- 121	21	∞
Propionaldehid	CH ₃ -CH ₂ -CHO	58	- 81	49	soluble
Butiraldehid	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CHO	72	- 99	76	soluble
Pentanal	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CHO	86	- 92	103	δ
Hexanal	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CHO	100	- 56	128	δ
Heptanal	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CHO	114	- 43	153	δ
Octanal	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CHO	128		171	δ
Nonanal	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CHO	142		192	-
Decanal	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CHO	156	- 5	209	-

∞ = solubilitat infinita / δ = lleugerament soluble / - = insoluble

Taula 11.3 Propietats físiques d'algunes cetones representatives

Compost	Estructura	M g/mol	Punt de fusió °C	Punt d'ebullició °C	Solubilitat en aigua % pes (25°C)
Acetona	CH ₃ -CO-CH ₃	58	- 95	56	∞
2-Butanona	CH ₃ -CH ₂ -CO-CH ₃	72	- 86	80	25,6
2-Pentanona	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CO-CH ₃	86	- 78	102	5,5
3-Pentanona	CH ₃ -CH ₂ -CO-CH ₂ -CH ₃	86	- 40	102	4,8
2-Hexanona	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CO-CH ₃	100	- 57	128	1,6
3-Hexanona	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CO-CH ₂ -CH ₃	100		125	1,5
2-Heptanona	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CO-CH ₃	114	- 36	151	0,4
2-Octanona	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CO-CH ₃	128	- 16	173	-
2-Nonanona	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CO-CH ₃	142	- 7	195	-
2-Decanona	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CO-CH ₃	156	14	210	-

∞ = solubilitat infinita / - = insoluble

Font: Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. ; Química orgánica; Interamericana (1987) / Handbook of Chemistry and Physics. 76a ed. CRC Press, 1995-1996

Els punts d'ebullició dels aldehids i les cetones són inferiors als dels alcohols o bé les amines, perquè que aquests compostos tenen unions intermoleculars per pont d'hidrogen que són més fortes que les que hi ha en els aldehids i les cetones. A la taula 11.4 es mostra un exemple de punts d'ebullició de diversos compostos amb una massa molar semblant, per posar de manifest l'ordre relatiu dels punts d'ebullició respecte als grups funcionals presents en la molècula.

Taula 11.4 Comparació dels punts d'ebullició de diversos compostos amb diferents grups funcionals

M g/mol	Fórmula molecular	Estructura molecular	Nom	Punt d'ebullició °C
86	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Hexà	68,7
86	C ₅ H ₁₀ O	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Pentanal	75
86	C ₅ H ₁₀ O	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	2-Pentanona	102
88	C ₅ H ₁₂ O	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	Pentanol	118
88	C ₅ H ₁₂ O	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Èter etil propílic	63,6

Les diferències són més significatives a M baixes, ja que hi influeix en bona part el grup funcional, i es fan insignificants a mesura que s'allarguen les cadenes HC, tal com es pot observar a les taules 11.2 i 11.3 on es relacionen els punts de fusió, els punts d'ebullició i la M corresponent.

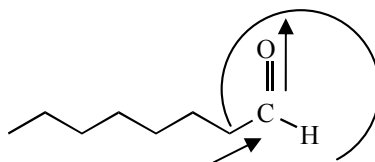
b) Forces intermoleculars

Les forces intermoleculars existents en els aldehids i les cetones són bàsicament de dos tipus: de Van der Waals entre les cadenes hidrocarbonades i de dipol-dipol entre la part positiva del grup carbonil d'una molècula i la part negativa del dipol d'una altra molècula.

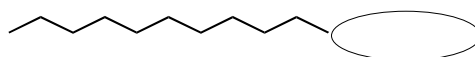
Els aldehids i les cetones poden establir enllaços per pont d'hidrogen amb l'aigua, els alcohols, a través dels dos parells d'electrons no compartits que hi ha sobre l'àtom d'oxigen del grup carbonil. Com que tenen una cadena hidrocarbonada apolar i el grup carbonil polar, les forces intermoleculars són més intenses que en els alcans però inferiors a les existents en els alcohols o bé les amines, ja que aquests compostos tenen unions intermoleculars per pont d'hidrogen.

c) Polaritat

Tenen una cadena hidrocarbonada apolar formada per enllaços simples C-C i C-H (si es tracta de cadenes saturades; si no, també hi poden haver enllaços carboni-carboni dobles o triples, que són bàsicament apolars) i una part polar formada pel grup carbonil (C=O).

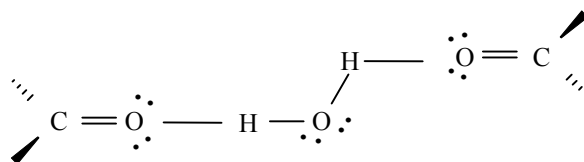


Exercici: Expliqueu la polaritat d'un aldehid. Assenyaleu-ne la part apolar (lipòfila) i la part polar, mostreu-ne les càrregues.



d) Solubilitat

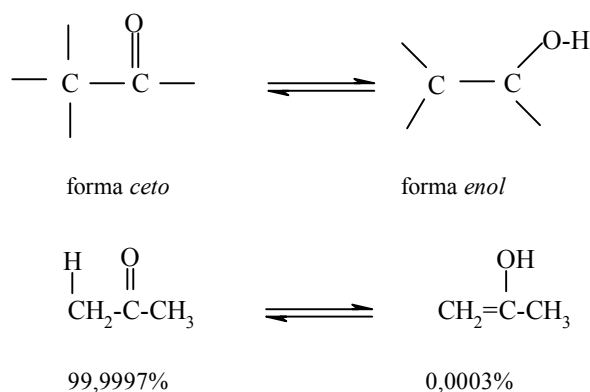
Els aldehids i les cetones de baixa massa molar (amb menys de 4 àtoms de carboni) són solubles en aigua i en etanol perquè hi poden formar enllaços intermoleculars per pont d'hidrogen.



La seva solubilitat disminueix en augmentar la cadena, tal com es pot observar a la taula 11.3, on es mostren les dades de solubilitat d'algunes cetones.

11.4 Tautomeria cetoenòlica

Es tracta d'un tipus d'isomeria on dos grups funcionals es poden interconvertir. Els aldehids i les cetones que tenen hidrògens en el carboni contigu al grup carbonil, anomenats $H\alpha$, poden formar *enols*. El grup carbonil s'anomena amb la forma *ceto*. Aquest equilibri sol estar molt desplaçat cap a la forma *ceto*.



La proporció de la forma enòlica és molt baixa, comparada amb la forma *ceto*.

Els $H\alpha$ dels aldehids són més àcids que els de les cetones, és a dir, l'equilibri cetoenòlic està una mica més desplaçat cap a la forma enòlica en els aldehids. A la taula 11.5 es mostren els pKa d'alguns hidrògens (no tots són $H\alpha$) de compostos diversos. S'observa que l'acidesa dels $H\alpha$ de la cetona i/o l'aldehid és lleugerament inferior a la de l'alcohol.

Taula 11.5 Valors de pKa d'alguns compostos

Compost	pKa
alcà [-CH ₂ -]	~ 50
CH ₃ -CO-CH ₃	~ 19
CH ₃ CHO	~ 17
CH ₃ CH ₂ OH	~ 15,9

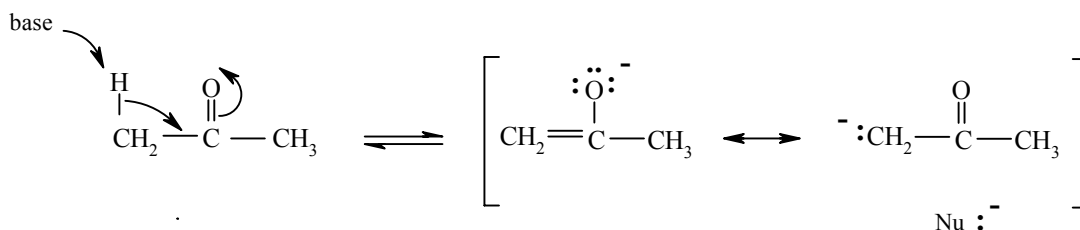
La tautomeria cetoenònica pot estar catalitzada per àcid o per base. Això es basa en dos fets:

- 1) l'acidesa dels H α (permet una catàlisi bàsica)
- 2) la basicitat de l'oxigen (permet una catàlisi àcida)

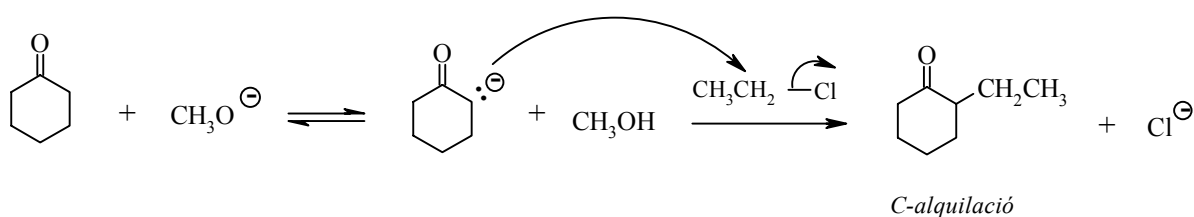
11.4.1 Acidesa dels H α al grup carbonil

Els hidrògens alfa (H α) tenen un cert caràcter àcid i poden ser arrencats per una base forta. Això és facilitat perquè l'anió que en resulta està estabilitzat per ressonància. La càrrega negativa formada en arrencar un H α es pot desplaçar cap a l'àtom d'oxigen, que en ser més electronegatiu que el carboni suporta millor una càrrega negativa.

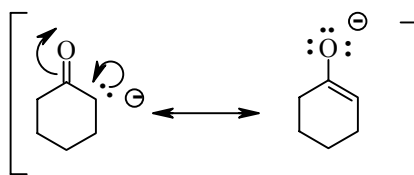
En tractar una cetona o un aldehyd amb una base forta, facilitem l'obtenció de la forma enònica i, com que és un medi bàsic, s'obté l'anió enolat i no la forma protonada (enol), tal com es mostra a continuació:



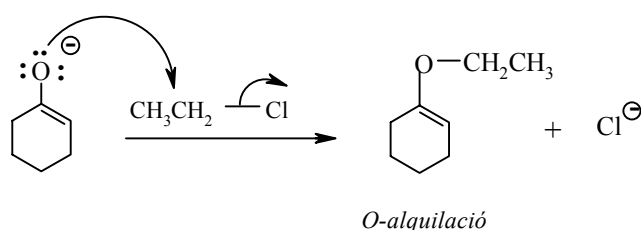
L'anió enolat pot actuar com a nucleòfil (a través del carboni) generalment en *reaccions de condensació*, en les quals es formen enllaços C-C i s'augmenta la llargària de la cadena hidrocarbonada. Aquestes reaccions també s'anomenen de C-alkilació. A continuació se'n mostra un exemple:



L'oxigen de l'anió enolat també es pot comportar com a nucleòfil, encara que no és el producte principal ja que l'oxigen, com a nucleòfil, és més feble que el carboni.

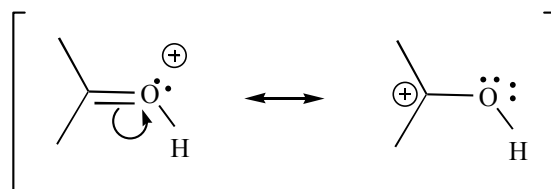


Atès que l'oxigen és menys nucleòfil que el carboni, obviarem el possible producte format per O-alquilació:

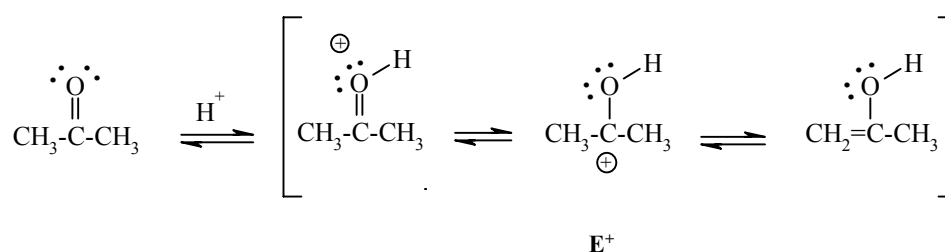


11.4.2 Basicitat de l'oxigen del grup carbonil

En medi àcid, l'oxigen del grup carbonil es protona i actua com a una base de Lewis (actua com a donador d'electrons). En protonar-se, l'espècie química que en resulta és un electròfil fort:



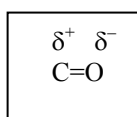
La catàlisi àcida és imprescindible si el nucleòfil que ataca és feble. Mitjançant la catàlisi àcida, el carboni carbonílic es converteix en un electròfil fort, tal com es pot veure en les formes ressonants que es mostren a continuació:



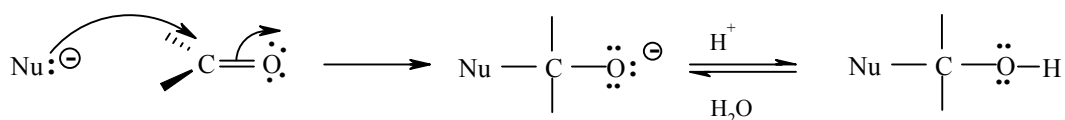
En la catàlisi àcida, el compost carbonílic és susceptible de rebre un atac nucleòfil, encara que aquest sigui feble. Alguns exemples de nucleòfils febles susceptibles de reaccionar amb el carboni electròfil generat mitjançant la catàlisi àcida són ROH, H₂O, NH₃ i amines (R-NH₂, RR'-NH), entre d'altres.

11.5 Caràcter electròfil del grup carbonil

El carboni del grup carbonil té deficiència electrònica, tant per efecte inductiu com per efecte de ressonància, la qual cosa fa possible que pugui actuar com a electròfil, encara que feble.



Els compostos carbonílics són susceptibles de rebre un atac nucleòfil. Les reaccions en les quals això té lloc s'anomenen *reaccions d'addició nucleòfila*. A continuació es mostra l'atac d'un nucleòfil fort a un compost carbonílic:



Alguns exemples de nucleòfils forts susceptibles d'addicionar-se al grup carbonil són R-Mg-X, CN⁻, R-C≡C⁻, entre d'altres (consulteu el capítol 14 per a més informació).

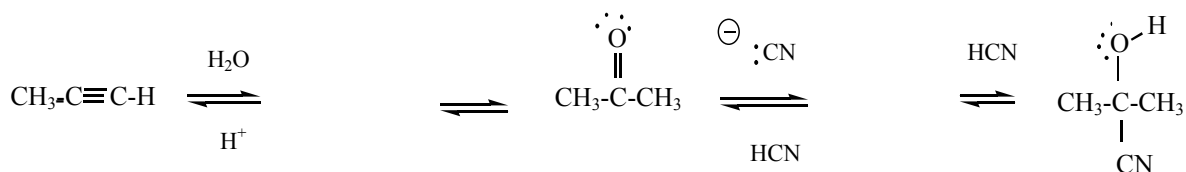
11.6 Utilitats

Els aldehyds són compostos que es troben de forma abundant a la natura. Molts olis essencials de les plantes contenen aldehyds.

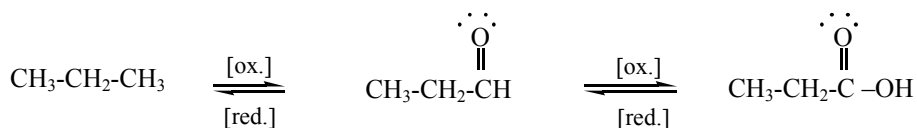
Algunes de les seves aplicacions són:

- En perfumeria, com a components de perfums.
- Com a dissolvents. L'acetona és la més utilitzada com a dissolvent de compostos lleugerament polars.
- Com a productes intermedis en síntesi orgànica.

És possible convertir-los en altres productes, per allargament de la cadena:



- Per transformació del grup funcional, per mitjà d'oxidacions o reduccions, a d'altres grups funcionals.



12 Compostos carbonílics: àcids carboxílics i derivats

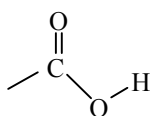
Són compostos que contenen un grup $-\text{CO-Z}$ unit a la cadena hidrocarbonada. A la taula 12.1 es mostren les fórmules i els noms que reben aquests compostos segons quin sigui el grup Z.

Taula 12.1 Fórmules i noms generals dels àcids carboxílics i els seus derivats

Z=	Fórmula general	Nom general del compost
OH	R-CO-OH	Àcid carboxílic
OR'	R-CO-OR'	Èster
Halogen	R-CO-X	Halur d'àcil
NH ₂	R-CO-NH ₂	Amida
O-COR'	R-CO-OR'	Anhídrid d'àcid

Els diferents compostos tenen un comportament físic i químic diferenciat, però tots ells tenen la característica comuna de tenir un grup electronegatiu i polaritzat, unit directament a un grup carbonil.

Els àcids carboxílics contenen l'estructura $-\text{CO-O-H}$ que s'anomena genèricament *grup carboxil*.



Grup carboxil

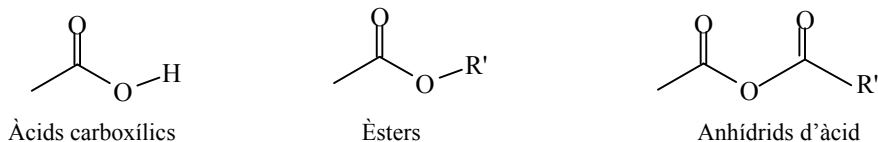
Normalment els èsters, les amides, els halurs d'àcil i els anhídrids s'obtenen a partir del corresponent àcid carboxílic, per això molt sovint s'anomenen també *compostos carboxílics*. També incloem en aquest grup els nitrils ($\text{R-C}\equiv\text{N}$) ja que normalment s'obtenen a partir dels àcids carboxílics.

12.1 Estructura dels àcids carboxílics i els seus derivats

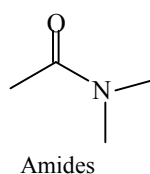
Tots comparteixen la característica comuna de tenir un grup carbonil en la seva estructura i, per tant, la disposició dels enllaços a l'entorn del carboni carbonílic és de 120° aproximadament, com ja s'ha vist en els aldehids i les cetones, i la seva estructura és plana.

D'altra banda, la disposició dels enllaços a l'entorn de l'àtom electronegatiu unit directament al grup carbonil varia segons que sigui oxigen (àcids, èsters i anhídrids d'àcid), nitrogen (amides) o halogen (halurs).

En cas que sigui un oxigen, l'estructura és angular, tal com es va veure en els alcohols i els èters.

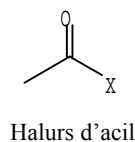


Si l'àtom és nitrogen, l'estructura és piramidal, tal com es va veure en les amines.



Igual que en les amines, el nitrogen de les amides es pot trobar més o menys substituït. Així, hi pot haver *amides primàries* (R-CO-NH₂), *amides primàries N-substituïdes* (R-CO-NHR', R-CO-NR'R'') o monoacilamines.

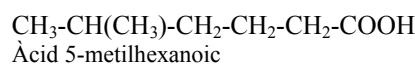
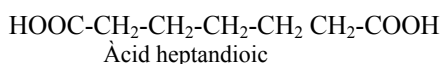
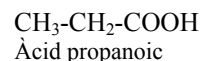
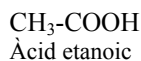
En cas que sigui halogen, no porta una estructura tridimensional associada ja que, malgrat que l'halogen adopti una disposició tetraèdrica, només forma un enllaç covalent i els altres orbitals estan ocupats amb parells d'electrons no compartits.



12.2 Formulació i nomenclatura

12.2.1 Àcids carboxílics (R-CO-OH)

S'anomenen de forma sistemàtica com a *àcid*, a continuació s'especifica el nom de l'hidrocarbur amb la cadena més llarga que conté el grup àcid i acaben amb el sufix *-oic*. S'anomenen com a *àcid alcanòic*. S'assigna la posició 1 al carboni que conté el grup àcid.

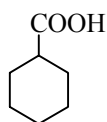


Alguns àcids tenen noms trivials acceptats per la IUPAC i recomanats com a preferents al nom sistemàtic. A la taula 12.2 es mostren els noms trivials i sistemàtics dels àcids carboxílics i dicarboxílics més comuns; també s'hi inclouen els noms trivials d'alguns àcids insaturats.

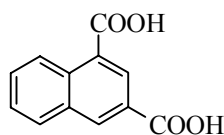
Taula 12.2 Nomenclatura dels àcids carboxílics i dicarboxílics

Àcid carboxílic	Nom trivial	Nom sistemàtic
H-COOH	Àcid fòrmic	Àcid metanoic
CH ₃ -COOH	Àcid acètic	Àcid etanoic
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Àcid propiònic	Àcid propanoic
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Àcid butíric	Àcid buranoic
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Àcid valèric	Àcid pentanoic
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Àcid caproic	Àcid hexanoic
CH ₃ -(CH ₂)-COOH	Àcid caproic	Àcid hexanoic
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Àcid valerianic	Àcid pentanoic
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Àcid caproic	Àcid hexanoic
Àcid dicarboxílic	Nom trivial	Nom sistemàtic
HCOO-COOH	Àcid oxàlic	Àcid etandioic
HOOC-CH ₂ -COOH	Àcid malònic	Àcid propandioic
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Àcid succínic	Àcid butandioic
Àcid carboxílic insaturat	Nom trivial	Nom sistemàtic
CH ₂ =CH-COOH	Àcid acrílic	Àcid propenoic
CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	Àcid metacrílic	Àcid 2-metilpropenoic
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	Àcid oleic	Àcid (Z)-9-octadecenoic
HOOC-CH=CH-COOH	Àcid maleic	Àcid (Z)-2-butendioic
HOOC-CH=CH-COOH	Àcid fumàric	Àcid (E)-2-butendioic

Quan el grup àcid està unit a un anell aromàtic, s'anomena com a *àcid*, seguit del nom de l'hidrocarbur i el sufix *-carboxílic*.



Àcid ciclohexancarboxílic

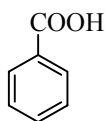


Àcid 1,3-naftalendicarboxílic

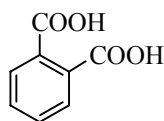
Aquest sistema també es pot utilitzar per anomenar els àcids de cadena oberta, encara que no és el sistema preferit. En aquest cas, el grup àcid no s'ha de comptar dins la numeració de la cadena.

Nom preferit	CH ₃ -CH ₂ -COOH Àcid etancarboxílic Àcid propiònic	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH Àcid pentandicarboxílic Àcid heptandioic
--------------	---	---

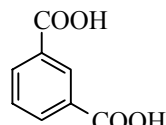
Alguns àcids aromàtics tenen noms trivals:



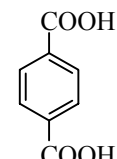
Àcid benzoic



Àcid ftàlic

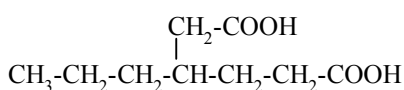


Àcid isoftàlic

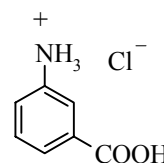


Àcid tereftàlic

Quan el grup carboxil està unit a un substituent, o quan un altre grup present té prioritat de ser citat com a grup principal, s'anomenen mitjançant el prefix *carboxi-*. Els únics grups prioritaris sobre un àcid carboxílic són els cations.

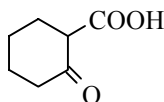


Àcid 4-(carboximetil)heptanoic

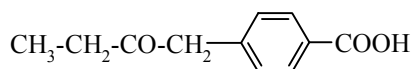


Clorur de 3-carboxianilini

Quan en una estructura hi ha un grup àcid carboxílic i un o més grups carbonils d'aldehid i/o cetones, el nom es basa en l'àcid carboxílic, al qual s'afegeixen els prefixos *oxo-*, *dioxo-*, etc. per indicar la presència dels grups carbonílics. Aquests compostos reben el nom general d'*oxoàcids*.



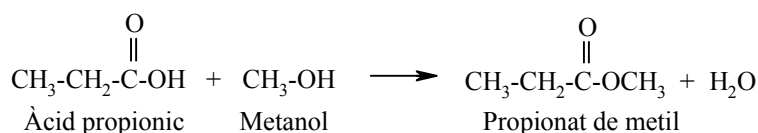
Àcid 2-oxo-1-ciclohexancarboxílic

Àcid *p*-(2-oxobutil)benzoic

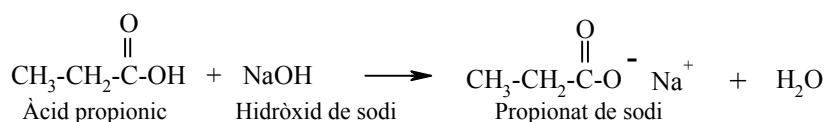
Àcid 3,5-dioxopentanoic

12.2.2 Èsters i sals d'àcids carboxílics (R-CO-O-R', R-CO-O⁻ M⁺)

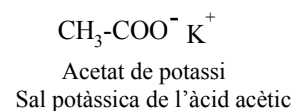
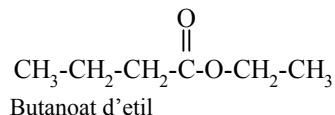
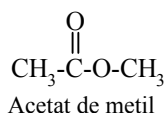
Els èsters provenen de la reacció entre un àcid orgànic i un alcohol.



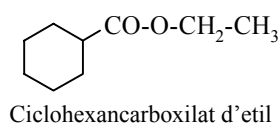
Les sals provenen de la reacció entre un àcid orgànic i una base.



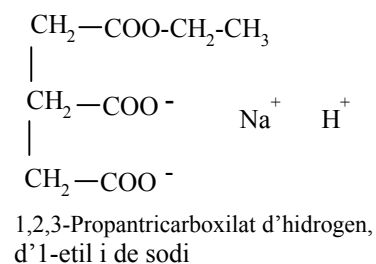
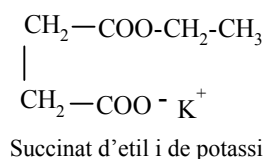
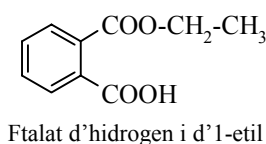
Els èsters s'anomenen canviant la terminació *-oic* de l'àcid per *-oat* i afegint el nom de la cadena unida al grup OH de l'alcohol, en forma de radical. En el cas de les sals, s'anomena igual però afegint el nom del catió. Les sals també es poden anomenar com a *sal (nom del metall)...ica de l'àcid...-ic*.



Si l'èster prové d'un àcid cíclic, s'anomena l'hidrocarbur principal acabat en *n*, seguit del nom *carboxilat* i a continuació el nom del radical que prové de l'alcohol.



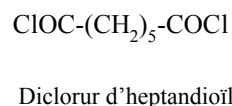
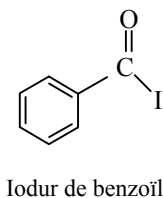
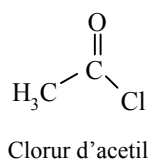
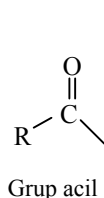
Els èsters àcids i les seves sals s'anomenen de manera anàloga als èsters neutres, però citant-ne els components en l'ordre: anió, hidrogen, radical, i catió.



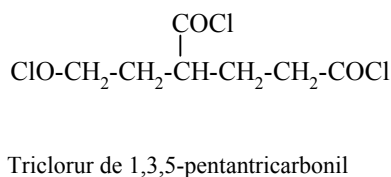
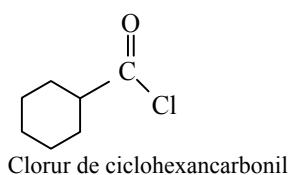
12.2.3 Halurs d'acil (R-CO-X)

Els halurs d'acil es formen reemplaçant el grup hidroxil d'un grup carboxil per un halogen.

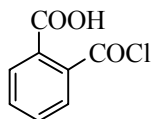
El grup R-CO- s'anomena genèricament grup acil i és el que li dona el nom general a aquest tipus de compostos. S'anomenen com a *halogenur d'alcanoil*, canviant la terminació *-oic* de l'àcid del que provenen per *-oil*.



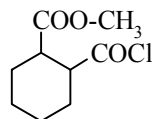
Si hi ha més de dos grups acil en una cadena hidrocarbonada, o bé estan units a un anell, se'ls anomena utilitzant el sufix *-carbonil*.



Quan el grup acil no és el grup funcional prioritari, o bé està unit a una cadena lateral, s'anomena amb el prefix *haloformil-*.



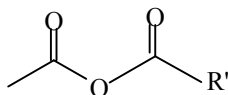
Àcid 2-cloroformilbenzoic



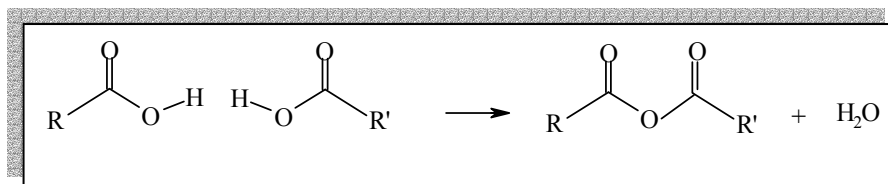
2-Cloroformil-1-ciclohexancarboxilat de metil

12.2.4 Anhídrids d'àcid (R-CO-O-CO-R')

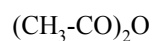
Tenen la fórmula general R-CO-O-CO-R'. Si R = R', els anhídrids són simètrics, i si R ≠ R', els anhídrids són mixtos.



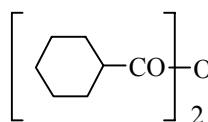
S'obtenen a partir de la deshidratació dels àcids carboxílics i, de fet, l'anhídrid s'anomena a partir dels noms dels àcids que l'han format.



Els anhídrids simètrics d'àcids monocarboxílics no substituïts s'anomenen reemplaçant la paraula *àcid* per *anhídrid*, seguida del nom de l'àcid corresponent.

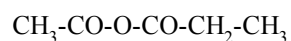


Anhídrid acètic

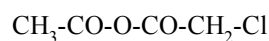


Anhídrid ciclohexancarboxílic

Els anhídrids mixtos (obtinguts a partir de diferents àcids carboxílics) s'anomenen anteposant la paraula *anhídrid* als noms dels àcids citats en ordre alfabètic.



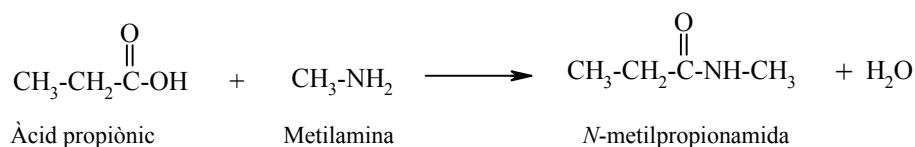
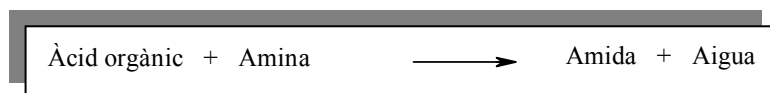
Anhídrid acètic propiònic



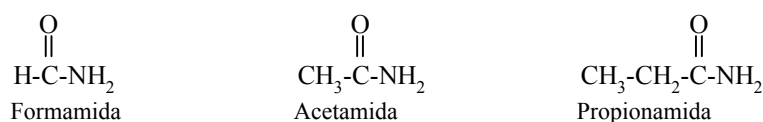
Anhídrid acètic cloroacètic

12.2.5 Amides (R-CO-NH₂)

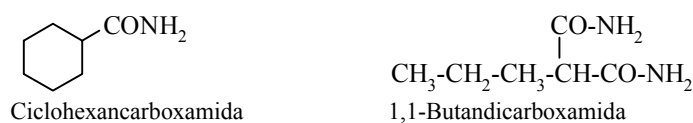
Les amides provenen de la reacció entre un àcid orgànic i una amina.



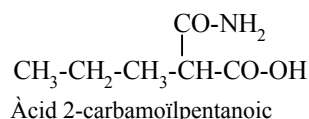
Quan el grup NH₂ no està substituït, s'anomenen com a derivades dels noms dels àcids canviant la terminació *-oic*, *-ílic* per *-amida*.



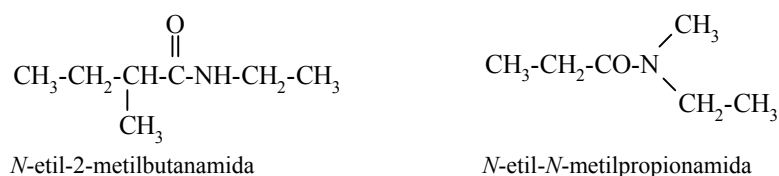
Quan el grup amida està unit a un sistema cíclic s'anomenen amb el sufix *-carboxamida*.



Quan el grup amida no és el grup principal prioritari s'anomenen utilitzant el prefix *carbamoil-*.



Les amides primàries *N*-substituïdes s'anomenen citant els substituents units al nitrogen com a prefixos precedits pel prefix *N-*, en ordre alfabètic, i seguits del nom de l'àcid del qual prové el grup acil acabat en la terminació *-amida*.



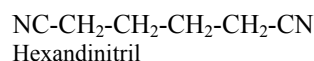
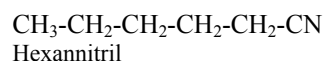
Es conserva la terminació *-anilida* per a les amides *N*-fenilsubstituïdes:



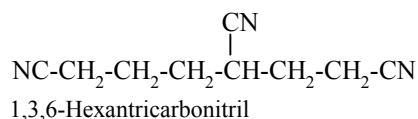
12.2.6 Nitrils (R-C≡N)

Els compostos que contenen el grup -C≡N s'anomenen genèricament *nitrils* en la nomenclatura substitutiva o *cianurs* utilitzant la nomenclatura radicofuncional. Mitjançant la nomenclatura substitutiva es poden anomenar:

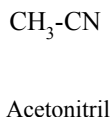
- a) Com a derivats de l'hidrocarbur que conté el mateix nombre de carbonis, afegint el sufix *-nitril* o *-dinitril* al nom de l'hidrocarbur



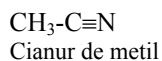
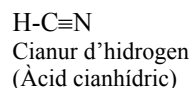
- b) Com a derivats d'àcids carboxílics que s'anomenin amb un nom sistemàtic, canviant l'expressió àcid carboxílic pel sufix *-carbonitril*. En aquest cas, s'ha de descomptar el grup -CN de la numeració de la cadena.



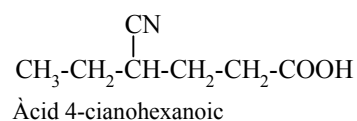
- c) Com a derivats d'àcids carboxílics que tenen nom trivials, reemplaçant l'expressió *àcid ...-oic* pel sufix *-onitril*.



Mitjançant la nomenclatura radicofuncional s'anomenen *cianur de*, seguit del nom del radical, com si fossin derivats del *cianur d'hidrogen*.



Quan el grup -C≡N no és el grup prioritari, s'anomenen mitjançant el prefix *ciano-*.



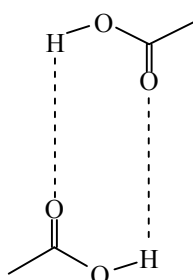
12.3 Propietats físiques

Són compostos amb olors fortes i penetrants.

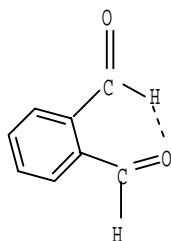
a) Forces intermoleculares

En els àcids carboxílics existeixen els tres tipus de forces intermoleculares: de pont d'hidrogen, entre els H units a O d'una molècula i els parells d'electrons no compartits de l'oxigen d'una altra molècula, de dipol-dipol, entre els enllaços C-O i de Van der Waals, entre les cadenes hidrocarbonades

Els àcids carboxílics acostumen a estar en forma dímera per raó dels ponts intermoleculares que poden formar.



N'hi ha que poden arribar a formar ponts d'hidrogen *intramoleculares*, com ara l'àcid ftàlic:



En les amides, depèn de la substitució del nitrogen. En les amides primàries i les N-substituïdes, també existeixen enllaços per pont d'hidrogen. En les N,N-disubstituïdes, només existeixen forces de tipus dipol-dipol i de Van der Waals. En els èsters, anhídrids d'àcid i halurs d'acil, existeixen forces de tipus dipol-dipol i de Van der Waals.

Tots els compostos són capaços de formar enllaços intermoleculares amb l'aigua, en un nombre variable que depèn de les seves estructures (H-N, H-O, C=O, C-N).

b) Punt d'ebullició

1) Àcids carboxílics

Les molècules dels àcids carboxílics, en poder-se unir per enllaços intermoleculares per pont d'hidrogen, tenen punts d'ebullició bastant més elevats que els dels alcans amb similar M. A la taula 12.3 es pot observar com els punts d'ebullició són progressivament més elevats a mesura que la llargària de la cadena augmenta, com correspon a un augment de les forces intermoleculares de Van der Waals.

Taula 12.3 Propietats físiques dels àcids monocarboxílics saturats

Compost	Punt de fusió °C	Punt d'ebullició °C	Solubilitat en aigua g/100 mL, 25°C
Àcid fòrmic	8,4	101	∞
Àcid acètic	16,6	118	∞
Àcid propanoic	- 21	141	∞
Àcid butíric	- 5	264	∞
Àcid valèric	- 34	286	4,97
Àcid hexanoic	- 3	205	0,968
Àcid heptanoic	- 8	223	0,244
Àcid octanoic	17	239	0,068
Àcid nonanoic	15	255	0,026
Àcid decanoic	32	270	0,015
Àcid dodecanoic	44	299	0,0055
Àcid tetradecanoic	54	251 ¹⁰⁰	0,0020
Àcid hexadecanoic	63	267 ¹⁰⁰	0,00072
Àcid octadecanoic	72	–	0,00029

2) Amides

Si no tenen tots els hidrògens units als nitrògens substituïts, poden formar enllaços intermoleculars per pont d'hidrogen, encara que són més febles que els dels àcids. Els seus punts d'ebullició són superiors als alcans. A la taula 12.4 es pot observar com el punt d'ebullició de les amides varia considerablement amb el grau de substitució del nitrogen. Com més hidrògens hi ha units al nitrogen, més elevat és el punt d'ebullició.

Taula 12.4 Propietats físiques d'algunes acetamides

Compost	M	Punt de fusió °C	Punt d'ebullició °C
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-NH}_2$	59	82	221
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-NH-CH}_3$	73	28	204
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N-(CH}_3)_2$	87	- 20	165

3) Èsters i halurs d'acil

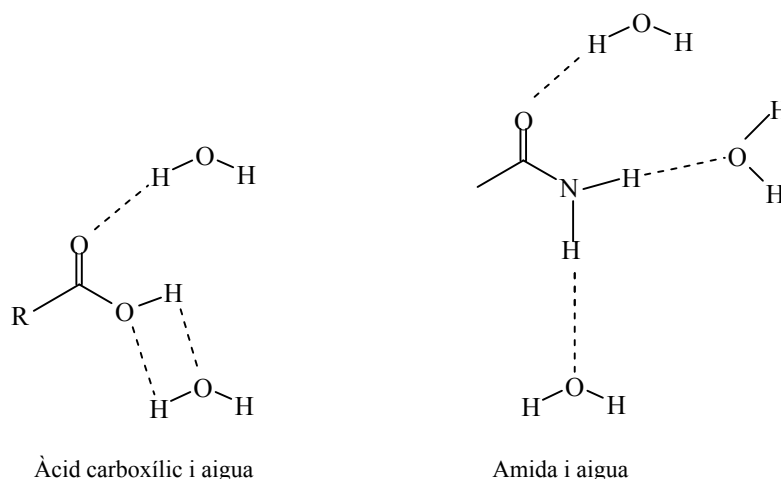
Aquests derivats dels àcids carboxílics no poden formar enllaços intermoleculars per pont d'hidrogen. Tenen enllaços polars (C=O, C-O, C-X) i es poden unir per interaccions dipol-dipol, que poden contribuir significativament en compostos de baixa M. En augmentar la cadena hidrocarbonada, les forces de Van der Waals tenen més pes. A la taula 12.5 es pot observar com els seus punts d'ebullició són lleugerament superiors als dels alcans i inferiors als dels àcids carboxílics amb M similar.

Taula 12.5 Propietats físiques comparatives d'alguns compostos orgànics

Compost	Nom	M	Punt d'ebullició °C	Solubilitat
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Propanol	60	97	aigua/etanol/èter/acetona/benzè
CH ₃ COOH	Àcid acètic	60	118	aigua/etanol/acetona/benzè
CH ₃ CONH ₂	Acetamida	59	221	aigua/etanol
CH ₃ CH ₂ CHO	Propanal	58	48,8	aigua/etanol/èter
CH ₃ COCH ₃	Propanona	58	56,2	aigua/etanol/èter/acetona/cloroform/benzè

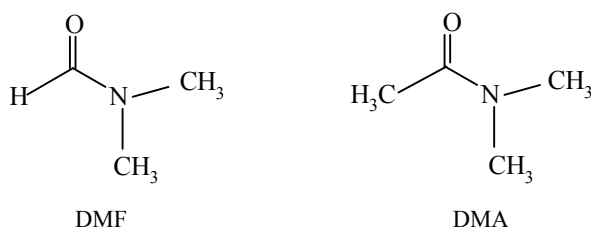
c) Solubilitat

Els enllaços intermoleculars per pont d'hidrogen expliquen l'alta solubilitat dels àcids carboxílics de baixa M ($\leq C_4$) en aigua, tal com es pot observar a la taula 12.3. Les possibilitats d'interaccionar amb les molècules d'aigua són diverses, tal com es mostra a continuació per a les molècules d'àcid i d'amida:



La solubilitat de les amides depèn del nombre d'hidrògens units al nitrogen, ja que a mesura que aquest disminueix, hi ha menys forces intermoleculars per pont d'hidrogen. Segueix l'ordre següent: amides primàries > amides primàries *N*-substituïdes > amides primàries *N,N*-disubstituïdes. En general, són solubles les que tenen menys de quatre àtoms de carboni en la seva estructura.

La dimetilformamida (DMF) i la dimetilacetamida (DMA) són totalment solubles en aigua. S'anomenen dissolvents apròtics ja que no tenen cap hidrogen unit al nitrogen amídic.



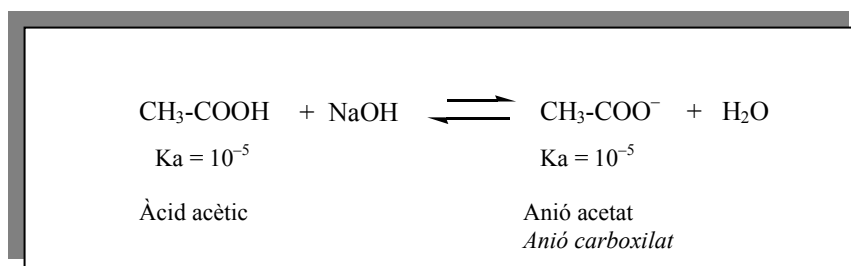
Els èsters també poden formar ponts d'hidrogen en aigua, per mitjà dels parells d'electrons no compartits dels oxígens, però la seva solubilitat en aigua disminueix considerablement en augmentar la llargària de les cadenes hidrocarbonades. L'acetat d'etil és soluble en aigua i també és un dissolvent apròtic. S'utilitza com a dissolvent en pintures o en productes de neteja (pintures, esmalts d'ungles, etc.).

Genèricament, els derivats d'àcid (èsters, anhídrids d'àcid, halurs d'acil i amides) són solubles en altres dissolvents orgànics (èter, benzè, cloroform, etc.) que s'utilitzen habitualment. Quan el nombre de carbonis és inferior a quatre, solen ser solubles en aigua.

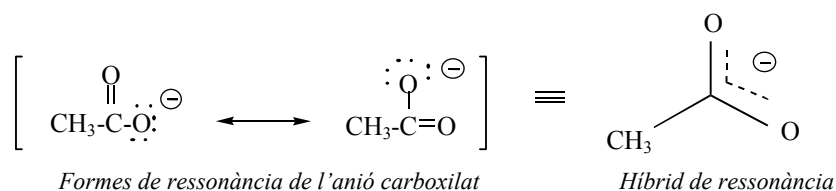
Exercici: Compareu la solubilitat de l'acetat d'etil, *N,N*-dietilacetamida i l'anhídrid propiònic.

12.4 Acidesa dels àcids carboxílics

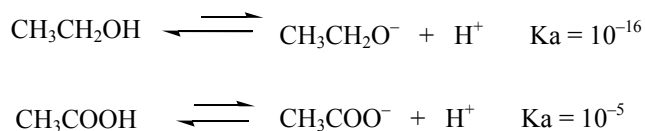
L'hidrogen del grup carboxil (-CO-OH) és àcid.



L'anió carboxilat està estabilitzat per ressonància i la càrrega negativa està deslocalitzada entre els dos àtoms d'oxigen del grup carboxilat, tal com es mostra a continuació:



L'hidrogen del grup hidroxil (-OH) dels alcohols és menys àcid perquè no està estabilitzat per ressonància.



La presència d'un àtom o d'un grup d'àtoms electronegatiu contigu al grup carboxílic augmenta l'acidesa de l'hidrogen carboxílic. Aquest efecte electrònic s'anomena *efecte inductiu* i és degut a la diferència de polaritat en els enllaços covalents; per tant, es transmet a través dels enllaços σ . A més, és additiu: com més grups electronegatius hi ha més intens n'és l'efecte.



L'efecte inductiu disminueix amb la distància, de manera que la posició contigua és la que nota més l'efecte d'un grup; a més de tres enllaços σ de distància, l'efecte és pràcticament nul. A la taula 12.6 es mostren les acideses d'alguns àcids carboxílics que tenen grups electronegatius en el carboni α respecte del grup carbonil, o bé grups que poden deslocalitzar la càrrega negativa de l'anió carboxilat per ressonància.

Taula 12.6 Constants d'acidesa d'alguns àcids carboxílics

Àcid carboxílic	K_a	pKa
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
ClCH_2COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,82
Cl_2CHCOOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Cl_3CCOOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
CF_3COOH	0,59	
HOCH_2COOH	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{COOH}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$12,5 \cdot 10^{-4}$	2,90
m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,80
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00

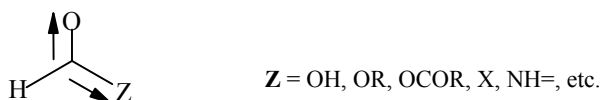
A la taula 12.7 es donen els valors de les constants d'acidesa del fenol, l'etanol i l'aigua, que es poden comparar amb les dels àcids carboxílics de la taula 12.6.

Taula 12.7 Constants d'acidesa del fenol, l'etanol i l'aigua

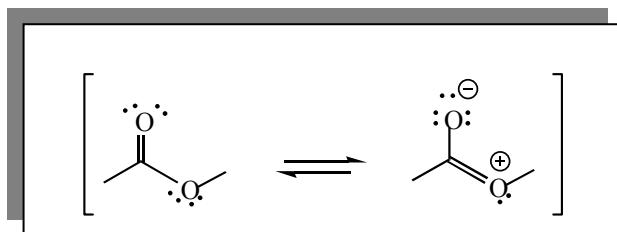
Compost	K_a	pKa
Fenol	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Etanol	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,00
Aigua	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74

12.5 Caràcter electròfil del carboni carbonílic (C=O) en els àcids carboxílics i els seus derivats

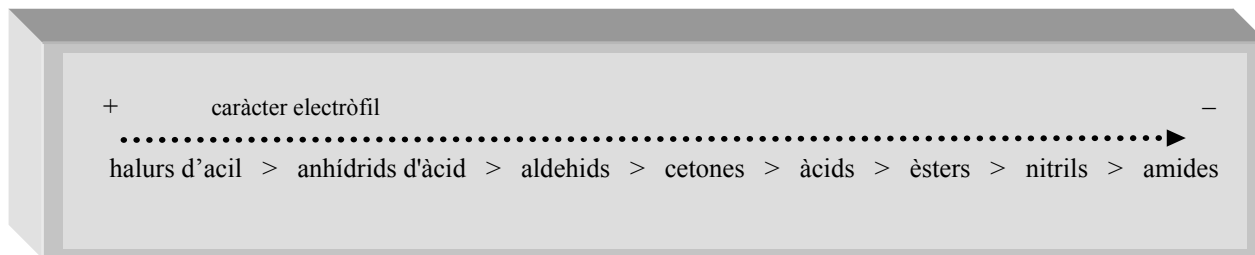
Malgrat que el carboni carbonílic d'un àcid carboxílic o d'un derivat d'àcid sembli que tingui una major deficiència electrònica deguda a l'existència del grup electronegatiu amb el qual està unit (-OH, -NH₂, -OR, -OCOR', X), en realitat és menys electròfil que en les cetones i, sobretot els aldehids.



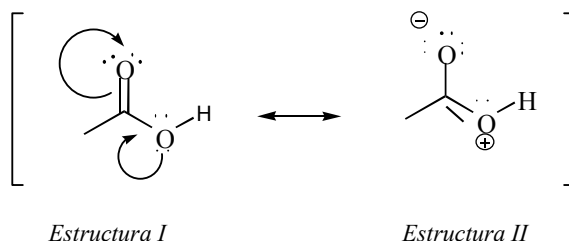
El menor caràcter electròfil és degut a l'existència d'estructures resonants en les quals la deficiència electrònica del carboni es comparteix amb l'àtom electronegatiu unit directament al grup carbonílic. A continuació es mostren les estructures resonants existents en els àcids carboxílics, èsters o anhídrids, en els quals l'àtom electronegatiu és un oxigen sp^3 :



Atenent el grau de contribució de les estructures resonants que compensen la deficiència electrònica del carboni carbonílic, es pot establir el següent ordre de caràcter electròfil:



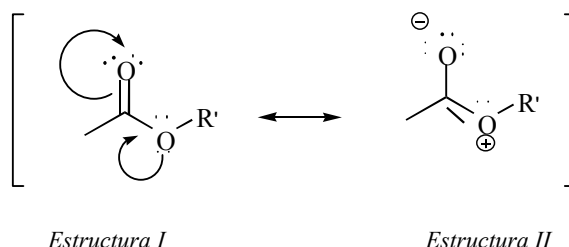
En el cas dels àcids carboxílics, si es comparen les distàncies dels enllaços C=O i C-O amb les distàncies d'aquests enllaços en altres compostos es pot observar que l'enllaç C-O és més curt, tal com es mostra a la taula 12.8. Això significa que l'enllaç C-O té un cert caràcter múltiple i, per tant, es nota la contribució de la segona estructura resonant. Per tant, el carboni del grup carbonílic d'un àcid carboxílic és *menys electròfil* que el d'un aldehyd. A continuació es mostren les dues estructures resonants dels àcids carboxílics:



Taula 12.8 Distàncies d'enllaç C-O i C=O en diversos compostos

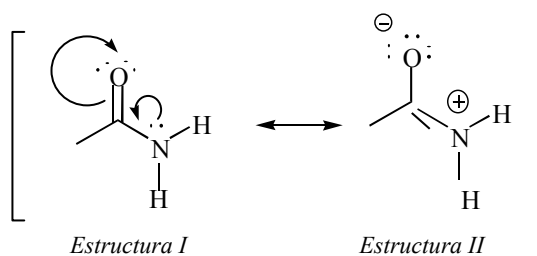
Compost	Enllaç	d (Å)
Aldehid	C=O	1,203
Àcid carboxílic	C=O	1,202
Èster	C=O	1,200
Alcohol	C-O	1,430
Àcid carboxílic	C-O	1,343
Èster	C-O	1,334

En el cas dels èsters, tal com es pot observar a la taula 12.8, es veu que l'enllaç C=O és una mica més curt i que l'enllaç C-O encara és més curt que el d'un alcohol, la qual cosa vol dir que el carboni (C=O) és menys electròfil que el d'un àcid. A continuació es mostren les dues estructures ressonants dels èsters:



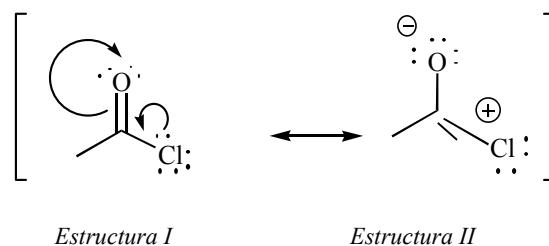
En les amides, encara hi participa en major grau la segona estructura ressonant. Es pot observar que l'enllaç C=O és més curt que el d'àcid, i que l'enllaç C-N és més curt que en l'amina, la qual cosa vol dir que l'enllaç C-N té un cert caràcter múltiple i, per tant, es nota la contribució de la segona estructura ressonant. A continuació es mostren les dues estructures ressonants de les amides:

Amida		Amina	
C=O	1,193	C-N	1,474
C-N	1,376		



En els halurs d'acil, gairebé no es nota la contribució de l'estructura ressonant amb càrregues, ja que l'enllaç C-Cl no és més curt. És per això que *els halurs d'acil són els compostos més susceptibles de ser atacats per un nucleòfil (en reaccions d'addició nucleòfila)*, d'entre tots els compostos de grau d'oxidació 3 (àcids carboxílics i els seus derivats).

Halur d'acil			
C=O	1,192		
C-C	1,499	C-C _{alcà}	1,531
C-Cl	1,789	C-Cl _{haloalcà}	1,78



12.6 Acidesa dels H α respecte al grup carbonil

Els H α respecte del grup carbonil tenen un cert caràcter àcid, encara que molt inferior al caràcter àcid de l'hidrogen unit a l'oxigen del grup carboxil. L'ordre d'acidesa dels H α és el següent:

halurs d'acil > anhídrids d'àcid > aldehids > cetones > àcids > èsters > nitrils > amides

Cal observar que els halurs d'acil i els anhídrids d'àcid són els únics que tenen els H α més àcids que els aldehids i les cetones. Com més àcids siguin els H α , més fàcilment es formaran els anions enolat.



L'acidesa d'aquests hidrògens està relacionada amb la tautomeria cetoenòlica que es pot donar. Igual que els aldehids i les cetones, els compostos de tercer grau d'oxidació tenen polaritzat l'enllaç C=O, i els que tenen hidrògens α presenten tautomeria cetoenòlica, encara que en menor grau que els aldehids i les cetones. A la taula 12.9 es mostra l'ordre d'acidesa dels H α d'alguns compostos carboxílics.

Taula 12.9 Valors de pKa d'alguns derivats d'àcid carboxílic

Compost	pKa
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	~ 16
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	17
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	19
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	25
CH_3-CN	25
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	~ 30
CH_3-CH_3	~ 50

Els $H\alpha$ que es troben situats entre dos grups carbonil encara són més àcids que els anteriors perquè reben l'efecte conjunt dels dos grups. Tal com es pot observar a la taula 12.10, els pKa encara són més baixos, és a dir, tenen unes constants d'acidesa molt més elevades.

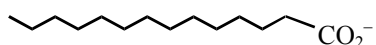
Taula 12.10 Valors de pKa d'alguns derivats dicarbonílics

Compost	pKa
$\text{NC-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_3$	9
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$	9
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_3$	11
$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-CH}_3$	11
$\text{NC-CH}_2\text{-CN}$	11
$\text{CH}_3\text{-O-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_3$	13

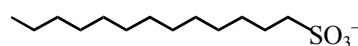
12.7 Utilitats

Són molt diverses:

- Els àcids carboxílics es fan servir com a conservants, per tal de donar un pH àcid en un medi.
- Les sals dels àcids carboxílics (R-CO_2^-) obtingudes per hidròlisi dels greixos dels animals s'han fet servir com a sabons, gràcies a les seves qualitats detergents. Com que tenen una part lipòfila i una d'hidròfila, es poden unir als greixos per un costat i a l'aigua per l'altre. Actualment s'han anat substituint per sals sulfòniques ($\text{R-C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$). A continuació es mostra l'estructura d'un sabó:



Sal d'un àcid carboxílic de cadena llarga



Sabons

- Els èsters s'utilitzen com a dissolvents apròtics de compostos polars i lleugerament polars, en especial l'acetat d'etil. També es fan servir amb la mateixa finalitat algunes amides, com ara la DMF.

- d) Els àcids carboxílics i els seus derivats s'utilitzen en la fabricació d'altres productes, en síntesi orgànica. Són compostos molt reactius que permeten transformacions molt diverses del grup funcional, com també l'allargament de les cadenes hidrocarbonades.
- e) Els èsters i les amides poden donar lloc a una àmplia gamma de polímers. N'hi ha de tipus tèxtil com els polièsters (niló) i les poliamides. N'hi ha de tipus plàstic com el metacrilat de metil.
- f) Els èsters es fan servir en perfumeria i en alimentació ja que tenen aromes molt diverses. Alguns exemples són l'aroma de rom, conyac, maduixa, préssec, etc.

12.8 Consideracions generals sobre el seu origen

Els àcids carboxílics i els èsters estan presents en molt productes naturals. De fet, els noms trivials que tenen els àcids carboxílics provenen del seu origen natural. Per exemple, l'àcid caproic es troba en la llet de cabra, i les olors de les fruites i les flors són barreges complexes de diversos compostos, entre els quals els èsters hi són molt abundants.

El nom d'*àcid fòrmic* prové del fet que la formiga roja l'injecta en la seva picadura, i, en llatí, formiga es diu *formica*.

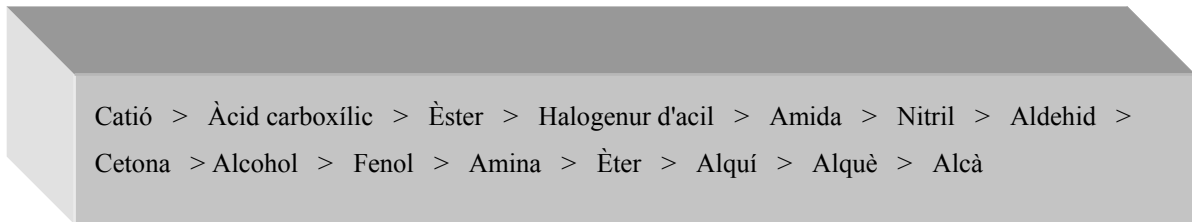
L'àcid acètic prové de l'oxidació de l'etanol. El vinagre és una solució diluïda d'àcid acètic en aigua. Quan diem que el vi s'ha picat és perquè una part de l'etanol que conté s'ha convertit en àcid acètic (que té un gust picant). El nom prové també del llatí, de la paraula *acetum*.

Alguns èsters metàlics formen part de les hormones juvenils d'alguns insectes, associats al desenvolupament de la crisàlide. Aquestes hormones s'utilitzen per al control de determinades espècies. Això ajuda a evitar l'ús generalitzat de pesticides i té una actuació més selectiva.

Annex

Formulació i nomenclatura

L'ordre de preferència dels grups funcionals, a l'hora de ser anomenats en compostos que contenen més d'una funció, és el següent:



Catió > Àcid carboxílic > Èster > Halogenur d'acil > Amida > Nitril > Aldehid > Cetona > Alcohol > Fenol > Amina > Èter > Alquí > Alquè > Alcà

Com es pot veure, els compostos més oxidats són els que tenen preferència sobre els altres.

Els grups nitro i els halògens no tenen cap preferència de citació i s'anomenen sempre amb els prefixos *nitro-* i *halogeno-* respectivament.

A continuació, s'exposa una taula on s'enumeren les principals funcions orgàniques de més a menys prioritats, i s'indica el sufix que s'empra per anomenar-les quan són funció principal i els prefixos que s'empren quan no són funció principal.

GRUP FUNCIONAL	NOM DE LA FUNCIO	FUNCIO PRINCIPAL	SUBSTITUENT
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^{\ominus} \text{M}^{\oplus} \end{array}$	sal d'àcid	-oat de (nom catió) carboxilat de metall	-oat de (nom catió)
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	àcid carboxílic	àcid -oic àcid carboxílic*	carboxi-
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \\ \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	anhídrid d'àcid	anhídrid (seguit dels noms dels àcids per ordre alfabètic)	
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OR}' \end{array}$	èster	-oat d'alquil -carboxilat d'alquil	alcoxicarbonil-
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	amida	-amida -carboxamida*	carbamoïl-
$\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}$	nitril	-nitril -carbonitril*	ciano-

GRUP FUNCIONAL	NOM DE LA FUNCIO	FUNCIO PRINCIPAL	SUBSTITUENT
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	aldehid	-al -carbaldehid*	oxo- formil-*
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	cetona	-ona	oxo-
R - OH	alcohol	-ol	hidroxi-
R - NH ₂	amina	-amina	amino-
R - O - R'	èter	èter	alcoxi-
—C ≡ C—	triple enllaç	-í	in-
$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	doble enllaç	-è	en-

* L'àtom de la funció no es compta en la numeració de la cadena que dona lloc al compost.

Part II

Comportament químic dels compostos orgànics

13 Introducció a la reactivitat dels compostos orgànics

13.1 Simbolismes

Hi ha una sèrie d'elements gràfics que s'utilitzen en combinació amb les fórmules dels compostos i que tenen un significat específic.

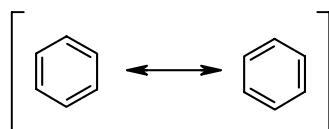
13.1.1 Fletxa de doble direcció \longleftrightarrow

Serveix per indicar les *estructures de ressonància* d'un compost. Les estructures ressonants sempre es posen entre claudàtors.

Les *estructures* dibuixades a ambdós costats de la fletxa són *ressonants*, és a dir, el conjunt de totes les estructures dibuixades defineixen completament el compost.

Alguna de les estructures és la que contribueix més a l'estructura real i acostuma a ser la que es mostra a la fórmula del compost en qüestió.

A continuació es mostren les estructures de ressonància del benzè:



Els sis electrons π es poden moure entre els sis carbonis, tal com s'observa en les dues estructures ressonants que s'han mostrat.

Per representar el benzè acostumem a dibuixar una de les dues estructures anteriors.

L'*hibrid de ressonància* defineix totes les estructures ressonants alhora, de manera que la línia discontinua indica tots els enllaços formats pels electrons que es poden moure entre diferents àtoms.

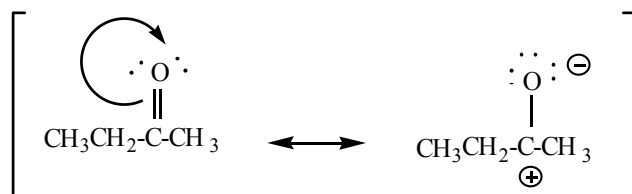


Híbrid de ressonància

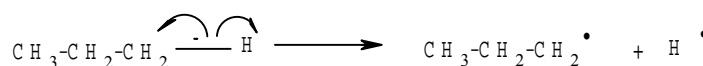
En el benzè hi ha un enllaç π de sis electrons distribuït entre sis àtoms de carboni.

13.1.2 Fletxa corbada 

Serveix per indicar que els dos electrons que formen un enllaç entre dos àtoms es mouen en la direcció i cap al lloc que s'indica, és a dir, es trenca un enllaç covalent i els dos electrons van a parar a un dels dos àtoms que formaven l'enllaç. Aquest tipus de moviment electrònic es produeix en reaccions heterolítiques, també anomenades *ióniques* perquè en elles es produeixen compostos amb càrregues.

13.1.3 Fletxa corbada amb mitja punta 

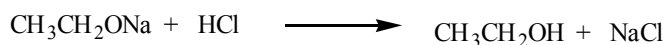
Té la mateixa finalitat que la fletxa corbada normal però, en aquest cas, indica que es mou únicament un electró.



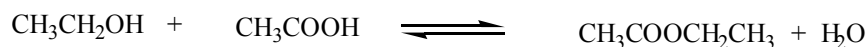
Aquest tipus de moviment electrònic es produeix en reaccions homolítiques, també anomenades *radicalàries* ja que donen lloc a la formació de radicals. Les espècies químiques radicalàries formades són molt reactives i no acostumen a tenir temps de vida gaire llargs.

13.1.4 Fletxa en una sola direcció 

Indica que la reacció que té lloc és espontània i que a partir d'uns compostos inicials, anomenats *reactius*, se n'obtenen uns altres anomenats *productes*.

13.1.5 Doble fletxa 

La reacció manté un equilibri dinàmic. Els reactius reaccionen per donar els productes i aquests es poden tornar a convertir en reactius, és a dir, hi ha dues reaccions que tenen lloc al mateix temps: la conversió dels reactius en productes i la conversió dels productes en reactius.

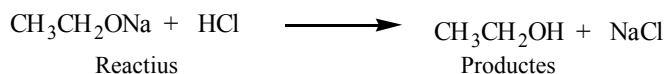


L'extensió en què tenen lloc les dues reaccions no té per què ser la mateixa i normalment ve determinada per diversos factors, com ara la reactivitat dels productes i reactius, i les condicions de reacció (temperatura, pressió, dissolvent emprat, ús de catalitzadors).

13.2 Llenguatge químic

13.2.1 Reacció química

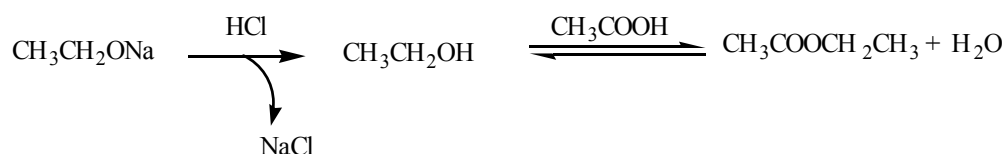
Combinació d'elements i/o compostos, anomenats *reactius*, per donar-ne de nous, anomenats *productes*.



13.2.2 Síntesi orgànica

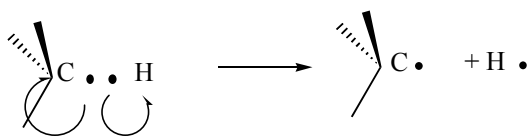
Conjunt de totes les reaccions necessàries per aconseguir obtenir un producte determinat.

Se posen correlativament, una darrera l'altra, de forma que s'entén que els productes d'una reacció són els reactius de la següent. Sovint, els reactius que cal afegir i les condicions de reacció adequades, se solen indicar a sobre de les fletxes.



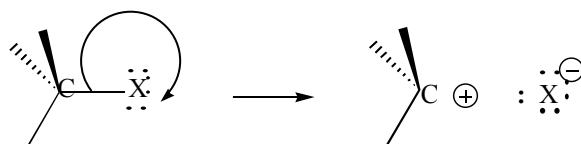
13.2.3 Trencament homolític

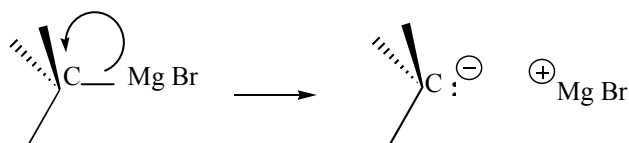
És la ruptura simètrica d'un enllaç covalent de forma que cadascun dels àtoms que forma l'enllaç covalent es queda amb un dels electrons. També s'anomena *trencament radicalari* perquè es formen dos radicals. Sol tenir lloc en estat gasós i sota llum ultraviolada.



13.2.4 Trencament heterolític

És la ruptura asimètrica d'un enllaç covalent. Un dels àtoms que forma l'enllaç covalent es queda amb els dos electrons i queda carregat negativament mentre que l'altre queda carregat positivament.





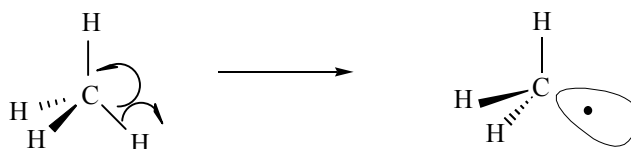
Aquest tipus de trencament sol tenir lloc en solució i és afavorit pels dissolvents polars. També s'anomena *trencament iònic* ja que es generen dos ions, un catió i un anió.

Si la càrrega positiva queda sobre un àtom de carboni, l'espècie resultant s'anomena *carbocatió*.

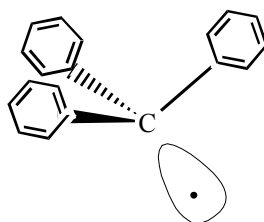
Si la càrrega negativa queda sobre un àtom de carboni, l'espècie resultant s'anomena *carbanió*.

13.2.5 Radical

Espècie química neutra que té algun electró desaparellat. Es formen mitjançant trencaments homolítics d'enllaços covalents.

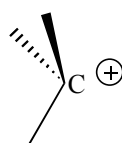


Tenen temps de vida relativament curts (< segon) i són molt reactius. N'hi ha algun d'estable, com ara el radical trifenilmetil, atès que pot deslocalitzar l'electró desaparellat per ressonància.

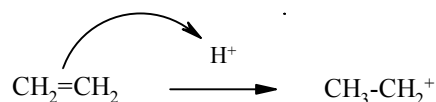


13.2.6 Carbocatió

Espècie química en la qual un àtom de carboni suporta una càrrega positiva. Es formen mitjançant trencaments heterolítics d'enllaços covalents.

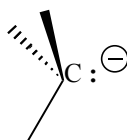


El carbocatió etil n'és un exemple i s'ha generat en protonar-se l'etè (vegeu l'apartat 13.6, intermedis de reacció).



13.2.7 Carbanió

Espècie química en la qual un àtom de carboni suporta una càrrega negativa. Es formen mitjançant trencaments heterolítics d'enllaços covalents.

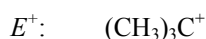


La sal de liti que s'obté per reacció del bromur d'etil amb el liti està formada pel carbanió etil i el catió liti.



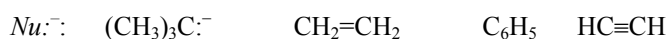
13.2.8 Electròfil (E , E^+)

Compost químic que té tendència a captar electrons. Com a espècies electròfiles hi ha els carbocations (E^+) i les espècies neutres (E). Les espècies neutres poden ser radicals, o bé compostos que contenen àtoms amb deficiència electrònica, com ara el bor, l'alumini, el ferro, etc. (s'anomenen també àcids de Lewis per la seva capacitat d'acceptar un parell d'electrons).



13.2.9 Nucleòfil (N , Nu^-)

Compost químic que té tendència a cedir electrons. Com a espècies nucleòfiles hi ha els carbanions (Nu^-) i les espècies neutres (Nu). Les espècies neutres són les que contenen enllaços π , com ara els enllaços dobles, els enllaços triples i els anells aromàtics; o bé parells d'electrons no compartits, com ara les amines (també s'anomenen bases de Lewis per la seva tendència a cedir un parell d'electrons).



13.3 Termodinàmica de les reaccions químiques

És una part de la química que estudia les energies relacionades amb les reaccions químiques, és a dir, amb les transformacions dels reactius en productes.

13.3.1 Energia lliure

És l'energia utilitzable o disponible per poder realitzar una reacció química. Se simbolitza amb ΔG i és un balanç energètic entre la variació d'entalpia (ΔH) i la variació d'entropia (ΔS) d'un determinat procés químic. Si la reacció es realitza en condicions estàndards, és a dir, si els reactius en el seu estat estàndard es converteixen en productes en el seu estat estàndard, a pressió i temperatura constants, la variació d'energia lliure s'anomena *variació d'energia lliure estàndard*, ΔG° .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La variació d'entalpia estàndard (ΔH°) està relacionada amb l'energia associada als enllaços químics i la variació d'entropia estàndard (ΔS°) està associada al grau de desordre que té un sistema químic.

A la taula 13.1 es mostren les convencions que es fan servir per designar els estats estàndards dels productes i reactius. Les condicions de pressió i temperatura estàndard són: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Taula 13.1 Valors de les condicions estàndards dels productes i reactius

Estat de la matèria	Estat estàndard
Gas	1 atm
Líquid	Líquid pur
Sòlid	Sòlid pur
Elements *	$\Delta G^\circ_f(\text{element}) = 0$
Solucions	1 molar

* Es considera la forma al·lotròpica més estable a 25°C i 1 atm de pressió

Atès que en la majoria de reaccions no hi ha una variació molt gran entre el nombre total de mols de productes i de reactius, l'entropia varia poc, i per això s'acostumen a associar els canvis d'energia lliure amb els canvis d'entalpia d'un sistema. Les variacions d'entalpia es poden calcular de forma aproximada mitjançant els valors de les energies d'enllaç dels productes i dels reactius.

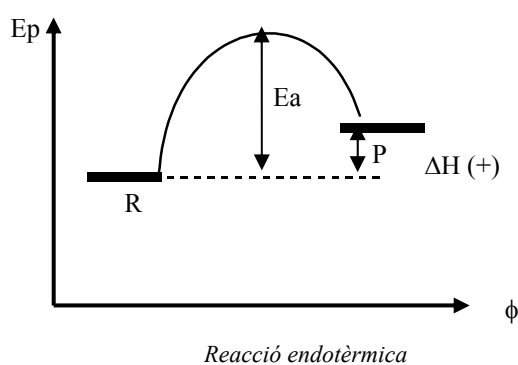
Quan un sistema té una $\Delta G^\circ < 0$, es diu que és un procés espontani i té lloc en la direcció que mostra l'equació química. Quan $\Delta G^\circ > 0$, la reacció tal com està escrita no té lloc, però sí la reacció inversa a la descrita. Si $\Delta G^\circ = 0$, el sistema està en equilibri i no té lloc cap canvi net.

13.3.2 Diagrames d'energia

Són representacions gràfiques on es mostren les variacions d'energia potencial (o energia associada als compostos o espècies: ΔH , ΔG) respecte del transcurs d'una reacció.

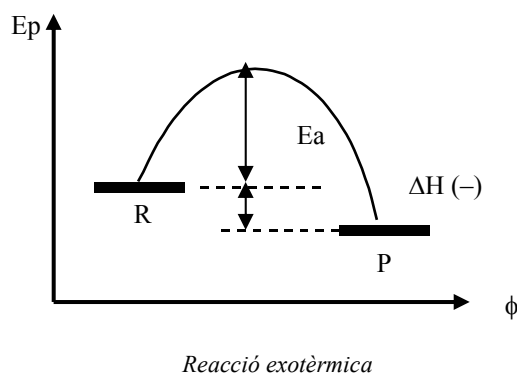
13.3.3 Reacció endotèrmica

Nom que rep una reacció en la qual l'energia dels productes és superior a la dels reactius. En aquestes reaccions, la variació d'entalpia és positiva ($\Delta H^\circ > 0$).



13.3.4 Reacció exotèrmica

Nom que rep una reacció en la qual l'energia dels productes és inferior a la dels reactius. En aquestes reaccions, la variació d'entalpia és negativa ($\Delta H^\circ < 0$).



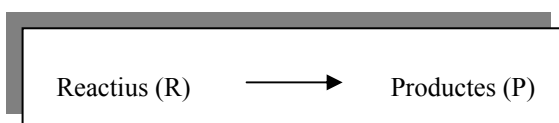
El fet que una reacció sigui endotèrmica o exotèrmica no vol dir directament que tingui lloc o no. Cal tenir en compte altres factors, que poden ser termodinàmics (com la variació d'entropia) o cinètics (la velocitat de reacció), per saber si una reacció tindrà lloc, i a una velocitat apreciable.

13.4 Mecanisme de les reaccions químiques

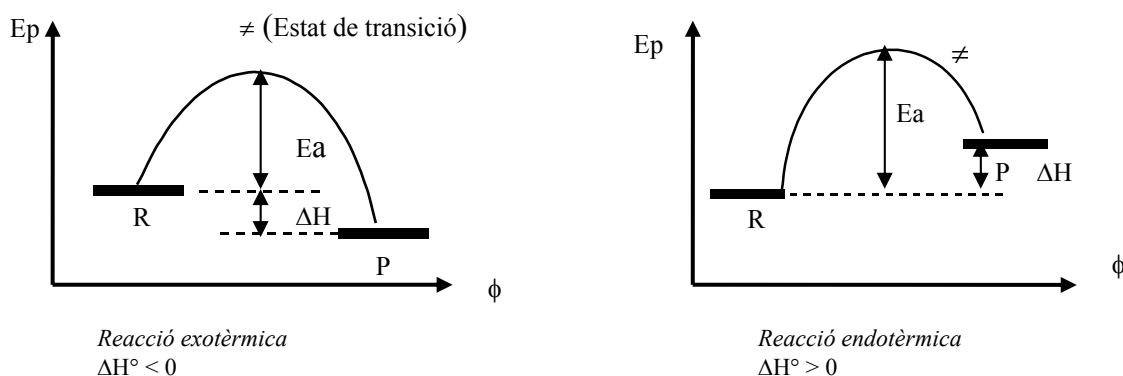
Representació gràfica que mostra les etapes que tenen lloc perquè una reacció química es faci efectiva. Les reaccions poden ser elementals o complexes. En qualsevol dels dos casos, les reaccions poden ser exotèrmiques o endotèrmiques, fet que depèn únicament del tipus de reacció que té lloc.

13.4.1 Reaccions elementals

La conversió dels reactius en productes es produeix només amb una etapa.



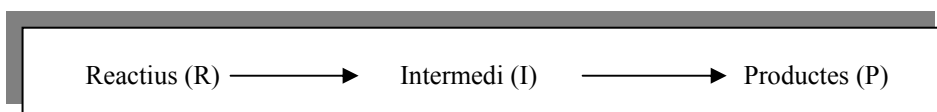
Els reactius es converteixen en productes, passant per un *estat de transició*, que és una espècie química transitòria on uns enllaços s'estan trencant mentre uns de nous s'estan format. L'estat de transició sol tenir una energia superior a la dels reactius i productes, i es representa per \ddagger .

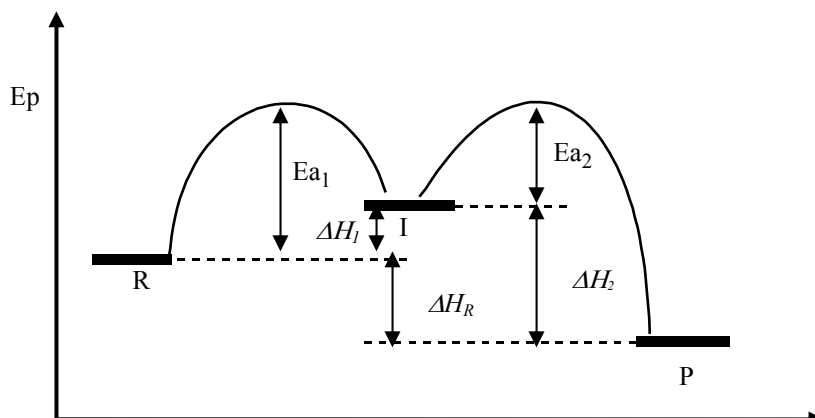


Per arribar a l'estat de transició cal subministrar una quantitat d'energia anomenada *energia d'activació* (E_a).

13.4.2 Reaccions complexes

La conversió dels reactius en productes té lloc a través de dues etapes o més.





ΔH_1 i ΔH_2 = variacions d'entalpia de les etapes 1 i 2, respectivament. ΔH_R = variació d'entalpia de la reacció
 E_a^1 i E_a^2 són les energies d'activació de les etapes 1 i 2, respectivament

13.5 Cinètica de les reaccions químiques

Describeu la rapidesa amb què té lloc una reacció química. Ve definida per la velocitat a la qual té lloc una reacció química.

Els factors principals dels quals depèn la velocitat de reacció són la temperatura, la pressió, el dissolvent emprat, l'ús de catalitzadors i la concentració d'algun dels reactius que hi intervenen.

$$v_R = k \cdot [\text{reactiu}]$$

Hi ha velocitats de reacció que depenen de la concentració d'un dels reactius, i llavors es diu que la reacció té una cinètica de primer ordre. Si depenen de la concentració de dos dels reactius, la reacció té una cinètica de segon ordre. També hi ha cinètiques d'ordre zero (on la velocitat no depèn de la concentració de cap reactiu) i d'ordres intermedis.

La constant k és un valor que depèn de la reacció que s'està efectuant, del dissolvent emprat, de la temperatura a la qual té lloc la reacció, etc. La dependència de la constant de velocitat (k) amb la temperatura es coneix com a equació d'Arrhenius:

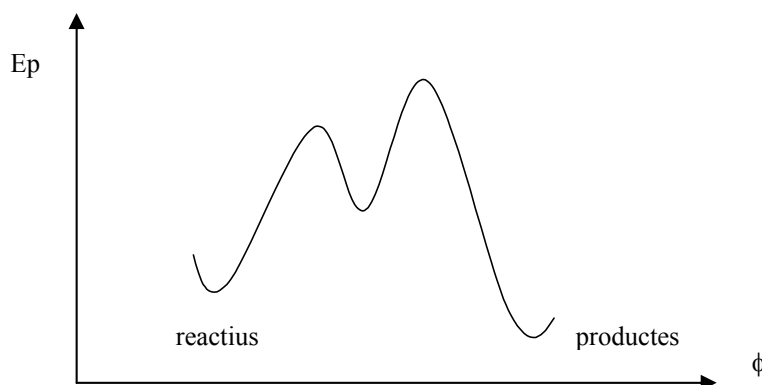
$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

On:

- E_a = l'energia d'activació
- R = la constant dels gasos = 8,314 J/K·mol
- T = la temperatura absoluta, en K
- A = el factor de freqüència de les col·lisions
- e = la base de l'escala de logaritmes neperians

La constant de velocitat disminueix en augmentar l'energia d'activació i s'incrementa en augmentar la temperatura. El factor de freqüència, A , depèn bàsicament del nombre de col·lisions i de l'orientació d'aquestes, per produir un xoc efectiu.

Exercici: El diagrama següent correspon a una reacció en la qual s'obtidria el producte, o bé no reaccionaria depenent de si s'aplica control termodinàmic o cinètic.



Assenyaleu els paràmetres: \neq , E_{a1} , E_{a2} , ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_R i responeu les preguntes següents:

- Quantes etapes té aquesta reacció?
- Quina és l'etapa determinant de la reacció?
- Suposant que ja s'ha format l'intermedi (I), serà més ràpida la segona etapa (formació del producte) o bé la inversió de la primera etapa de reacció? Justifiqueu-ho des del punt de vista cinètic.
- Suposant que ja s'ha format l'intermedi (I), estarà més afavorida l'evolució de l'intermedi cap a producte (segona etapa) o bé el retorn a l'inici (inversió de la primera etapa)? Justifiqueu-ho des del punt de vista termodinàmic.

13.5.1 Pas determinant

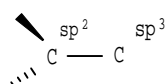
En un mecanisme que es fa efectiu a través de diverses etapes, el *pas determinant* és el nom que rep l'etapa més lenta. És l'etapa que porta associada una energia d'activació més elevada.

13.6 Intermedis de reacció

Espècies químiques molt reactives, amb temps de vida molt curts, que es formen en el transcurs d'una reacció. No s'aïllen com a productes finals.

En les reaccions radicalàries, els radicals formats són els intermedis de reacció. En les reaccions iòniques, els intermedis poden ser carbocations, carbanions o espècies amb una certa polaritat.

Els carbocations i els radicals tenen una estructura triangular plana, tal com correspon a un carboni sp^2 .

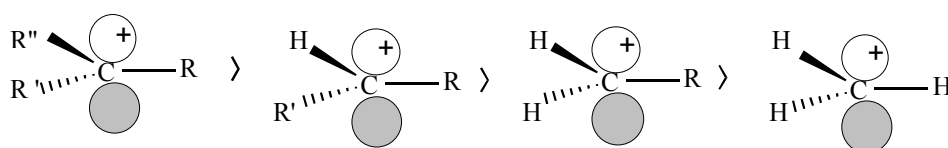


13.6.1 Estabilitat dels intermedis de reacció

Un sistema carregat és més estable com més dispersa o deslocalitzada es troba la càrrega.

1) Carbocations

Els carbocations segueixen l'ordre d'estabilitat següent: 3ari > 2ari > 1ari > catió metil

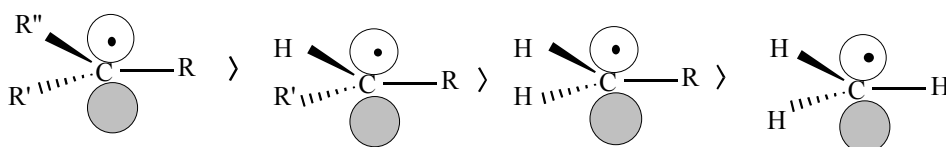


En els carbocations terciaris, la càrrega positiva es pot estabilitzar per efecte inductiu donador d'electrons dels grups units directament al carbocatió.

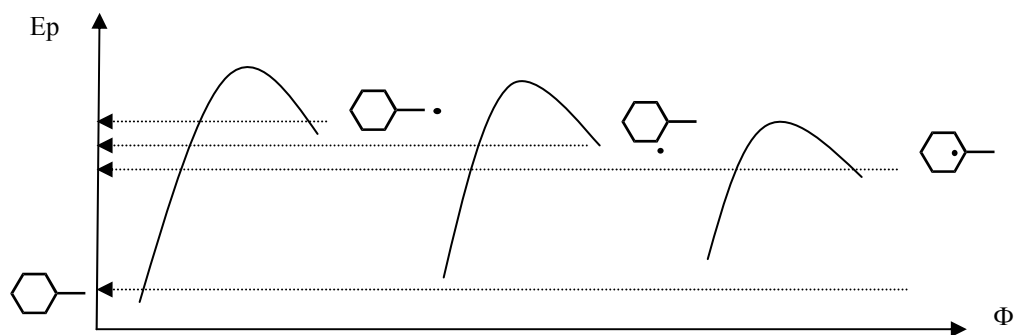


2) Radicals

Els radicals segueixen el mateix ordre d'estabilitat que els carbocations. A l'igual que els carbocations, són espècies deficientes d'electrons i, per tant, si estan units a grups donadors d'electrons són més estables.

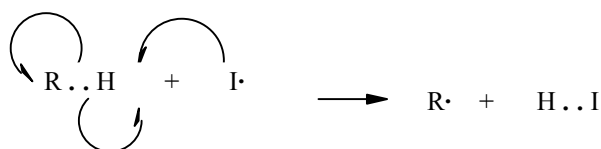


Com més estable sigui una espècie química, la seva energia potencial associada serà menor. A continuació es mostra l'ordre relatiu d'estabilitat dels radicals que es poden formar a partir del metilbenzè, que de fet és l'ordre relatiu d'Ep associada a cada radical.



El gràfic anterior correspon a la primera etapa d'una reacció de substitució, pròpia dels alcans. Vegeu l'apartat 14.1.

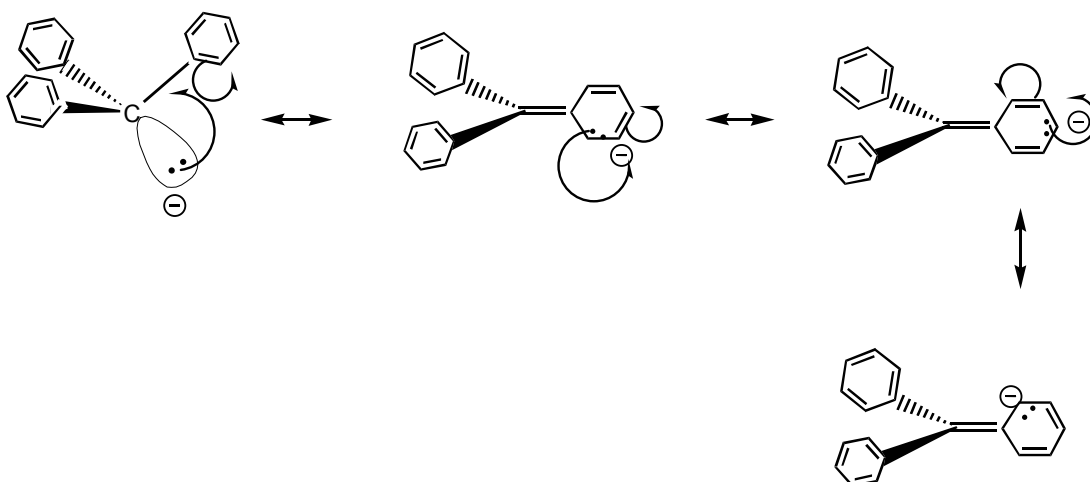
A continuació es mostra la primera etapa de propagació, corresponent a la reacció de substitució d'un alcà qualsevol (R—H). El radical simbolitzat per I· s'ha format en una etapa prèvia, anomenada d'*iniciació*.



3) Carbanions

L'ordre d'estabilitat dels carbanions és l'invers del que s'ha descrit per al cas dels carbocations i radicals. En ser espècies que tenen una alta densitat electrònica, són més estables quan la poden deslocalitzar en àtoms veïns. La presència de cadenes hidrocarbonades al voltant d'un carbanió no contribueix a la seva estabilitat; en canvi, la presència d'enllaços múltiples o d'àtoms o grups d'àtoms electronegatius contribueix que pugui deslocalitzar la càrrega negativa per ressonància i així augmentar la seva estabilitat.

El carbanió trifenilmetà és molt estable en establir-se la càrrega negativa entre deu centres, el carboni de l'agrupació metà i tres carbonis de cada anell de benzè. A continuació es mostren les tres estructures ressonants per a un dels anells de benzè; en total n'hi ha 10.



13.7 Factors que influeixen en el comportament químic d'un compost

Els factors principals són el tipus d'enllaç existent en les molècules, l'estabilitat de les espècies intermèdies que es poden formar en el transcurs de les reaccions i l'impediment estèric que ofereixen algunes parts de la molècula i que en poden condicionar la reactivitat o, fins i tot, impedir-la.

13.7.1 Tipus d'enllaç

Els enllaços covalents poden ser:

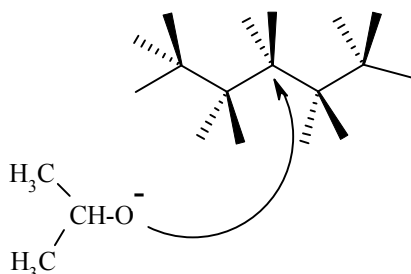
- 1) Apolars (C-C) o poc polars (C-H). Són els existents en les cadenes hidrocarbonades dels alcans. Són enllaços poc reactius, és a dir, són molt estables i no es trenquen fàcilment.
- 2) Polars (C-O, C-N, C-Cl, etc.). Són enllaços força reactius.
- 3) Amb un cert caràcter iònic. Són els existents en els compostos organometàl·lics. Són extremament reactius.

13.7.2 Estabilitat de les espècies intermèdies

L'estabilitat dels intermedis de reacció sol ser determinant perquè es doni una reacció. S'ha de considerar, però, que el factor termodinàmic no és suficient per garantir el transcurs d'una reacció; cal que aquesta es produeixi a una velocitat apreciable, és a dir, cal considerar també el factor cinètic.

13.7.3 Impediment estèric

És un efecte que és degut al volum propi dels àtoms. Se'l coneix amb el nom d'*impediment estèric* perquè la presència d'un grup voluminós en un lloc determinat de la geometria molecular pot dificultar i, fins i tot, impedir que una reacció tingui lloc.



Aquest efecte també pot afavorir determinades posicions en una molècula, reaccionar amb un reactiu determinat i condicionar l'estereoquímica del producte final.

13.8 Tipus de reaccions

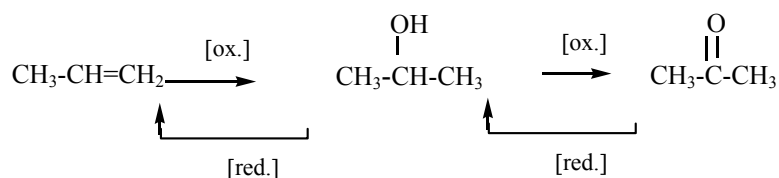
Es poden realitzar diverses classificacions segons els aspectes en consideració en estudiar una reacció.

13.8.1 Segons el trencament dels enllaços

Segons si el trencament dels enllaços covalents es produeix homolíticament o heterolíticament, les reaccions es classifiquen com a radicalàries o iòniques.

13.8.2 Segons el grau d'oxidació

Un compost està més oxidat que un altre quan té una relació C/O més elevada o bé una relació C/H més baixa. Disminuir el nombre d'hidrògens d'un compost o bé augmentar el nombre d'oxígens és oxidar-lo.

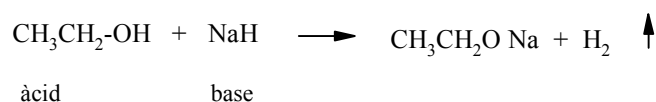


El procés invers consisteix a reduir un compost. Un compost està més reduït si conté un nombre més gran d'enllaços C-H, o bé un nombre més petit d'oxígens.

Un cas extrem d'oxidació és la *reacció de combustió*, en què un compost orgànic es combina amb oxigen (O₂), dóna CO₂, H₂O i allibera energia.

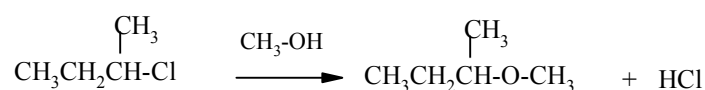
13.8.3 Segons les espècies reactives

- 1) *Àcid-base*: reaccions de transferència de protons. Amb referència als compostos bàsics, tenen un cert comportament àcid els alcohols i els fenols, els alquins i els compostos carbonílics que tenen hidrògens en el carboni- α .



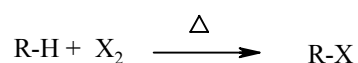
L'etanol és un àcid molt feble i per això cal utilitzar una base forta, per exemple l'hidrur de sodi.

- 2) *Hidròlisi / solvòlisi*: reaccions en què un compost reacciona amb el dissolvent i es produeix la ruptura de l'estructura del compost o del dissolvent (el sufix *-lisi* significa "ruptura"). Si el dissolvent és l'aigua, s'anomena hidròlisi. Si el dissolvent no és l'aigua, s'anomena solvòlisi.

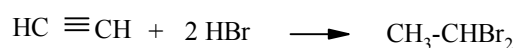
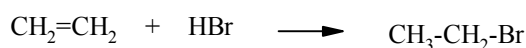


Els haloalcans terciaris, i en menor grau els secundaris, reaccionen amb dissolvents com els alcohols o bé l'aigua.

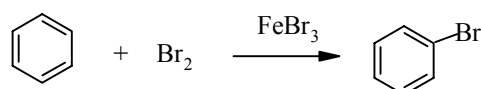
- 3) *Substitució*: reaccions en què l'hidrogen d'un hidrocarbur se substitueix per un altre element, generalment halogen. És típica dels alcans.



- 4) *Addició electròfila*: reaccions en què un reactiu s'uneix a un enllaç múltiple no polaritzat. És típica dels compostos insaturats (alquens, alquins).

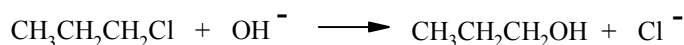


- 5) *Substitució electròfila aromàtica (SEA)*: reaccions en què es produeix la substitució d'un àtom o grup d'àtoms units a un anell aromàtic per un altre grup. Vegeu les reaccions del benzè.

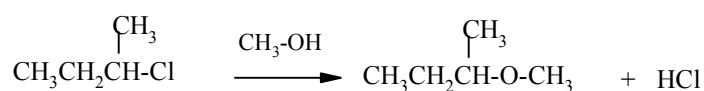


- 6) *Substitucions nucleòfiles (S_N1, S_N2)*: reaccions en què es produeix la substitució d'un àtom o grup d'àtoms de l'estructura molecular per un altre àtom o grup d'àtoms. És típica dels alcohols i halogenurs d'alquil.

S_N1

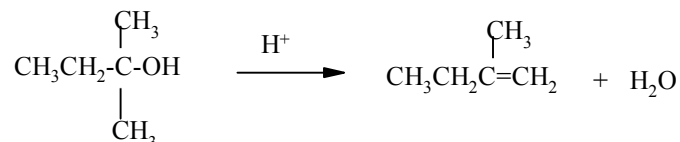


S_N2

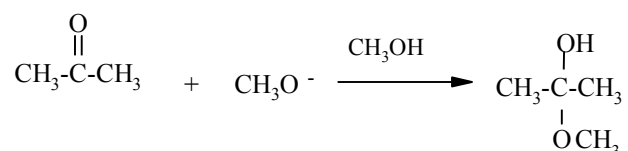


2 estereoisòmers (*R* / *S*)

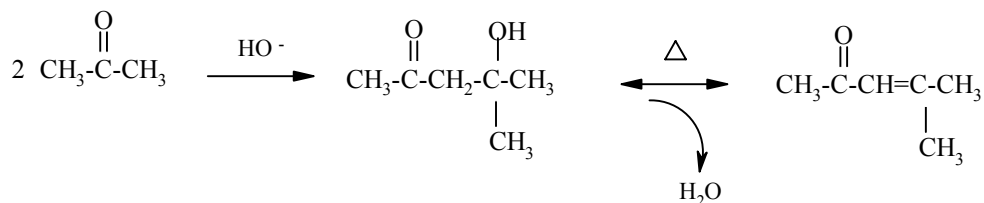
- 7) *Eliminació*: reaccions en què es produeix la pèrdua d'algun àtom o grup d'àtoms de l'estructura molecular amb formació d'un enllaç múltiple (haloalcans, alcohols, etc.).



- 8) *Addició nucleòfila*: reaccions en què un reactiu s'uneix a un enllaç múltiple polar. És típica dels compostos carbonílics (aldehids, cetones, àcids carboxílics i derivats).



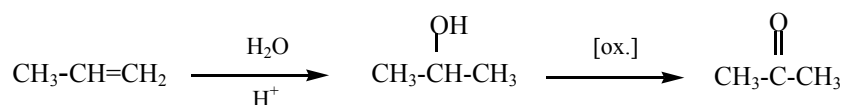
- 9) *Condensacions*: reaccions en què a partir de dos compostos orgànics, s'obté una estructura més gran, amb la pèrdua d'una molècula petita que sovint és aigua.



13.9 Síntesi orgànica

És defineix com a *síntesi orgànica* la preparació d'un compost orgànic en un laboratori o indústria per un procediment d'un o diversos passos, segons la complexitat del compost que es vol preparar i les primeres matèries disponibles al mercat.

L'acetona, per exemple, es pot obtenir comercialment a partir del propilè a través d'una síntesi que consta de dos passos, tal com es mostra a continuació:



Les condicions de reacció s'escriuen al damunt de les fletxes de reacció i poden ser merament orientatives, com en aquest cas, o bé més precises, indicant el dissolvent emprat, la temperatura a la qual té lloc la reacció, etc.

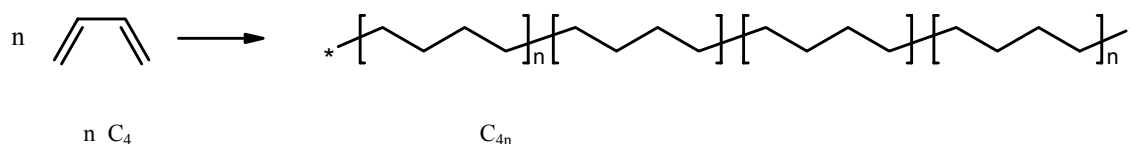
L'objectiu d'una síntesi es obtenir el producte d'una forma òptima, que en cada cas dependrà del cost total, del temps esmerçat, dels residus produïts i del grau de puresa desitjat, entre altres factors que cal considerar.

13.10 Plantejament d'una síntesi orgànica

En el plantejament d'una síntesi cal considerar, com a mínim, quatre aspectes interrelacionats, que s'exposen a continuació.

13.10.1 La construcció de l'esquelet de carboni

Cal tenir en compte com obtenir una determinada estructura de carbonis.



13.10.2 La conversió d'uns grups funcionals en uns altres

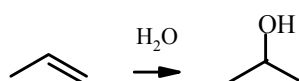
Valorar quin grup funcional es necessita introduir en l'esquelet hidrocarbonat per poder-ne obtenir un altre.



13.10.3 El control de la regioquímica (o regioselectivitat)

Cal tenir en compte en quina posició obtindrem un determinat grup funcional utilitzant una reacció i un reactiu determinats.

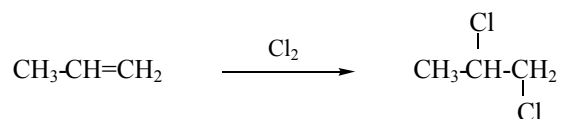
A l'exemple que es mostra a continuació, a partir de la reacció d'addició d'aigua a un doble enllaç s'obté selectivament el 2-butanol:



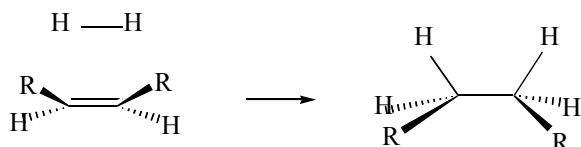
13.10.4 El control de l'estereoquímica

Cal tenir en compte el mecanisme a través del qual tenen lloc les reaccions ja que en molts casos són estereoselectives.

A la reacció següent els àtoms de clor entren per costats oposats de l'enllaç doble C=C. S'anomena *anti*.



En la reacció d'hidrogenació d'alquens l'hidrogen s'addiciona per la mateixa cara de l'enllaç doble C=C. S'anomena *syn*.



Aquest fet té una importància especial quan la reacció origina centres quirals (àtoms de carboni que tenen units quatre grups diferents) ja que això comporta la formació d'un isòmer concret. També és molt important tenir-ho en compte en sistemes cíclics.

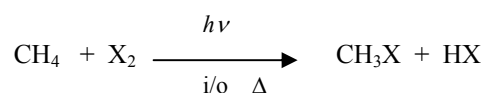
14 Reactivitat dels hidrocarburs alifàtics saturats: alcans

S'anomenen *parafines*, del llatí *parum*, que vol dir “poca”, i *affinis* que vol dir “afinitat”, a causa de la seva poca reactivitat. Estan formats per enllaços σ , forts: apolars (C-C) o lleugerament polars (C-H). Amb contacte amb l'oxigen de l'aire formen mescles combustibles que poden resultar fins i tot explosives (benzina, querosè, butà, propà, etc.).

14.1 Reacció de substitució. Halogenació d'alcans

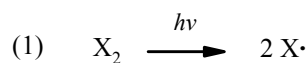
Els alcans no reaccionen amb molècules d'halògens (Cl_2 , Br_2 , I_2) en absència de llum. En presència de llum ultraviolada o a altes temperatures, la reacció d'halogenació és un procés exotèrmic (especialment amb el fluor). Són reaccions de tipus radicalari (tenen lloc a través d'intermedis que són radicals).

La reacció global de monohalogenació del metà és la següent:

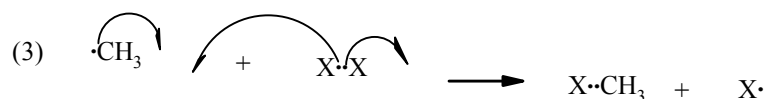
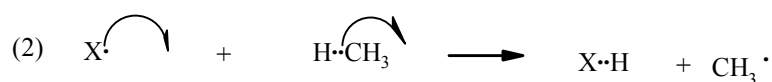


La reacció té lloc per mitjà d'un mecanisme que consta de tres etapes bàsiques:

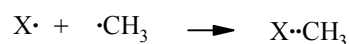
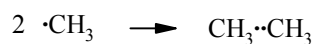
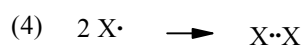
- 1) *Iniciació*: té lloc la formació dels primers radicals. L'iniciador és un compost que forma el radical fàcilment, ja sigui per acció de la llum ultraviolada ($h\nu$) i/o augmentant la temperatura (Δ).



- 2) *Propagació*: es forma el producte de la reacció i es manté el nombre de radicals.



3) *Acabament*: els radicals s'uneixen entre ells per formar diversos productes finals no radicalaris



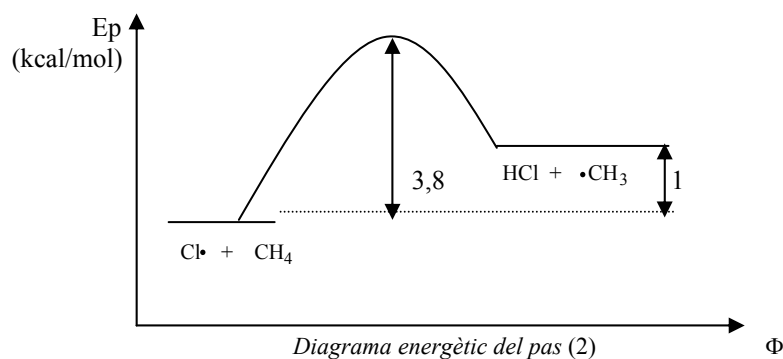
A la taula 14.1 es mostren les ΔH° d'aquestes etapes quan l'halogen és clor o brom.

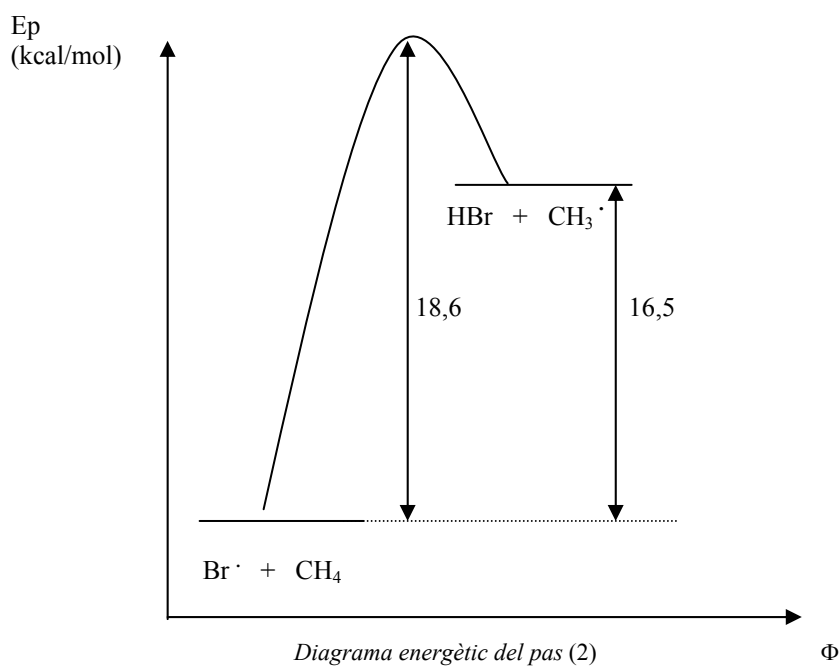
Taula 14.1 Variacions d'entalpia (ΔH° , kcal/mol) de les etapes d'halogenació del metà

Etapa	ΔH° (kcal/mol)	
	X = Cl	X = Br
Iniciació - reacció (1)	58,0	46,0
Propagació - reacció (2)	1,0	16,5
Propagació - reacció (3)	- 25,5	- 24,0
Acabament - reacció (4)	- 88,0	- 88,0
Reacció global	- 54,4	- 49,5

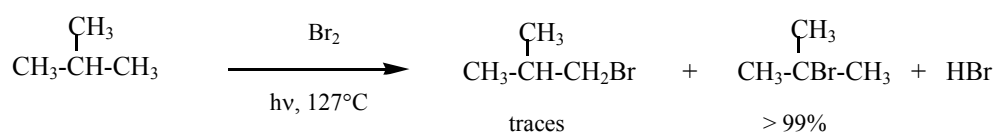
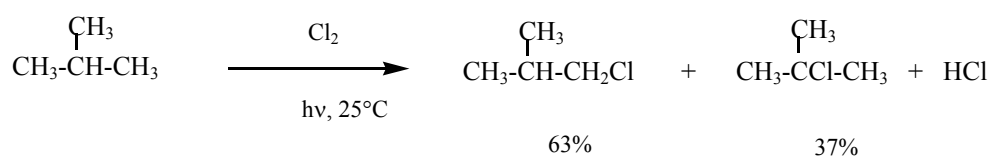
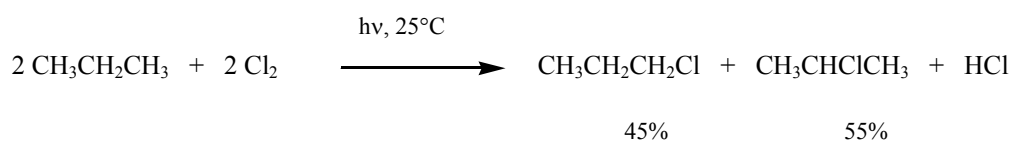
La bromació és més selectiva que la cloració. El pas (2) és decisiu i diferencia la bromació de la cloració. Aquest fet es manifesta en el percentatge de productes que es formen. En la cloració s'obtenen mesclades de compostos a diferència de la bromació, en què s'obtenen majoritàriament aquells productes que passen per intermedis més estables.

A continuació es mostren els diagrames d'energia potencial del pas (2) en l'halogenació del metà amb clor i brom, respectivament.



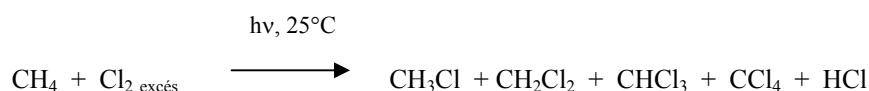


A continuació es mostren algunes reaccions de monohalogenació d'alcans (1 mol d'alcà: 1 mol d' X_2) amb el % de productes finals obtinguts. Es pot observar que la bromació és més selectiva i que, en alguns casos, s'obté majoritàriament un sol producte.



Les reaccions d'halogenació no són molt útils des del punt de vista sintètic ja que solen donar mescles de productes, de manera que després hi ha una feina posterior de purificació que pot ser molt costosa.

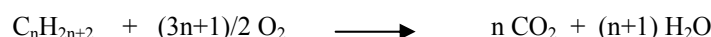
En molts casos, a més del producte esperat també s'obtenen altres productes polihalogenats, ja que sobre el producte monohalogenat format inicialment es poden produir successives reaccions d'halogenació. S'obté una gran diversitat de productes amb continguts diversos d'halogen.



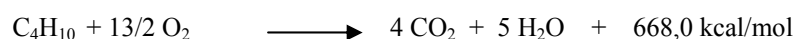
14.2 Reacció de combustió

És la reacció d'oxidació total dels alcans fins a convertir-los en diòxid de carboni i aigua. El seu interès és bàsicament com a font d'energia, ja que aquesta reacció és molt exotèrmica. Es fa servir en calefaccions (gas natural, butà), per cuinar i com a combustible per a motors d'automòbils, avions, etc. Els organismes vius també fan servir aquestes reaccions per obtenir energia.

La reacció general de combustió d'un alcà és:



A continuació es mostren les equacions de la reacció de combustió del metà i del butà:



Amb un iniciador, com per exemple una espurna, la reacció és espontània.

La reacció de combustió no té interès sintètic ja que descompon les estructures hidrocarbonades fins a diòxid de carboni.

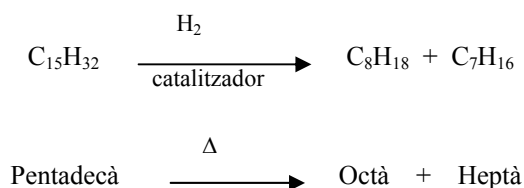
Malgrat la seva utilitat i que es tracti d'un procés realitzat pels organismes vius, el gran volum d'hidrocarburs que es crema en el planeta (especialment en els països industrialitzats) fa que augmenti la concentració de CO_2 a l'atmosfera. El CO_2 és un dels gasos que causa l'anomenat "efecte hivernacle", que reté una part de l'energia solar i fa que augmenti la temperatura global de l'atmosfera.

Un altre problema mediambiental associat a l'ús de la reacció de combustió d'hidrocarburs és que també es poden formar altres productes resultants d'una combustió incompleta (especialment monòxid de carboni, CO, hidrocarburs, restes de carboni, etc.) que poden contribuir, amb una forta radiació solar, que es formi l'*smog fotoquímic*.

14.3 Reacció de dissociació

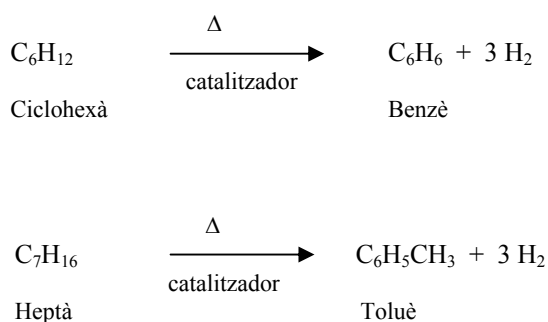
Consisteix en l'escalfament, en condicions anòxiques (sense oxigen), d'hidrocarburs de cadena llarga utilitzant hidrogen i un catalitzador per obtenir hidrocarburs de cadena més curta.

El seu interès no és sintètic, sinó comercial, per tal d'aprofitar les fraccions d'hidrocarburs amb punts d'ebullició més alts del petroli i obtenir hidrocarburs amb punts d'ebullició més baixos, de l'interval de la benzina.



14.4 Reacció de reformació

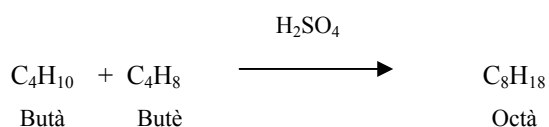
Transformació d'hidrocarburs saturats en hidrocarburs aromàtics. La reacció es realitza escalfant, sense oxigen i en presència d'un catalitzador.



14.5 Reacció d'alquilació

És el procés invers al de dissociació. Consisteix a convertir hidrocarburs de cadena curta en hidrocarburs de cadena més llarga.

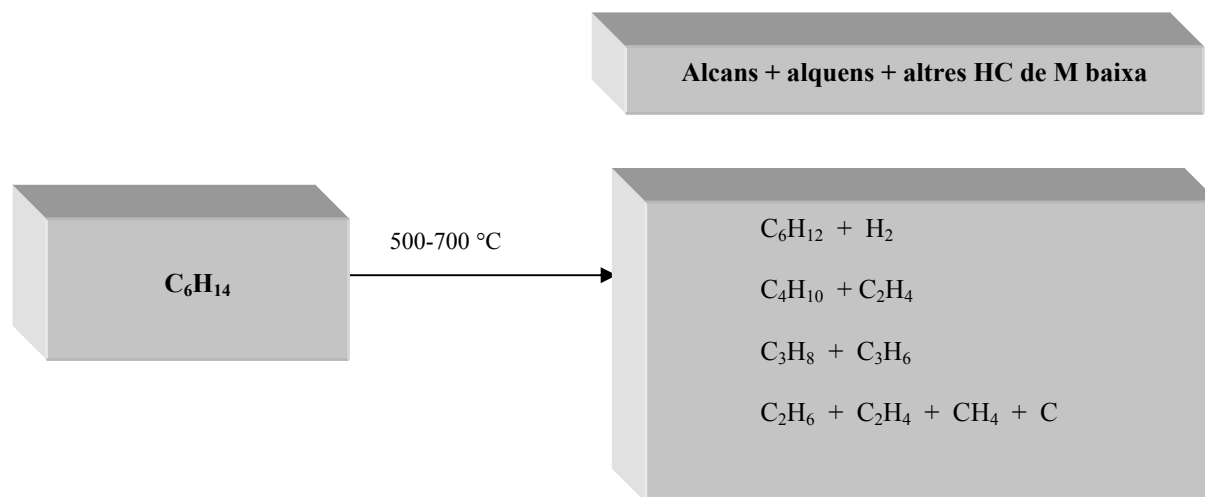
Per exemple, el butà i el butè es fan reaccionar per obtenir octà.



Tot i que permet obtenir selectivament alguns compostos orgànics d'interès sintètic, la seva aplicació principal és l'obtenció d'hidrocarburs de l'interval de les benzines (C₆-C₈).

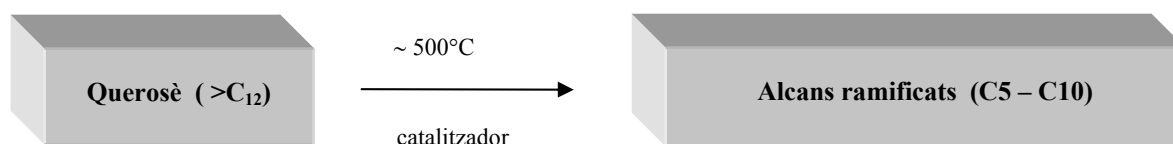
14.6 Cracking tèrmic (piròlisi)

Consisteix a trencar els hidrocarburs de cadena llarga per obtenir compostos orgànics de cadenes més curtes, de gran interès sintètic. Es realitza a temperatures altes, sense oxigen i en absència de catalitzadors.



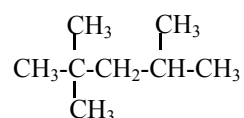
14.7 Cracking catalític

Consisteix a trencar els hidrocarburs de cadena llarga per obtenir compostos orgànics de cadenes més curtes i ramificades. Es realitza a temperatures altes, sense oxigen i en presència de catalitzadors. Se n'obtenen productes d'alt octanatge, idonis per ser utilitzats com a benzines.



Els productes que es fan servir com a referència per establir l'octanatge de les benzines són:

El 2,2,4-trimetilpentà (C_8), que té assignat un *octanatge* de 100.



L'n-heptà (C_7), que té assignat un octanatge de 0.



15 Reactivitat dels hidrocarburs alifàtics insaturats: alquens

La reactivitat dels hidrocarburs (HC) alifàtics insaturats li ve donada pels enllaços π , els quals són més febles que els σ . Com que es formen per contacte lateral, els electrons són accessibles, en no estar situats a l'espai interatòmic i, per tant, reaccionen fàcilment amb electròfils (espècies químiques deficientes en electrons).

Els HC alifàtics insaturats (alquens i alquins) tenen com a reacció característica l'*addició electròfila*. El nom és degut a què en la primera etapa de la reacció, s'addiciona un electròfil a l'enllaç múltiple. La reacció té lloc fins i tot amb electròfils molt febles.

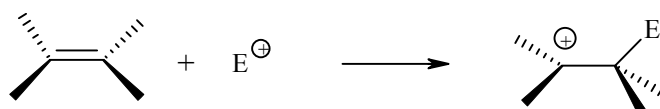
Els alquens addicionen ràpidament brom (Br_2), àcids hidràcids (HCl , HBr) i aigua (amb l'ajut d'un catalitzador), entre d'altres reactius. També s'oxiden molt fàcilment.

El comportament general dels HC alifàtics insaturats és com a nucleòfils.

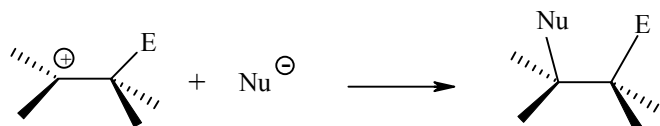
15.1 Mecanisme de la reacció d'addició electròfila a un enllaç doble

Es tracta d'un mecanisme de dues etapes.

A la primera etapa, té lloc l'atac de l'electròfil i s'obté un carbocatió com a intermedi de reacció.



A la segona etapa, el carbocatió intermedi format reacciona amb un nucleòfil.



Generalment el nucleòfil s'obté a la primera etapa com a subproducte de l'atac de l'electròfil.

Per poder preveure quin serà el producte final cal conèixer el mecanisme de la reacció, ja que en algunes addicions electròfiles els reactius s'addicionen regioselectivament (en posicions espacials concretes) i donen com a resultat productes estereoespecífics (un estereoisòmer determinat).

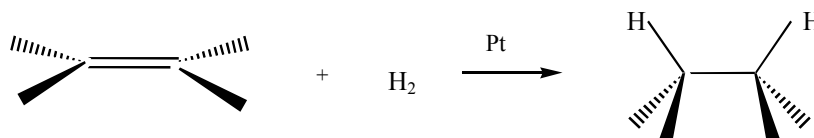
Aquest fet té una importància enorme, especialment en HC cíclics (cicloalquens), on s'obté l'isòmer cis o el trans depenent del reactiu utilitzat.

En HC insaturats de cadena oberta, aquest fet pot no tenir una repercussió especial quan s'addiciona un reactiu simètric a un HC insaturat simètric, perquè és possible la lliure rotació dels enllaços de tipus σ (els conformers es poden interconvertir) de l'alcà o del derivat de HC que s'hagi format, però en HC insaturats no simètrics es pot formar més d'un estereoisòmer.

15.2 Reaccions d'addició electròfila a alquens aïllats

15.2.1 Hidrogenació

És l'addició d'un mol d'hidrogen (H_2) a un enllaç doble $C=C$, en presència d'un catalitzador metàl·lic (Pt, Pd o Ni).



L'addició té lloc en *syn*, és a dir, els dos àtoms d'hidrogen s'uneixen a l'enllaç doble per la mateixa cara. Com que l'alquè és pla, l'entrada de l' H_2 és possible per qualsevol de les dues cares. El fet d'entrar en *syn* es deu a la presència del catalitzador.

L'alquè, per addició d'hidrogen, es transforma en l'alcà corresponent.

Per exemple, el 2-pentè es transforma en un únic producte, el pentà, per addició d'hidrogen. Tant si l'addició d'hidrogen es fa per una cara com si es fa per l'altra, el producte format és el mateix.



A la figura 15.2 es mostra com té lloc el mecanisme d'aquesta reacció. La superfície del catalitzador afavoreix l'aproximació d'ambdós reactius. Es produeixen interaccions entre els orbitals *d* desocupats del metall (catalitzador), els orbitals *p* ocupats de l'alquè (enllaç π) i els orbitals *1s* de l'hidrogen. El catalitzador augmenta la probabilitat que es trobin els reactius.

A continuació es mostra el perfil energètic de la reacció d'hidrogenació, en què es pot observar com la presència del catalitzador rebaixa l'energia d'activació:

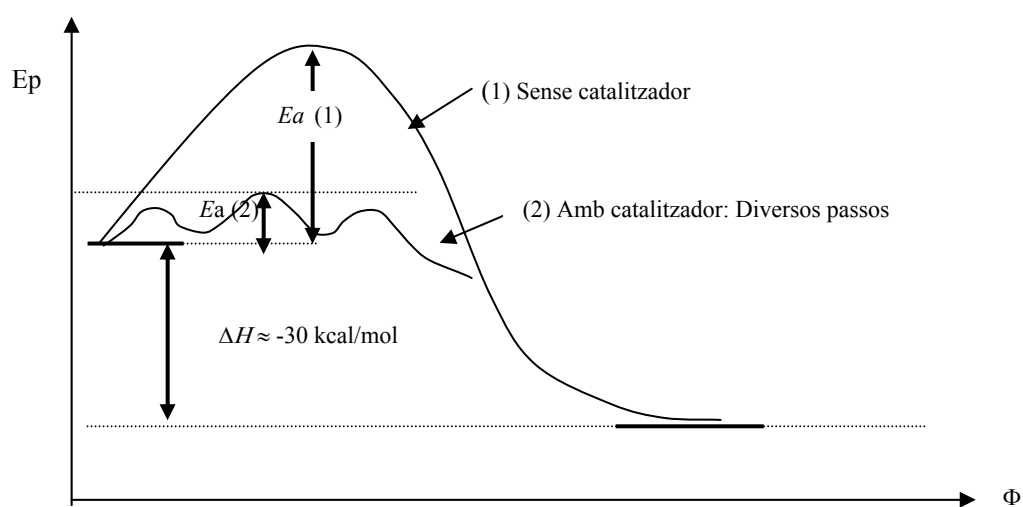


Fig. 15.1 Diagrama energètic de la reacció d'hidrogenació

Mecanisme d'hidrogenació:

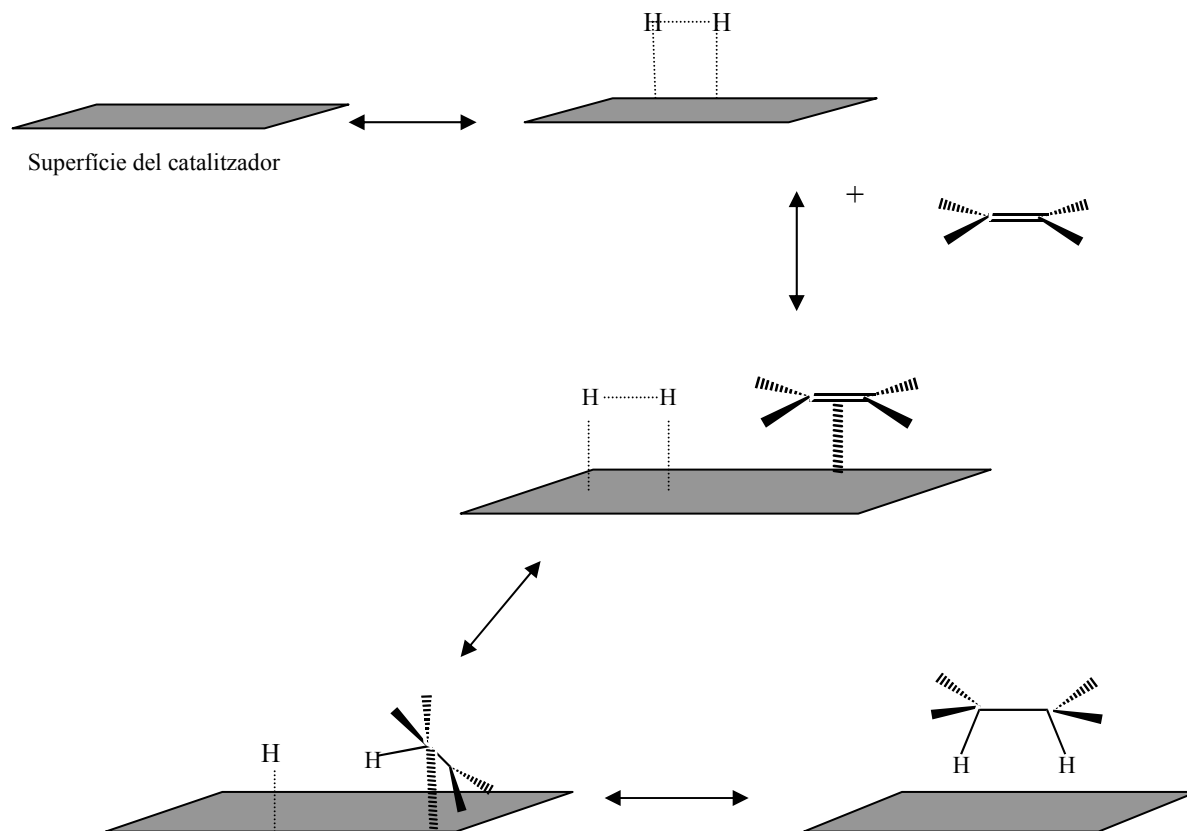


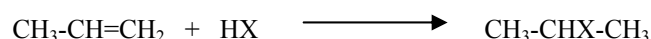
Fig. 15.2 Mecanisme de la reacció d'hidrogenació catalítica d'alquens

15.2.2 Hidrohalogenació

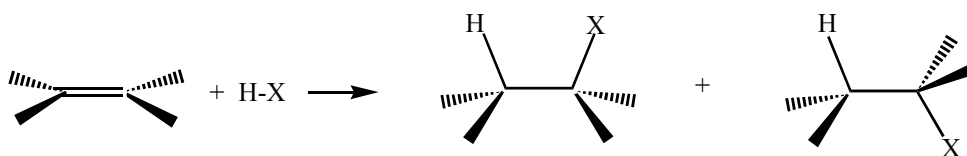
Consisteix en l'addició d'un àcid hidràcid (HCl, HBr) a l'enllaç doble C=C.

L'addició es fa seguint la *regla de Markovnikov*: la part positiva del reactiu s'uneix al carboni de l'enllaç doble que està menys substituït. Dit d'una altra manera, la part positiva s'uneix al carboni que té més hidrògens i així es forma un carbocatió més substituït i, per tant, més estable.

La reacció global és

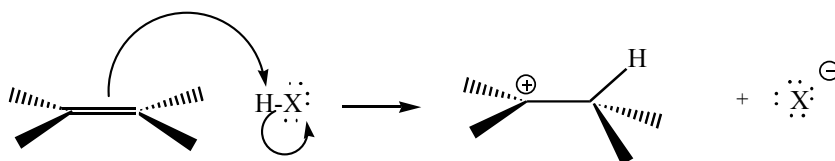


La part positiva del reactiu (l'H) s'uneix al carboni terminal, que és el menys substituït, i l'halogen (X) s'uneix al carboni intern, que és el més substituït. L'estequiometria de la reacció és 1:1 (1 mol d'alquè: 1 mol d'hidròcid).

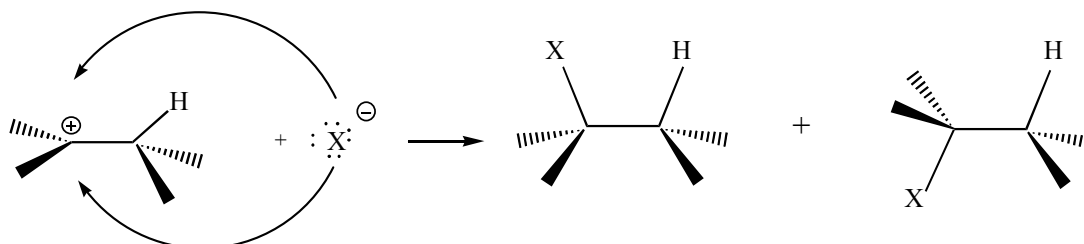


L'hidrogen i l'halogen poden entrar per la mateixa cara o per cares oposades, fet que és degut al mecanisme per mitjà del qual té lloc la reacció.

El mecanisme consta de dues etapes. La primera etapa, que és l'addició de l'electròfil, constitueix el pas lent de la reacció ja que és endotèrmica. Té lloc l'atac a l'àtom amb deficiència electrònica i es forma el carbocatió més estable.



La segona etapa és un procés ràpid i exotèrmic. Com que el carbocatió resultant del pas 1 és pla, l'atac de l'halur es pot donar pels dos costats, per sobre o per sota del pla del carbocatió.



Es pot observar que l'hidrogen i l'halogen poden entrar per la mateixa cara o per cares oposades.

Aquest fet és important en cas de generar-se centres quirals, ja que s'obtidria una mescla dels isòmers possibles.

A la figura 15.3 es mostra el diagrama energètic de la reacció d'hibromació de l'etè, en què es poden observar les energies relatives corresponents a les dues etapes de la reacció.

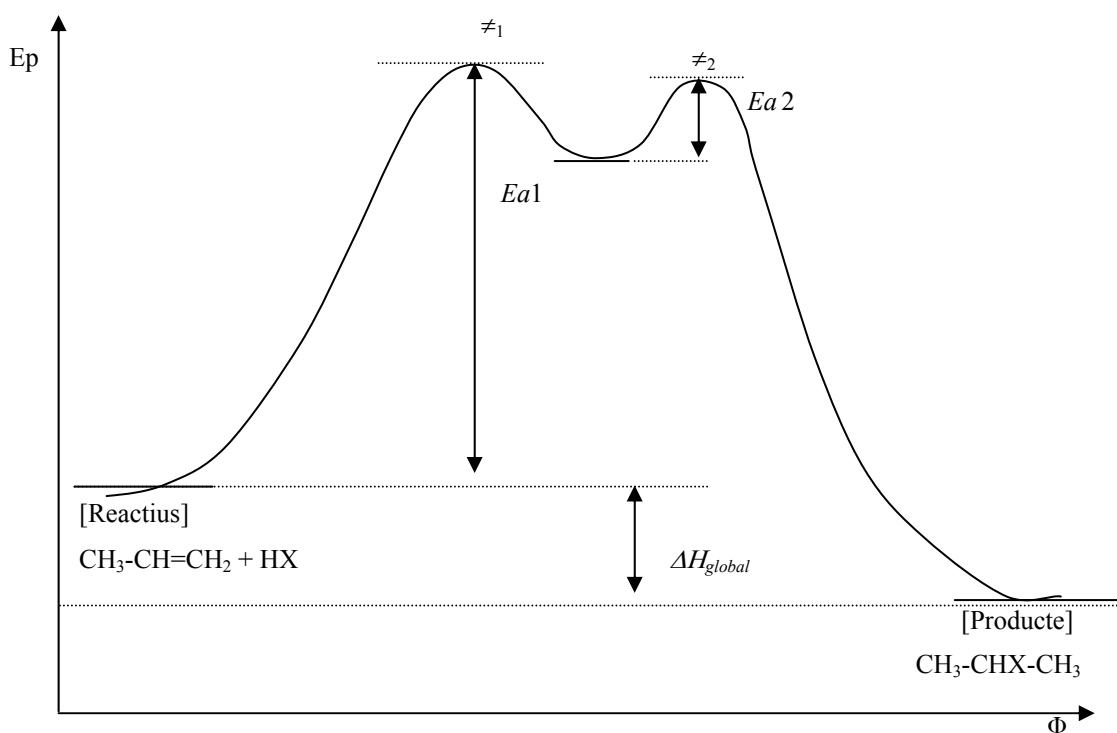
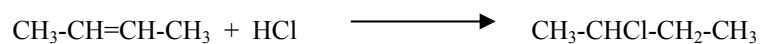
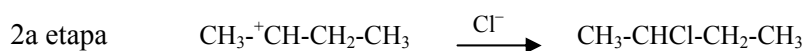
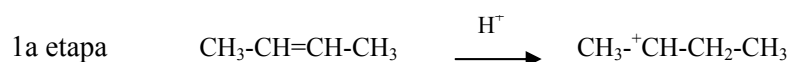


Fig. 15.3 Diagrama energètic de la reacció d'addició de HBr a l'etè

A continuació, es mostren les estructures semidesenvolupades de l'intermedi de reacció i del producte final de la reacció del 2-butè amb HCl,

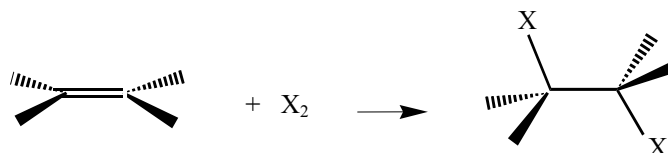


Mecanisme:

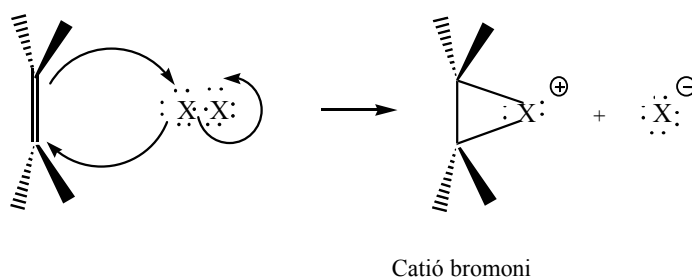


15.2.3 Halogenació

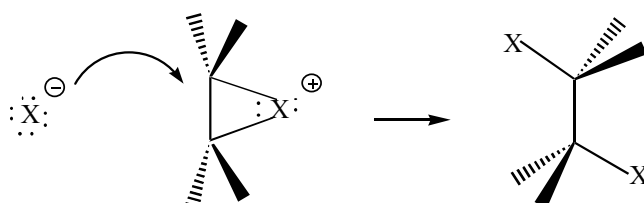
Consisteix en l'addició d'halogen en *anti*, de forma que un àtom d'halogen s'addiciona per una cara de l'enllaç doble i l'altre àtom d'halogen ho fa per la cara oposada. És una reacció *estereoespecífica*.



El mecanisme consta de dues etapes. La primera etapa, que és l'addició de l'electròfil (en aquest cas molt feble), és sempre el pas lent i endotèrmic. Es forma un catió amb la càrrega positiva sobre l'àtom de brom anomenat *ió bromoni*. Aquest intermediari format és cíclic.

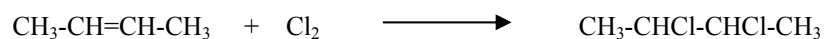


En el segon pas com que la cara en què s'ha format l'ió bromoni no és accessible, l'atac del bromur es dona per la cara contrària a la que conté l'ió bromoni cíclic.



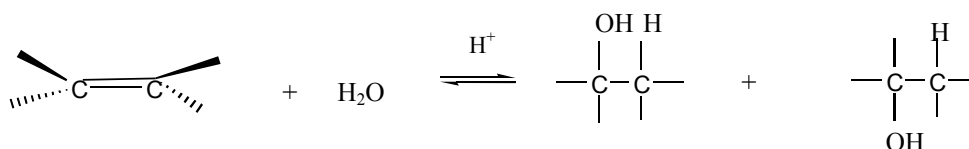
En alguns cíclics, la reacció origina un isòmer determinat; és regiosselectiva.

A continuació, es mostra la reacció del 2-butè amb clor:



15.2.4 Hidratació

Consisteix en l'addició d'aigua a un enllaç doble. La reacció es realitza amb l'ajut d'un catalitzador, normalment un àcid fort, per tal que sigui més ràpida. L'addició té lloc seguint la regla de Markovnikov, de forma que el protó s'addiciona al carboni que té més hidrògens (menys substituït) i l'hidròxid al carboni més substituït.

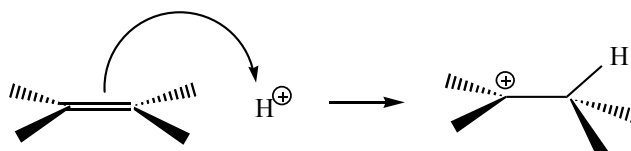


El mecanisme de reacció és semblant al de la hidrohalogenació i com que es forma una carbocatió intermedi pla, el grup hidròxid pot entrar per la mateixa cara que el protó, o bé per la cara oposada.

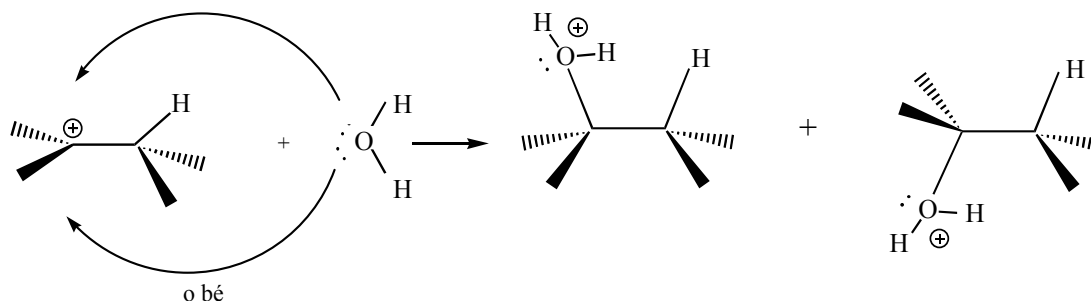
De fet, el protó no existeix com a tal en solució aquosa ja que es troba en forma d'ió hidroni (o altres formes encara més solvatades) i, per tant, també es podria dibuixar l'atac a l'ió hidroni, però per simplificar es representa com a H^+ .



1r pas: lent



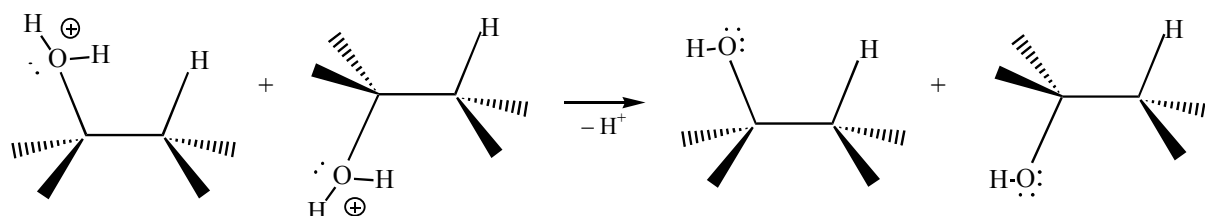
2n pas: ràpid



El nucleòfil que reacciona amb el carbocatió intermedi és la molècula d'aigua.

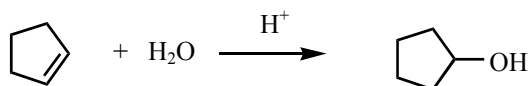
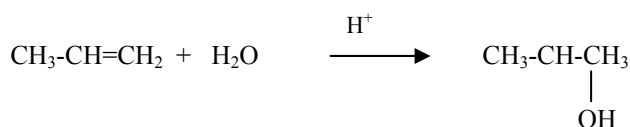
Com en la hidrohalegenació, el carbocatió intermedi format en el primer pas és pla i, en reaccionar amb el nucleòfil, ho pot fer per qualsevol de les dues cares del carbocatió. Cal tenir això present sobretot en compostos cíclics asimètrics.

3r pas: ràpid



L'intermedi protonat que es forma no és estable i perd un protó, que dona el producte final i regenera el catalitzador.

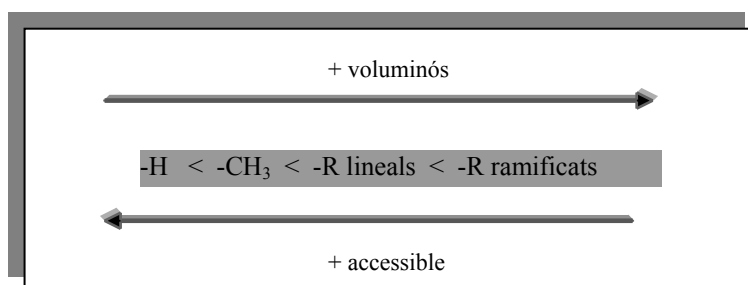
A continuació es mostren alguns exemples d'aquesta reacció:



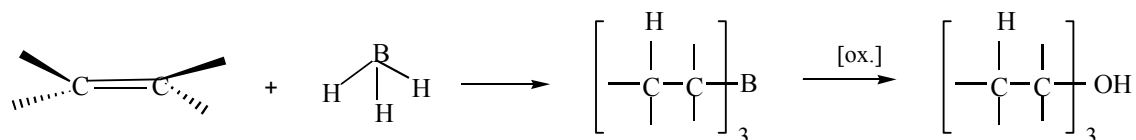
15.2.5 Hidroboració

La hidroboració és una via indirecta d'addició d'aigua en *anti-Markovnikov* i s'aconsegueix utilitzant un compost de bor com a catalitzador, de forma que al final del procés l'hidrogen s'uneix al carboni que té menys hidrògens i l'hidròxid en el carboni menys substituït (el carboni terminal o el més accessible).

Un carboni d'un enllaç doble és més accessible si els grups que té units són poc voluminosos. A continuació es mostra l'ordre ascendent del volum de diferents àtoms o bé agrupacions d'àtoms i, en sentit contrari, l'ordre d'accessibilitat

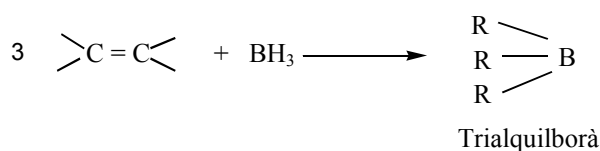


La reacció global és la següent:



Té lloc a través de dues reaccions. En la primera reacció el borà ((BH₃)₂), en reaccionar amb l'alquè, es transforma en un trialquilborà (BR₃), és a dir, se substitueixen tots els hidrògens del borà pel grup alquil corresponent a l'alquè.

El procés esquemàtic de formació del trialquilborà consta de tres passos, que són la formació del monoalquilborà, del dialquilborà i del trialquilborà, respectivament.



Es tracta d'un procés concertat on l'hidrogen i el bor s'addicionen alhora i per la mateixa cara, per mitjà d'un moviment de quatre electrons repartits en quatre centres, tal com es pot veure a la figura 15.4. Té lloc una addició en *syn* del borà sobre l'enllaç doble.

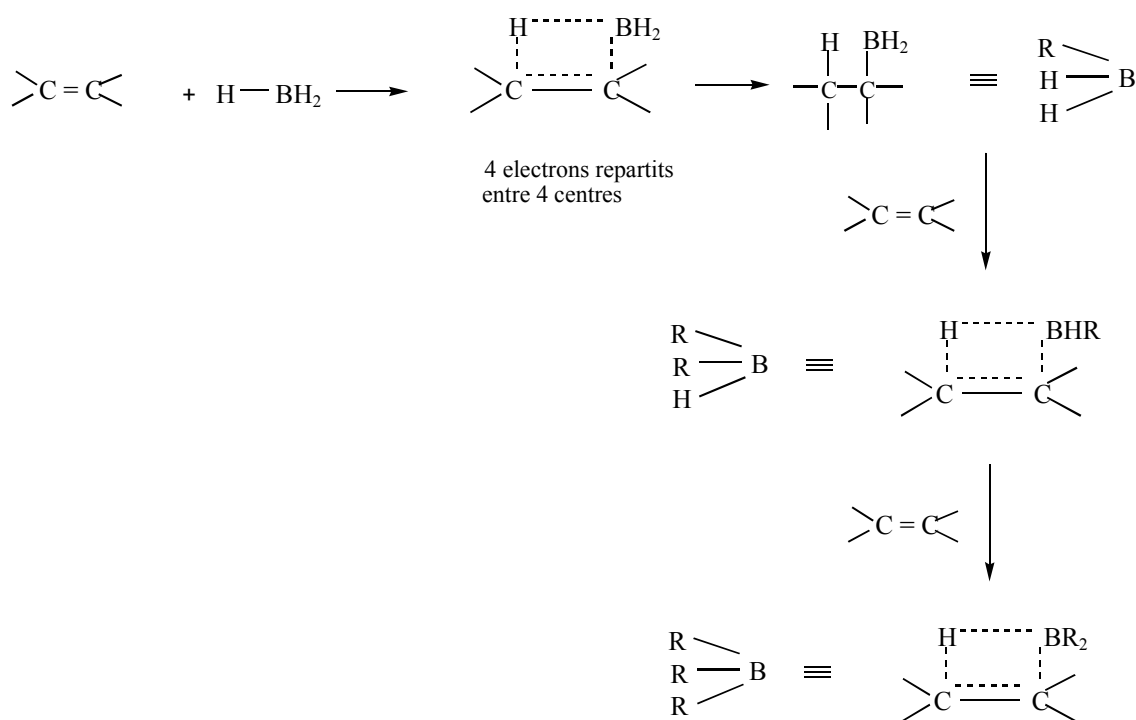
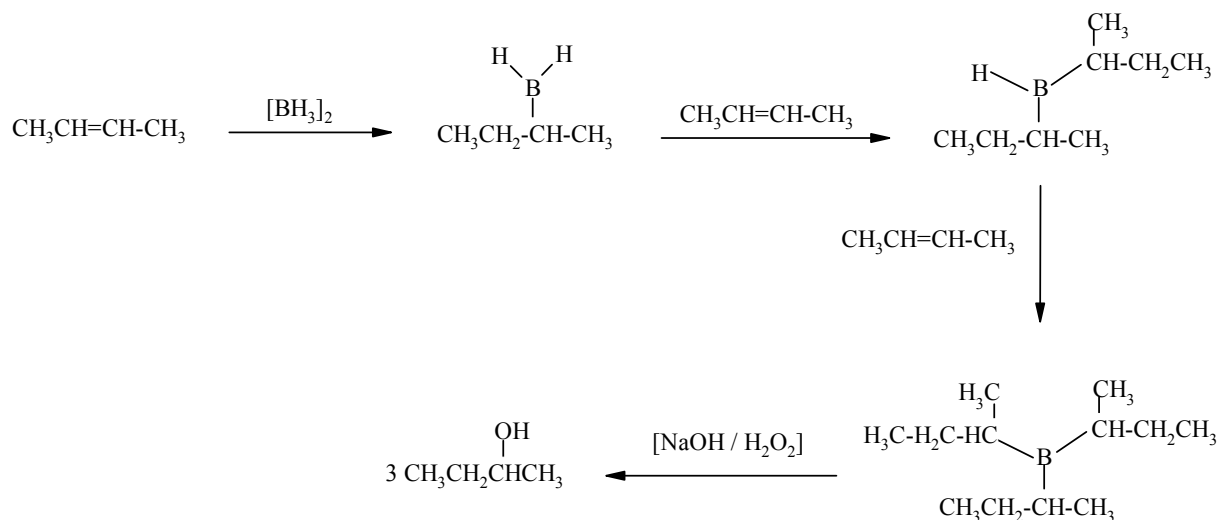


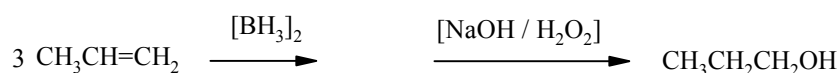
Fig. 15.4 Formació del trialquilborà a partir d'un alquè i hidrur de bor

En la segona reacció té lloc una oxidació del producte format, emprant peròxid d'hidrogen (H_2O_2) en medi bàsic (NaOH) i tetrahidrofurà (THF) com a dissolvent (polar pròtic). L'enllaç C-B es transforma en un enllaç C-O.

A continuació, es mostra la reacció d'hidroboració del 2-metil-2-butè, que condueix a un únic producte ja que es tracta d'un alquè simètric i, en conseqüència, els carbonis de l'enllaç doble estan igualment accessibles i el grup hidroxil pot entrar en qualsevol dels dos carbonis (units per l'enllaç doble).



La hidroboració del propè condueix selectivament a l'addició anti-Markovnikov, ja que el carboni més extern és més accessible.



15.2.6 Addicions radicalàries

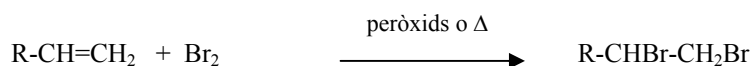
Una de les característiques principals és que en les reaccions radicalàries no es controla l'estereoquímica dels productes o intermedis de la reacció.

1) Halogenació

Com que el reactiu és simètric, no té sentit dir si la reacció és Markovnikov o no, ja que s'addiciona un àtom de brom a cada carboni de l'enllaç doble.

És necessària un iniciador de radicals. Normalment es fan servir peròxids. Amb un augment de temperatura també s'afavoreix que es formin radicals, especialment els menys estables.

Els àtoms de brom poden entrar per la mateixa cara, o bé, per la cara oposada, ja que el radical intermedi és pla. Aquesta és la diferència principal amb l'addició Markovnikov d'halògens (via iònica) que es produeix en *anti*; per tant, l'estereoquímica dels productes finals en un cas i l'altre serà diferent. La reacció global és la següent:

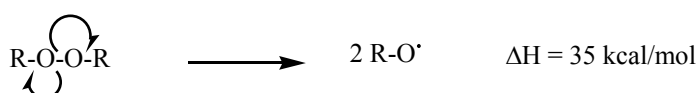


2) Hidrohalogenació anti-Markovnikov

El brom s'addiciona al carboni menys substituït, al contrari del que succeïa en la via iònica. Això és així perquè es forma el radical més estable, que és el més intern. El mecanisme té lloc a través d'un procés de tres etapes, típic de les reaccions radicalàries.

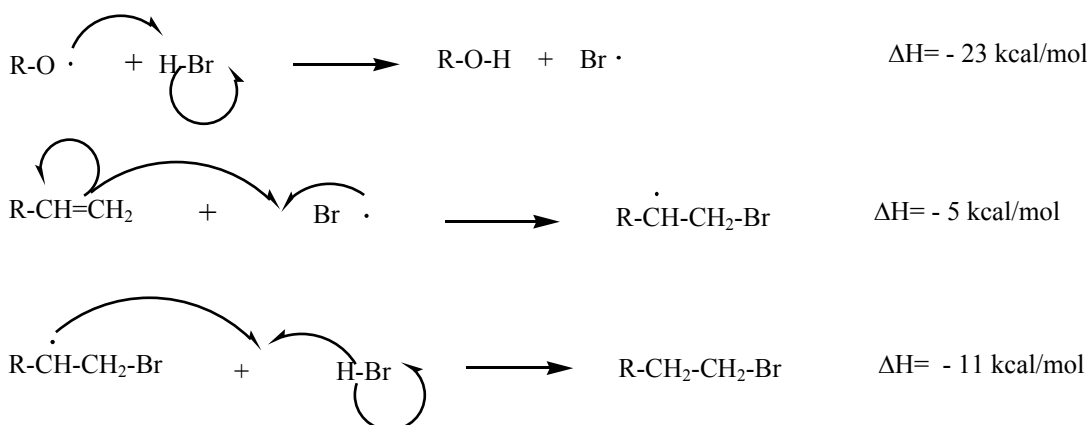
1a etapa: Iniciació

L'iniciador de radicals origina els primers radicals, normalment amb l'ajut de llum ultraviolada o escalfor.



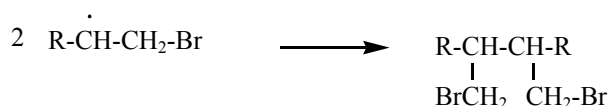
2a etapa: Propagació

Els radicals formats en la primera etapa indueixen la formació de nous radicals. En aquesta etapa es forma el producte de la reacció.



3a etapa: Terminació

En aquesta etapa es troben diversos radicals formats en les etapes anteriors. Aquests radicals s'uneixen i formen diversos subproductes. Segons la naturalesa del reactiu es poden formar mesclades de productes relativament complexes. A continuació es mostra un dels subproductes que es pot formar per reacció d'un dels radicals formats en l'etapa de propagació:

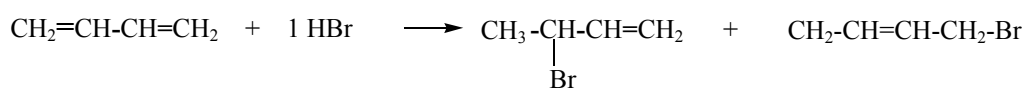


15.3 Reaccions dels alquens conjugats

15.3.1 Reaccions d'addició electròfila

Els alquens conjugats tenen un comportament diferenciat al dels alquens aïllats perquè formen intermedis de reacció estabilitzats per ressonància i poden deslocalitzar la càrrega positiva del carbocatió intermedi format entre diferents posicions. Es poden formar diversos productes finals, és a dir, no s'obté un únic producte final sinó una mescla de productes.

En l'addició electròfila d'halogen (X_2) o halur d'hidrogen (HX) a l'1,3-butadiè es formen els productes d'addició (1,2) i (1,4), tal com es mostra a continuació:



S'observa una variació dels percentatges de productes obtinguts depenent de la temperatura a la qual s'efectua la reacció. A -80°C s'obté un 80% del producte corresponent a l'addició (1,2), mentre que a 40°C se n'obté únicament un 20%. L'augment de temperatura afavoreix la formació del carbocatió intermedi menys estable, que és el corresponent a l'addició (1,4).

A la figura 15.5 es pot veure el diagrama energètic corresponent a la segona etapa de la hidrogenobromació de l'1,3-butadiè. Si es treballa a temperatures baixes predomina el producte (1,2), que és el menys estable, i el control és termodinàmic, però a temperatures altes s'obté majoritàriament el producte (1,4), el més estable, i el control és cinètic.

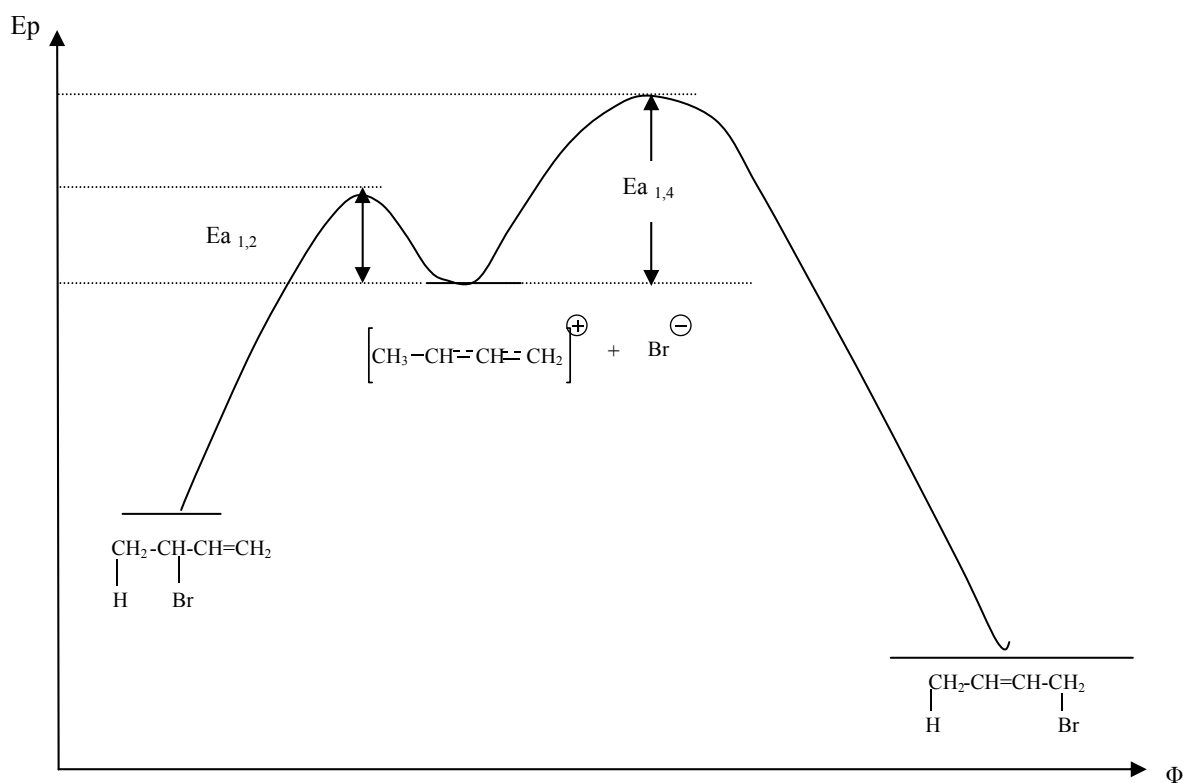
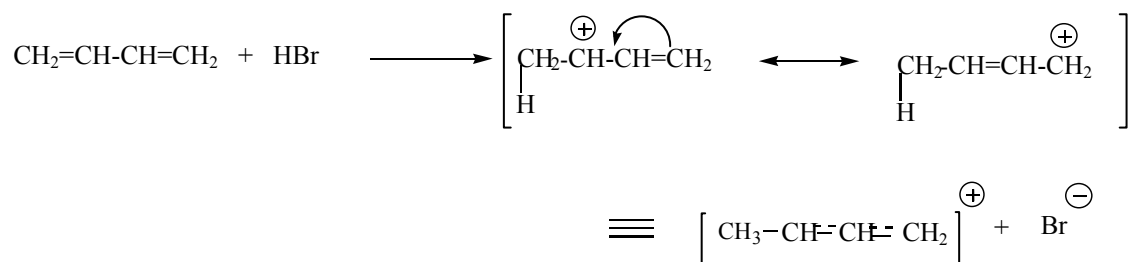


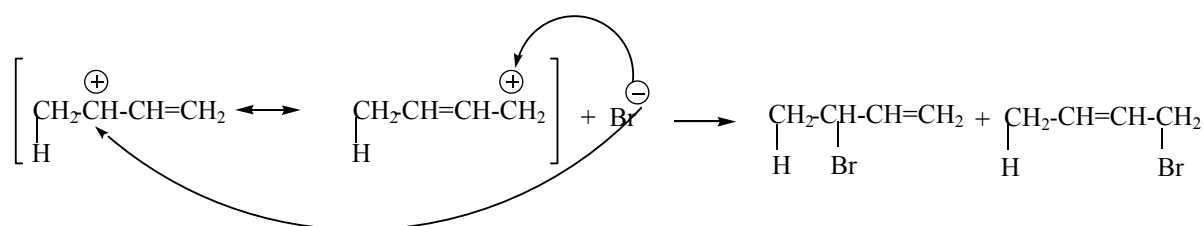
Fig. 15.5 Diagrama energètic de la segona etapa de la hidrogenobromació de l'1,3-butadiè

El mecanisme és l'habitual en les reaccions d'addició electròfiles ja vistes; l'única diferència és que l'intermedi que es forma quan els enllaços dobles estan conjugats està estabilitzat per ressonància:

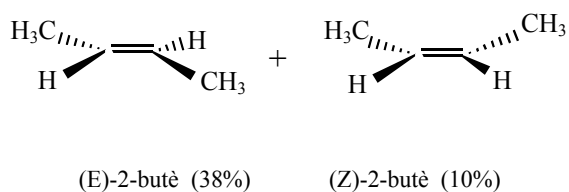
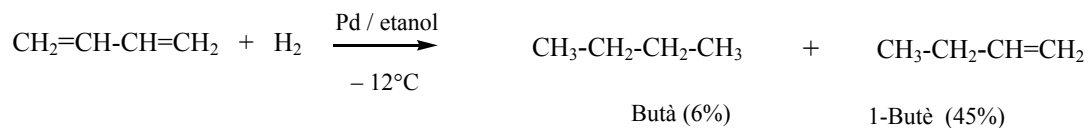
1a etapa:



2a etapa:



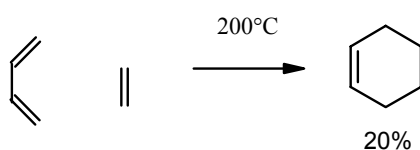
En la reacció d'hidrogenació del 1,3-butadiè es veu que el producte majoritari és el monohidrogenat que resulta de l'addició (1,2) quan es fa a baixa temperatura (control termodinàmic). També s'observa que, entre els productes que resulten de l'addició (1,4), predomina l'estereoisòmer *trans*, que és el més estable d'entre els dos isòmers (*cis*; *trans*).



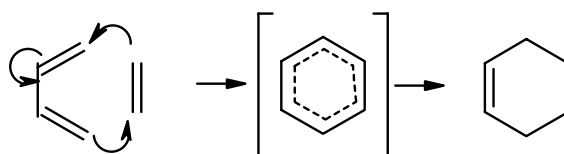
15.3.2 Reacció de Diels-Alder: cicloaddicions

S'anomena així en honor al premi Nobel que l'any 1950 es va otorgar a Otto Diels i Kurt Alder pel descobriment d'una reacció d'obtenció d'alquens cíclics amb uns rendiments excel·lents segons els reactius escollits.

En la reacció Diels-Alder reacciona un diè amb un compost que tingui un enllaç múltiple (per exemple, un alquè), que s'anomena *dienòfil*. S'obté un ciclohexè o un derivat d'aquest. Són reaccions que tenen lloc a través de processos concertats de $(4n+2)$ electrons π .



A continuació es mostra el moviment concertat de sis electrons π . Les línies discontinúes representen els enllaços π que es trenquen i els que es formen en l'estat de transició.



Tal com es pot veure a la figura 15.6, la reacció és *syn* respecte del diè i del dienòfil.

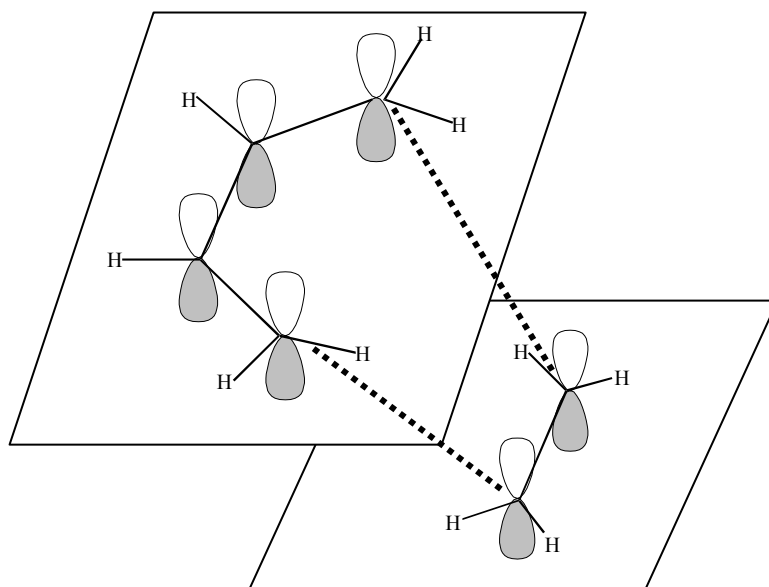
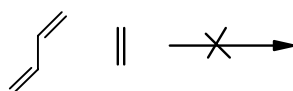


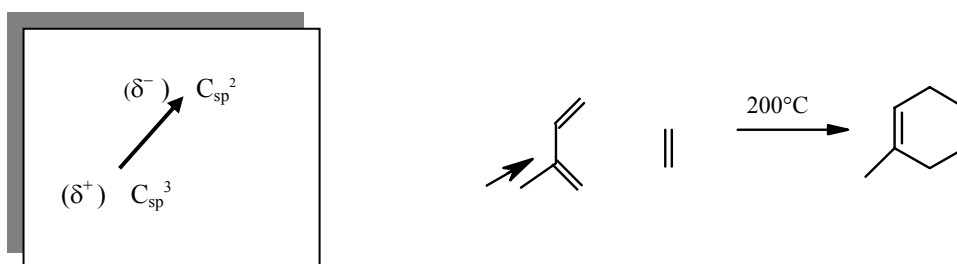
Fig. 15.6 Estat de transició de la reacció de Diels-Alder entre un diè i un dienòfil

Els diens *trans* no reaccionen significativament. A la figura 15.5 es pot observar que el diè es troba en *cis*, és a dir, els enllaços dobles estan dirigits cap a la mateixa direcció de l'espai. Si s'observa el moviment dels sis electrons π es pot preveure que els carbonis terminals del diè s'han de poder apropar als dos carbonis de l'alquè (dienòfil) per a què tingui lloc la reacció, i això en un diè *trans* no pot tenir lloc.



La reacció de Diels-Alder s'afavoreix si:

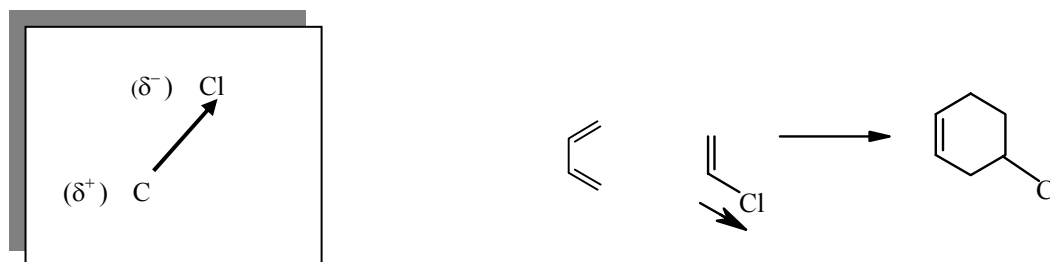
1) Hi ha grups electrodonadors sobre el diè. Com que el diè cedeix els seus electrons π al dienòfil, els grups electrodonadors augmenten la capacitat de reaccionar.



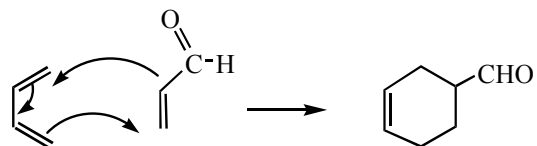
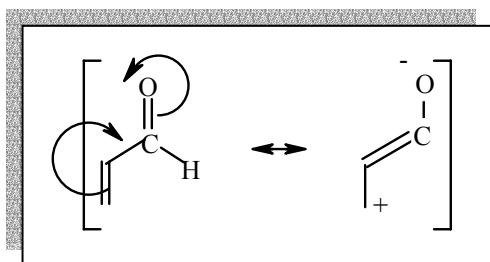
Com que el carboni amb hibridació sp^2 és més electronegatiu que el carboni sp^3 , el metil és un grup electrodonador. El metil crea una densitat electrònica (δ^-) sobre el carboni del diè al qual està unit.

2) Hi ha grups electroatraients sobre el dienòfil. Com que el dienòfil accepta els electrons π del diè, els grups electroatraients sobre el dienòfil augmenten la capacitat acceptora d'aquest.

La presència d'un àtom d'halogen disminueix la densitat electrònica de l'alquè i crea una deficiència electrònica sobre el carboni al qual està unit.



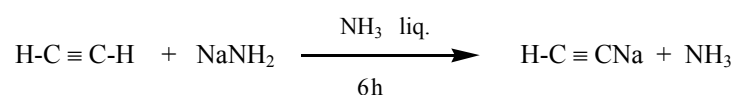
Un grup aldehid (-CHO) disminueix la densitat electrònica de l'alquè. Per ressonància, es crea una càrrega positiva sobre un dels carbonis de l'alquè.



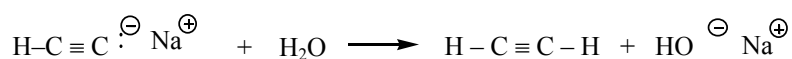
16 Reactivitat dels hidrocarburs alifàtics insaturats: alquins

16.1 Formació d'alquinurs

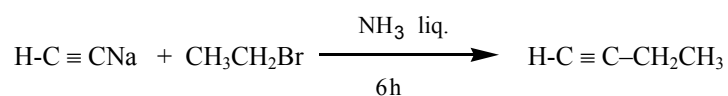
Els hidrògens units directament a un enllaç triple són relativament àcids (K_a acetilè $\sim 10^{-25}$). Amb una base forta (amidur de sodi, reactiu de Grignard) es poden formar els alquinurs corresponents.



Els alquinurs poden reaccionar com a bases (K_a acetilur de sodi $\sim 10^{-33}$). Si fem reaccionar un alquinur amb aigua, aquesta es comportarà com un àcid.

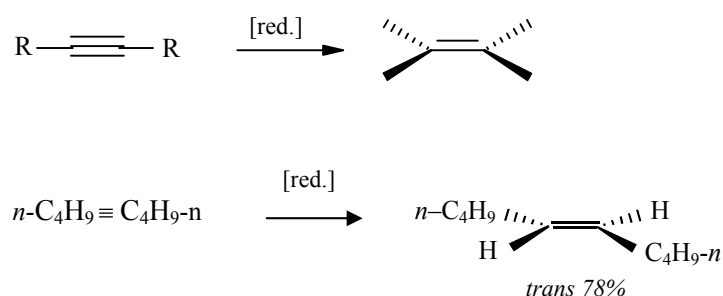


Els alquinurs actuen com a nucleòfils en reaccions de substitució nucleòfila (S_N1 , S_N2). A continuació es mostra la reacció de l'acetilur de sodi amb el bromur d'etil, en què l'alquinur actua com a nucleòfil:

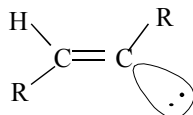


16.2 Reducció metàl·lica d'alquins. Obtenció de l'alquè *trans*

És possible l'obtenció d'alquens *trans* per addició dels dos àtoms d'una molècula d'hidrogen (H_2) a un enllaç triple, per contraposició a l'addició catalítica en *syn* (apartat 15.2.1)



La reducció es pot efectuar amb sodi o liti metàl·lics amb amoníac líquid com a dissolvent (o bé una mina primària o secundària). Els hidrògens s'addicionen majoritàriament en *trans* ja que es forma un carbanió vinílic *trans* que és el més estable:



El mecanisme de la reacció consta de quatre etapes:

- 1) El metall (Li, Na) dóna un electró a l'alquí per formar un anió radical.
- 2) L'anió radical agafa un protó del dissolvent (amoníac o una amina primària o secundària) per formar un radical vinílic.
- 3) El radical vinílic accepta un altre electró d'un segon àtom metàl·lic (Li, Na) per formar un anió vinílic.
- 4) L'anió vinílic agafa un altre protó del dissolvent per formar el producte final, l'alquè *trans*.

A la figura 16.1 es mostra el mecanisme de formació d'un alquè *trans* per reducció metàl·lica d'un alquí.

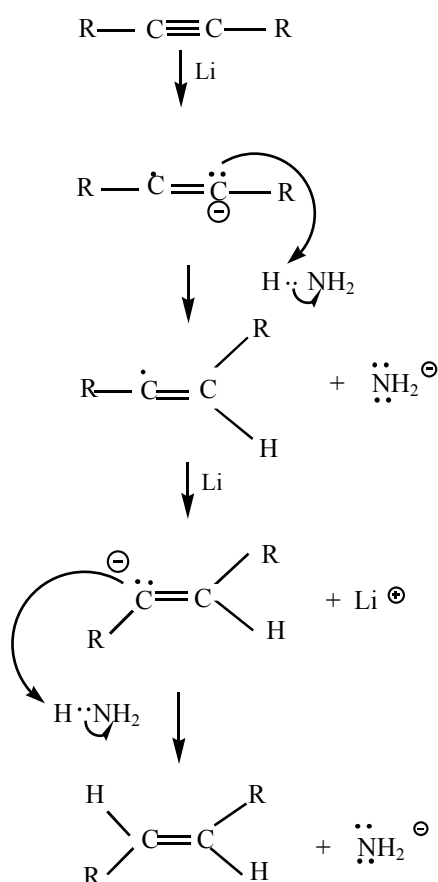
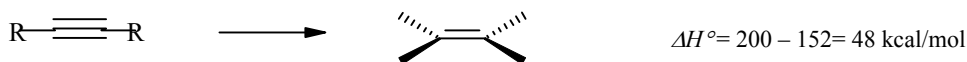
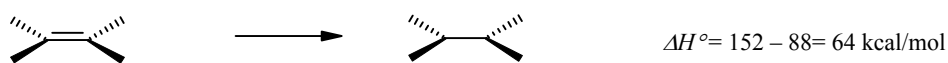
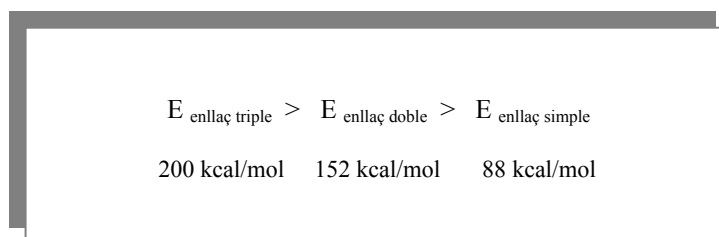


Fig. 16.1 Mecanisme de la reducció d'un alquí amb liti i amoníac per produir un alquè *trans*

16.3 Addicions a l'enllaç triple (C≡C)

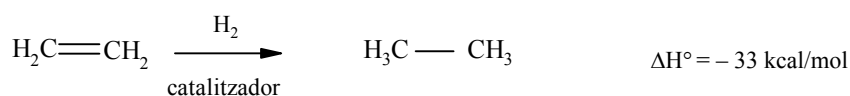
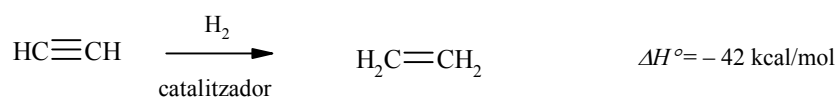
Els alquins addicionen fàcilment H₂, HX, H₂O, X₂, a semblança dels alquens, i també té lloc la hidratació amb hidrur de bor anti-Markovnikov.

Si es tenen en compte les energies d'enllaç d'un enllaç simple, doble i triple, es veu que els enllaços triples contenen més energia que els dobles i els senzills. L'energia d'enllaç d'un enllaç triple està distribuïda entre un enllaç *sigma*, que és el més fort i dos enllaços *pi*, més febles. A continuació és mostren les energies necessàries per trencar un enllaç simple, doble i triple, respectivament:

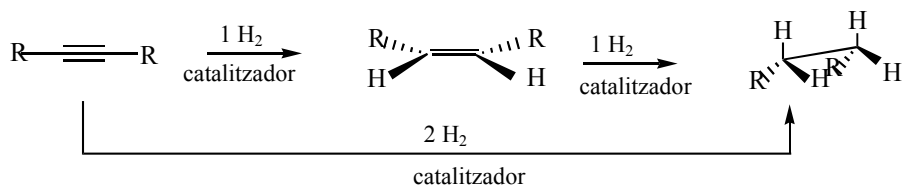


16.3.1 Hidrogenació catalítica

Els alquins s'hidrogenen més fàcilment que els alquens.

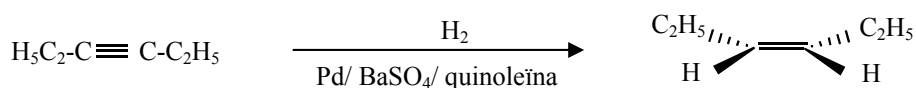


La hidrogenació s'efectua en *syn*, és a dir, els hidrògens entren per la mateixa cara de l'enllaç triple.



Si es controla l'estequiometria de la reacció es pot aturar la hidrogenació en el primer pas i obtenir l'alquè corresponent. Aquesta reacció acostuma a tenir lloc amb rendiments molt elevats (~96%).

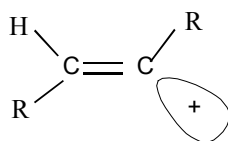
També es pot obtenir només l'alquè si es fa servir un catalitzador enverinat, com ara Pd i BaSO₄, en quinoleïna.



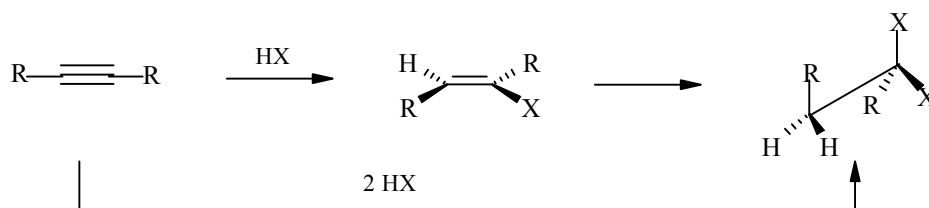
16.3.2 Addicions Markovnikov

1) Hidrohalogenació

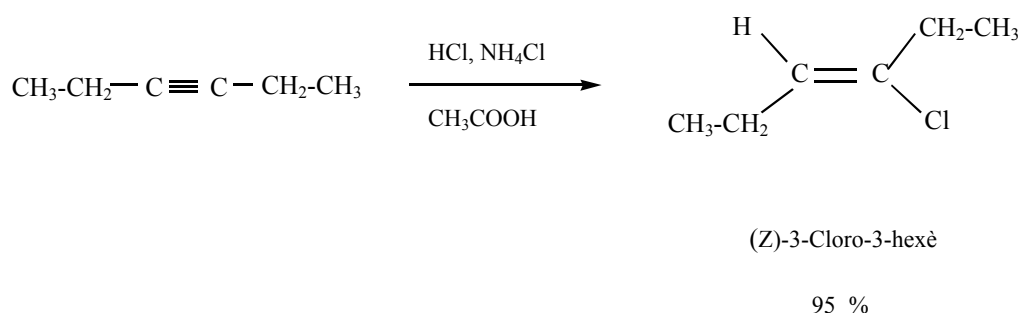
S'addiciona majoritàriament en *trans* ja que és més estable el carbocatió vinílic *trans*. Així els grups alquil es troben separats el màxim possible i, per tant, els impediments estèrics estan reduïts al mínim.



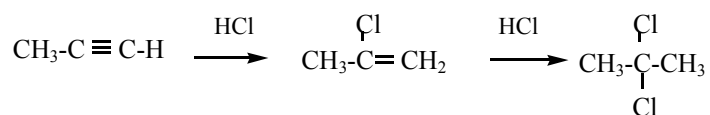
Controlant l'estequiometria de la reacció es pot obtenir el producte monohalogenat o bé el dihidrohalogenat.



Exemple:



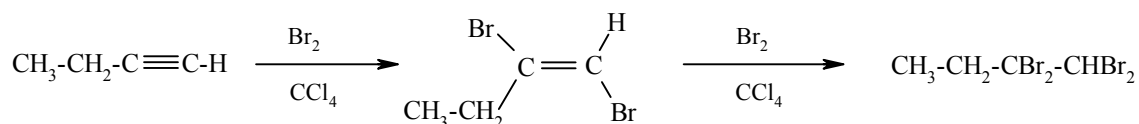
L'addició de 2 mols d'halur d'hidrogen (HX) dona lloc a *gem*-dihaloalcans, és a dir, els dos àtoms d'halogen estan units sobre el mateix àtom de carboni.



2) Halogenació

Els halògens s'addicionen sempre en *trans*.

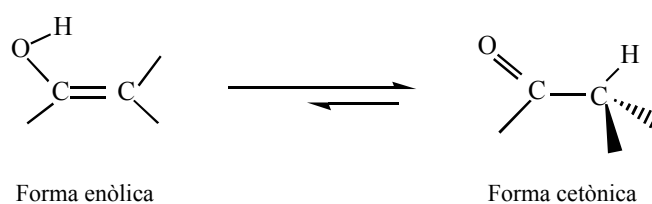
Controlant l'estequiometria de la reacció es pot obtenir el producte de monohalogenació, o bé de dihalogenació.



3) Hidratació

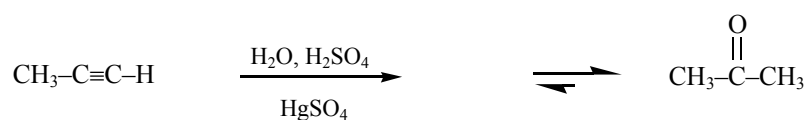
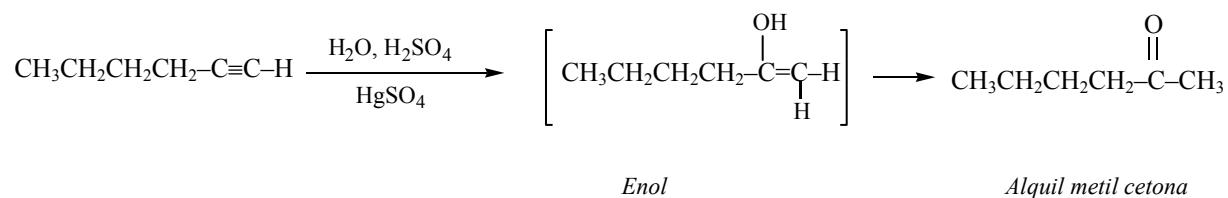
La reacció té lloc de la mateixa manera que s'ha vist en el cas dels alquens. Es fa servir catàlisi àcida (H_2SO_4) i els rendiments de la reacció són molt bons si s'utilitzen sals mercuriques (Hg^{2+} , HgSO_4).

L'addició d'un mol d'aigua origina un enol que es troba desplaçat cap a la forma ceto corresponent:

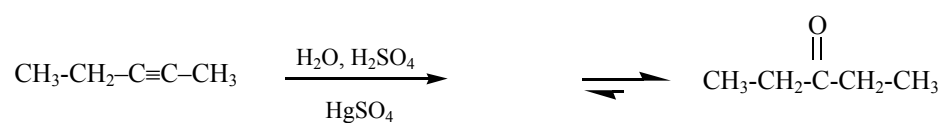
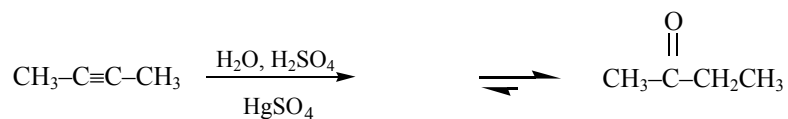
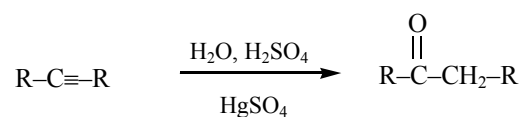


A partir d'un alquí terminal s'obtenen alquí metil cetones. A partir d'un alquí intern s'obtenen dialquí cetones i, segons sigui el reactiu del qual partim podem obtenir un únic producte o bé, diverses dialquí cetones diferents.

Alquí terminal:



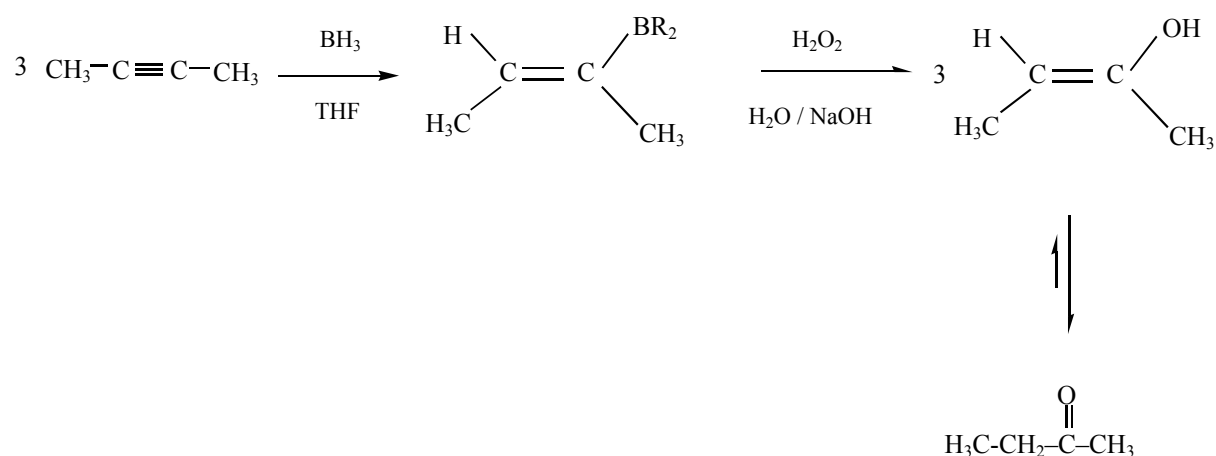
Alquí intern:



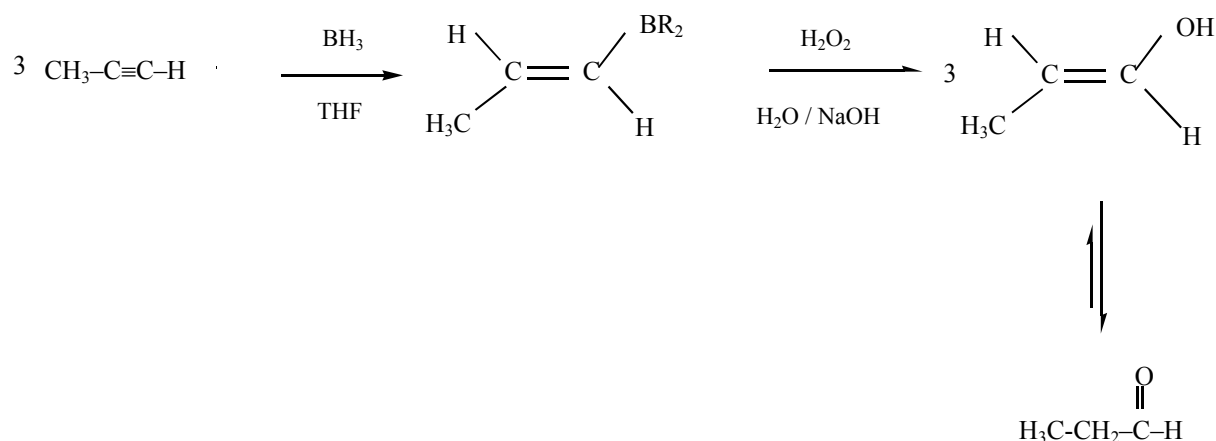
4) Hidroboració

Tal com es va veure en el cas dels alquens, la hidroboració és un procés concertat; per això es formen *cis*-alquilborans vinílics, que es converteixen en enols després de ser oxidats. Com ja s'ha vist en la reacció d'hidratació, els enols presenten un equilibri desplaçat cap a la forma ceto.

Per hidroboració d'alquins interns es poden obtenir també dialquil cetones, amb addició preferent del bor, i posteriorment de l'OH, en el carboni menys ramificat (el menys impedit estèricament).



Si es parteix d'alquins terminals s'obtenen aldehyds.

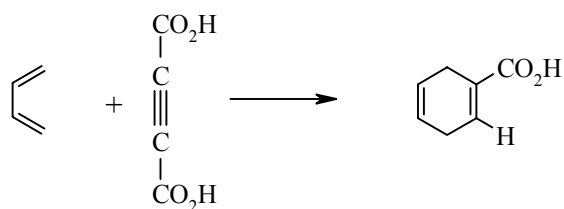


16.4 Reaccions Diels-Alder dels alquins

Els alquins també poden donar cicloaddicions de (4+2) electrons π . El diè reacciona amb el dienòfil, que en aquest cas és un alquí. El producte resultant és un ciclohexadiè o un derivat d'aquest.

La reacció Diels-Alder s'afavoreix si:

- 1) El dienòfil té grups electroatraients, o que disminueixen la densitat electrònica de l'enllaç múltiple.
- 2) El diè té grups electodonadors, els quals augmenten la densitat electrònica del diè.

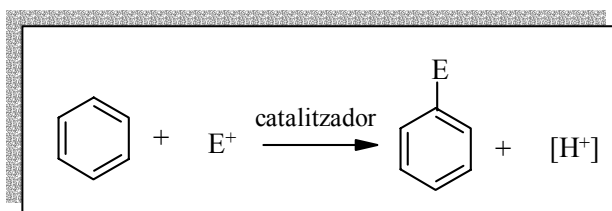


17 Reactivitat dels hidrocarburs aromàtics

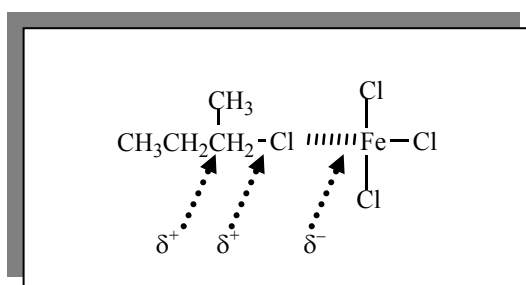
Els compostos aromàtics són molt estables. Són relativament inerts i el seu comportament químic és completament diferent al dels hidrocarburs insaturats vistos fins ara. No mostren l'altra reactivitat dels poliens (alquens conjugats), no reaccionen amb brom, ni s'oxiden amb permanganat, entre d'altres reaccions que sí donen els hidrocarburs insaturats.

17.1 Reacció de substitució electròfila aromàtica (S_{EA})

Consisteix en la substitució d'un hidrogen d'un anell aromàtic (per exemple, del benzè) per un electròfil.



Com que són compostos poc reactius cal utilitzar un catalitzador i també un bon electròfil per tal d'afavorir la reacció. S'utilitza el catalitzador per afavorir l'obtenció d'un electròfil fort a partir d'un electròfil potencial (o feble), tal com es mostra a continuació:

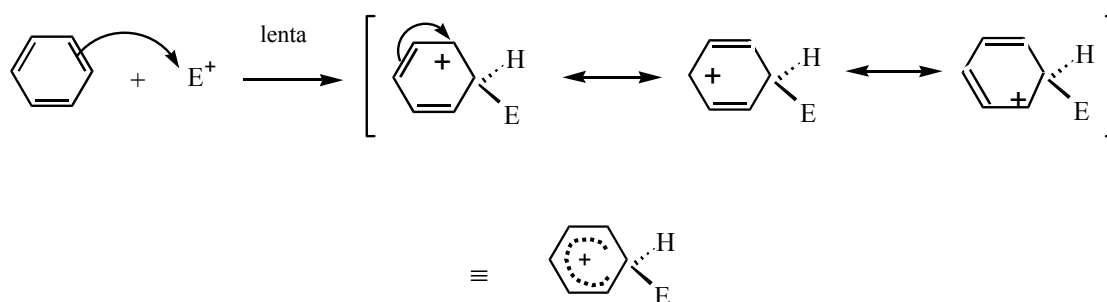


L'àcid de Lewis (FeCl_3) no té l'octet complet la qual cosa explica la tendència dels seus orbitals d lliures a acceptar electrons, que en el clorur de *sec*-butil són els electrons no compartits de l'àtom de clor, la qual cosa crea una deficiència electrònica (δ^+) en aquest àtom i alhora debilita l'enllaç carboni-clor. Per tant, aquest carboni augmenta la deficiència electrònica (δ^+) que ja posseïa a l'estar unit a l'àtom de clor. A partir d'un halur d'alquil és més favorable la formació d'un electròfil fort si es tracta de carbonis terciaris o bé secundaris.

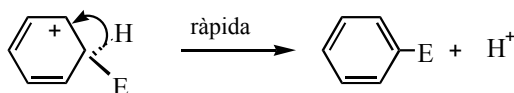
El mecanisme de la reacció consta de tres etapes:

- 1) Obtenció de l'electròfil a partir d'un dels reactius i el catalitzador
- 2) Atac de l'anell aromàtic a l'electròfil. En unir-se l'electròfil a l'anell aromàtic es trenca l'aromaticitat i es perd la gran estabilitat dels compostos aromàtics. Aquesta etapa és lenta ja que és un procés fortament endotèrmic, tal com es pot observar a la figura 17.1, on es mostra el diagrama energètic corresponent a la bromació del benzè.

El carbocatió intermedi obtingut està molt estabilitzat per ressonància, és a dir, la càrrega positiva és compartida per diversos carbonis i, en conseqüència, l'energia d'activació és menor que si no hi hagués ressonància.



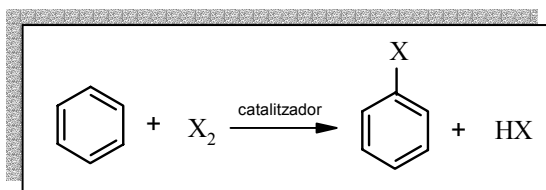
- 3) Pèrdua d'un protó de l'anell aromàtic recuperant-se l'estructura aromàtica de l'anell. Aquesta etapa és molt ràpida; és molt favorable, ja que l'anell recupera l'aromaticitat, cosa que equival a guanyar estabilitat.



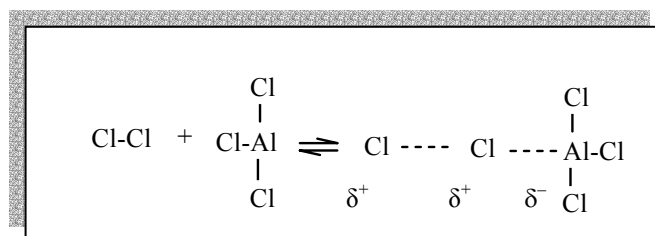
17.1.1 Halogenació: bromació (Br_2), cloració (Cl_2)

La majoria de reaccions s'efectuen entre 0 i 50°C, encara que les condicions de temperatura poden ser més suaus o més fortes depenent dels substituents units a l'anell de benzè.

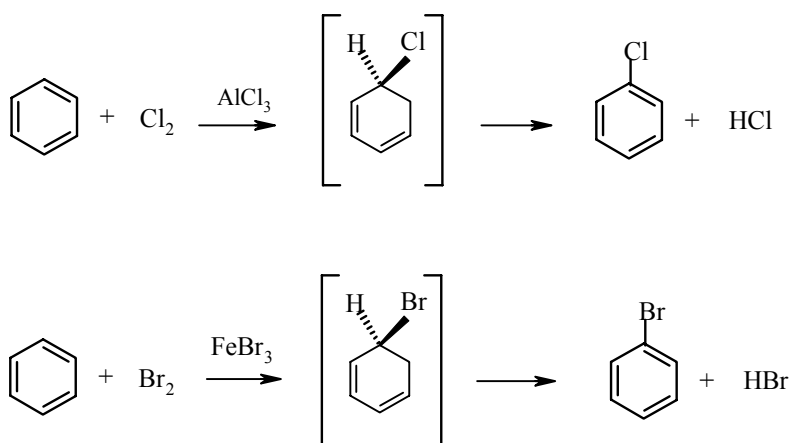
La reacció global consisteix en la substitució d'un hidrogen del benzè per un halogen (Cl; Br).



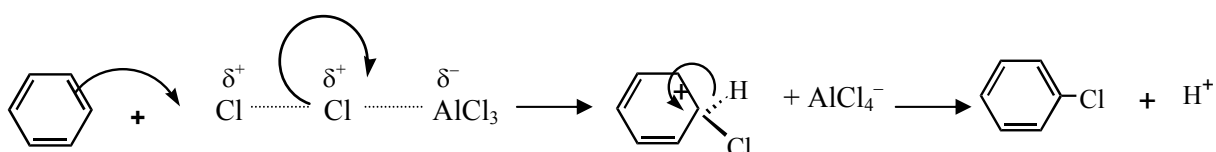
S'utilitza un catalitzador per formar l'electròfil. El catalitzador que es fa servir és un halur metàl·lic (AlCl_3 , FeBr_3) que actua com un àcid de Lewis i s'uneix a la molècula d'halogen, polaritzant l'enllaç halogen-halogen per tal d'originar un electròfil fort, tal com es mostra a continuació:



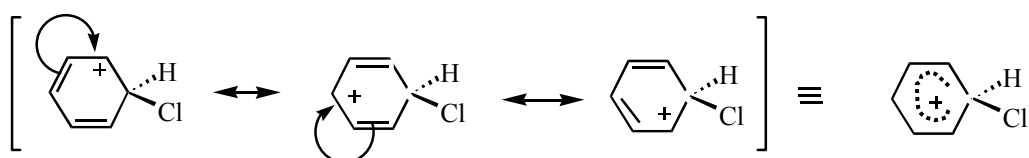
Les reaccions de cloració i de bromació del benzè són aquestes:



El mecanisme de la cloració del benzè és el següent:



L'intermedi està estabilitzat per ressonància, fet característic dels compostos aromàtics.



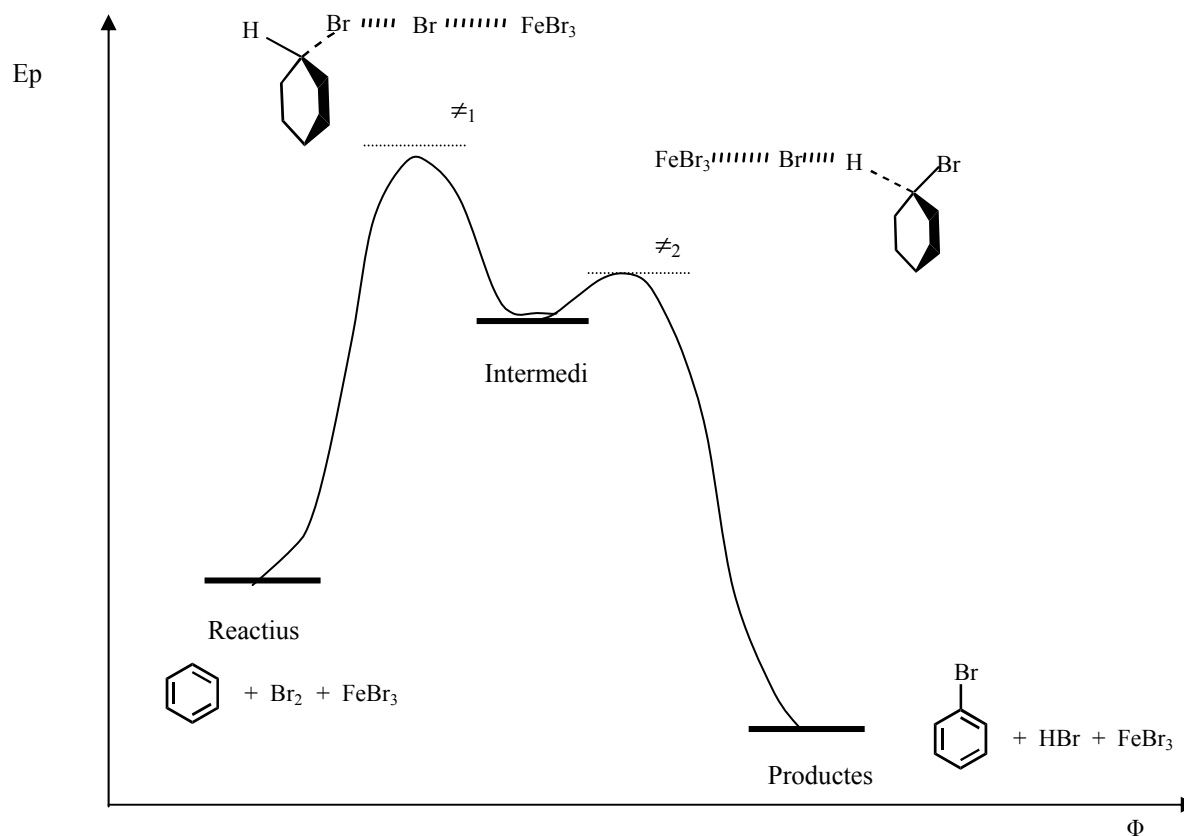
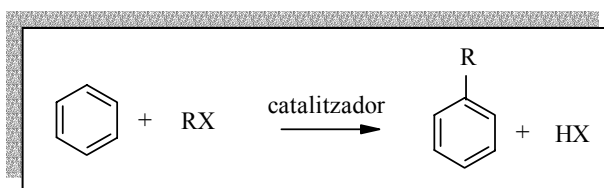


Fig. 17.1 Diagrama energètic de la reacció de bromació del benzè

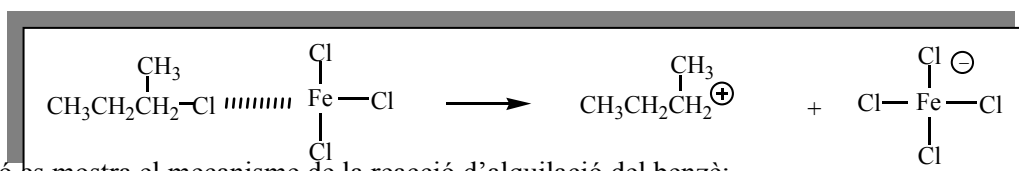
17.1.2 Alquilació de Friedel-Crafts

Consisteix en la substitució d'un hidrogen d'un anell aromàtic per un grup alquil.

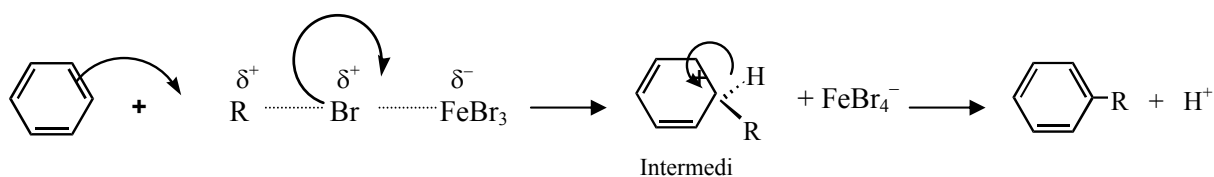
La reacció general d'alquilació del benzè és la següent:



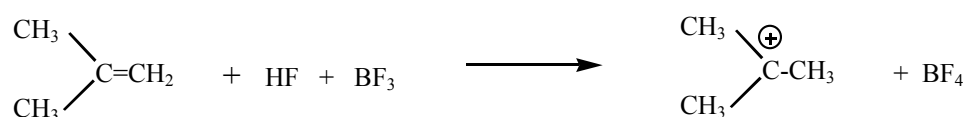
Les alquilacions donen resultats acceptables si s'utilitzen haloalcans que puguin generar carbocacions secundaris o terciaris ja que són relativament estables, comparats amb un de primari o amb el catió metil. A continuació es mostra la formació d'un carbocatió prou estable per reaccionar amb l'anell de benzè.



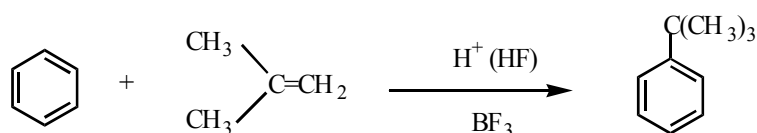
A continuació es mostra el mecanisme de la reacció d'alquilació del benzè:



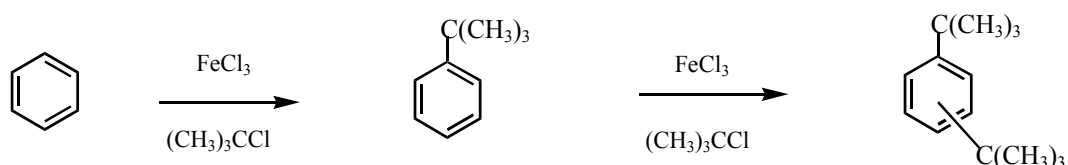
Per generar un carbocatió terciari també es pot utilitzar un alquè com a producte de partida.



La reacció del carbocatió terciari format i el benzè és la següent:

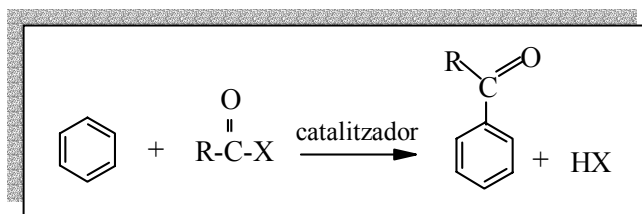


Quan un anell de benzè conté un grup alquil com a substituent és més reactiu envers la reacció d'alquilació que el mateix benzè; per això les alquilacions difícilment s'aturen a l'etapa de monoalquilació.

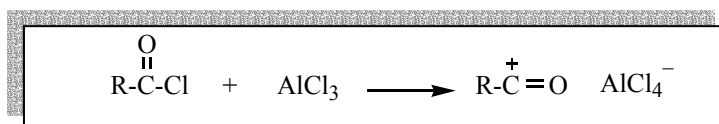


17.1.3 Acilació de Friedel-Crafts

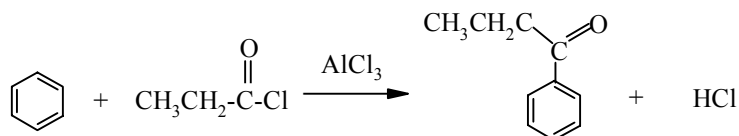
Consisteix en la substitució d'un hidrogen de l'anell aromàtic per un grup acil (-CO-R).



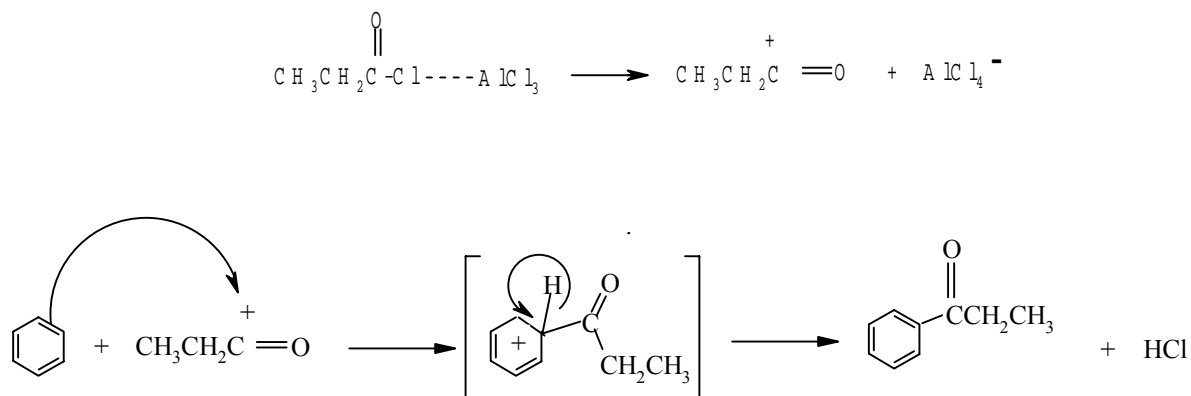
L'electròfil fort emprat és un catió acil que es genera a partir d'un halur d'acil i un àcid de Lewis (AlCl_3); l'àcid de Lewis és funció de l'halogen que constitueix l'halur d'acil.



A continuació es mostra la reacció general d'acilació del benzè utilitzant el triclorur d'alumini com a catalitzador.

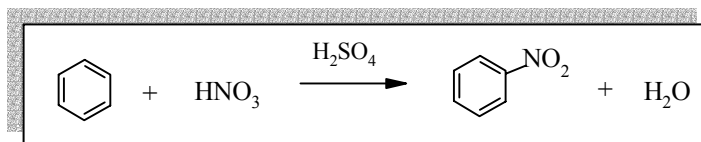


Tot seguit es mostra el mecanisme de la reacció d'acilació del benzè amb el clorur de propanoil.

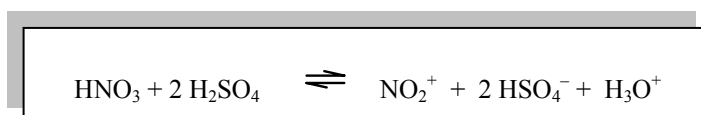


17.1.4 Nitració

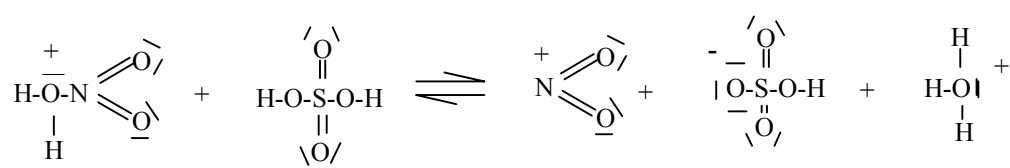
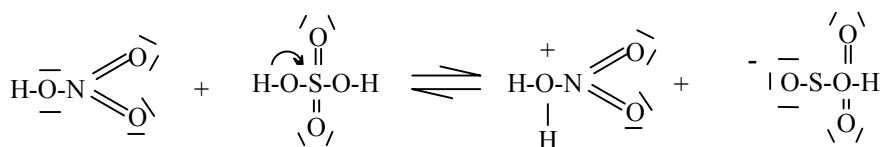
Consisteix en la substitució d'un hidrogen de l'anell aromàtic per un grup nitro (NO_2).



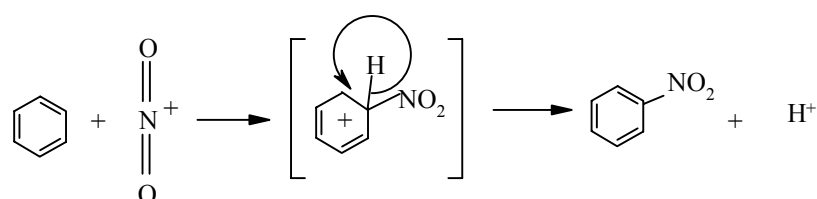
L'electròfil emprat és l'ió nitroni (NO_2^+) que es genera a partir d'una mescla d'àcid nítric i àcid sulfúric.



A continuació es mostren els equilibris que mantenen aquests àcids amb les corresponents espècies iòniques formades:

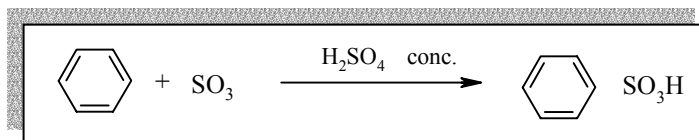


El mecanisme de la reacció de nitració del benzè és el següent:

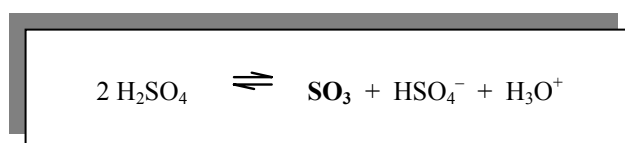


17.1.5 Sulfonació

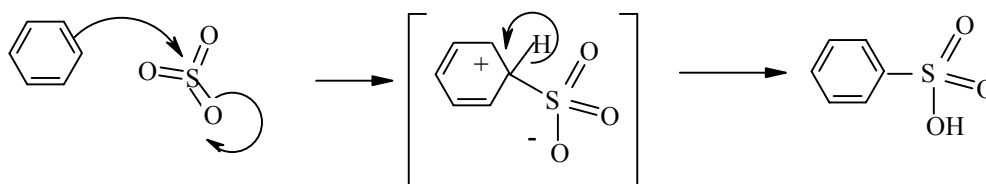
Consisteix en la substitució d'un hidrogen de l'anell aromàtic per un grup sulfònic (SO_3H).



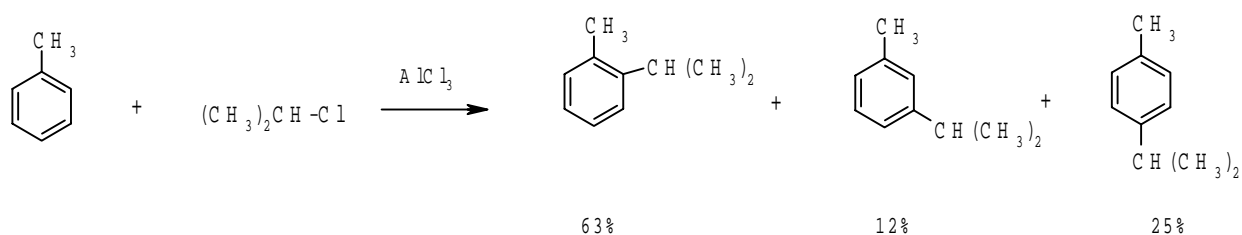
L'electròfil emprat és el triòxid de sofre, que es genera a partir de l'àcid sulfúric. S'anomena àcid sulfúric fumant a una solució de SO_3 en sulfúric.



A continuació es mostra el mecanisme de la sulfonació del benzè:

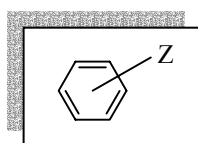


Tot i que es forma l'anió benzensulfònic, es protona ràpidament en trobar-se en un medi àcid.



17.2 Efectes activadors i orientadors dels grups units a un anell de benzè

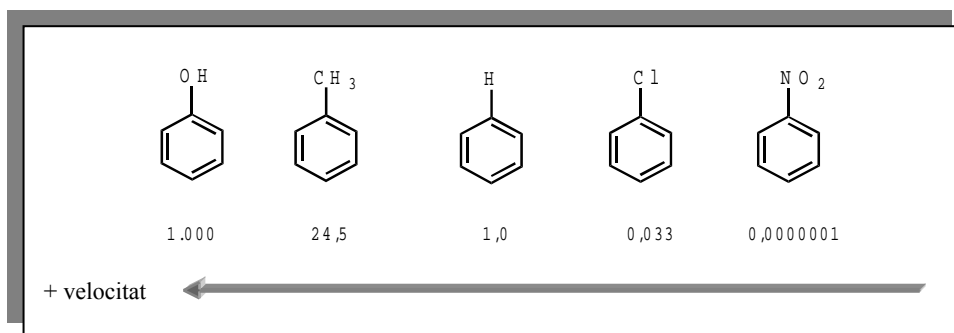
Quan l'anell de benzè està substituït, la velocitat de reacció, com també la posició en què s'efectua la reacció, vénen determinades per la naturalesa dels substituents (Z).



	<i>Grup substituent</i>	<i>Nom del grup</i>	
Directors orto-para	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{NH}_2 \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{NHR} \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{NR}_2 \\ \text{..} \end{array}$	amino	A C T I V A D O R S
	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{OH} \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{OCH}_3 \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{OR} \\ \text{..} \end{array}$	hidroxi, metoxi, alcoxi	
	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{NH} - \text{C} - \text{R} \end{array}$	acilamino	
	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ $-\text{R}$	alquil	
	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{F} \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{Cl} \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{Br} \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ -\text{I} \\ \text{..} \end{array}$	halo	
Directors meta	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \text{..} \end{array}$	acil, carboxi	D E S A C T I V A D O R S
	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{..} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \text{..} \end{array}$	carboxamida, carboalcoxi	
	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \\ \text{..} \end{array}$	àcid sulfònic	
	$-\text{C} \equiv \text{N} :$	ciano	
	$\begin{array}{c} \text{..} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{O} \\ \text{..} \end{array}$ \oplus \ominus	nitro	

Fig. 17.2 Classificació dels grups funcionals units a un anell aromàtic segons la seva influència com a orientadors i activadors de les reaccions de S_EA

A continuació es mostren les velocitats relatives de diversos anells benzènics substituïts, respecte de la reacció de nitració:



17.2.1 Efecte activador i/o desactivador

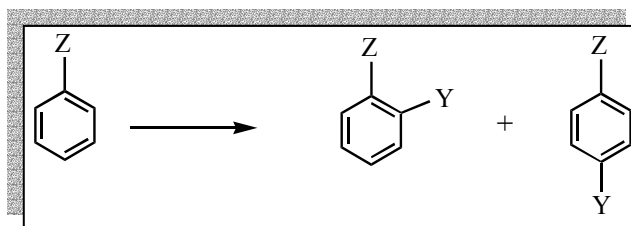
Els substituents poden causar un efecte activador o desactivador respecte de la velocitat de reacció. Un substituent es diu que té un efecte activador si augmenta la velocitat de reacció respecte a la del benzè sense substituir. En canvi, si disminueix la velocitat respecte a la del benzè, es diu que és desactivador. A la figura 17.1 es poden veure els grups funcionals units més habitualment a un anell aromàtic classificats segons si són activadors o desactivadors.

17.2.2 Efecte orientador dels grups

Els substituents poden condicionar la posició en què s'efectuarà la reacció de substitució electròfila aromàtica. Es diu que el grup unit a l'anell orienta el grup que entra, cap a la posició *orto*, *meta* o *para*, respecte de la posició on es troba situat. A la figura 17.1 es poden veure els grups funcionals units més habitualment a un anell aromàtic, classificats en funció de si són orientadors *orto-para* o *meta*.

1) Grups activadors

Un grup activador orienta el grup que entra (Y) en les posicions *orto* i *para*.

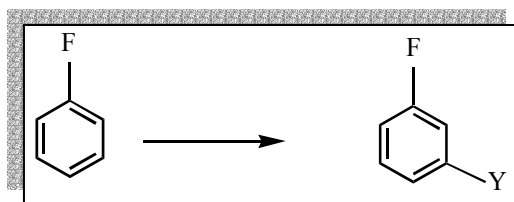


La presència del grup dóna més estabilitat al carbocatió intermedi de la reacció de $S_{E}A$. Això és així perquè augmenta la densitat electrònica de l'anell, especialment en les posicions *orto* i *para*, és a dir, contraresta la càrrega positiva formada en l'intermedi de reacció. Segons el grup unit a l'anell, això es produeix per efecte inductiu (grups alquil) o per efecte de ressonància (amines, alcohols, halògens).



2) Grups desactivadors

En general, un grup desactivador (F) dirigeix el grup entrant (Y) cap a la posició *meta*.



L' excepció a aquesta regla la constitueixen els halògens, que són lleugerament desactivadors (per efecte inductiu) però orienten el grup entrant cap a les posicions *orto* i *para* (per efecte de ressonància).

Els grups desactivadors disminueixen la densitat electrònica de l'anell, de manera que totes les posicions estan desfavorides respecte de la S_{EA} . Les posicions que reben menys l'efecte desactivador són les *meta*; per això es diu que aquests grups orienten cap a les posicions *meta*.

A la figura 17.3 es mostren totes les estructures ressonants del carbocatió intermedi format en les diferents posicions de substitució en la nitració del toluè. El grup metil és moderadament activador, per efecte inductiu. Tal com es pot observar, únicament en la substitució en *orto* i *para* la càrrega positiva es troba situada en el carboni unit directament al metil, de manera que aquest pot compensar la deficiència electrònica. En la posició *meta* això no és possible i, en conseqüència l'ió que en resulta és poc estable.

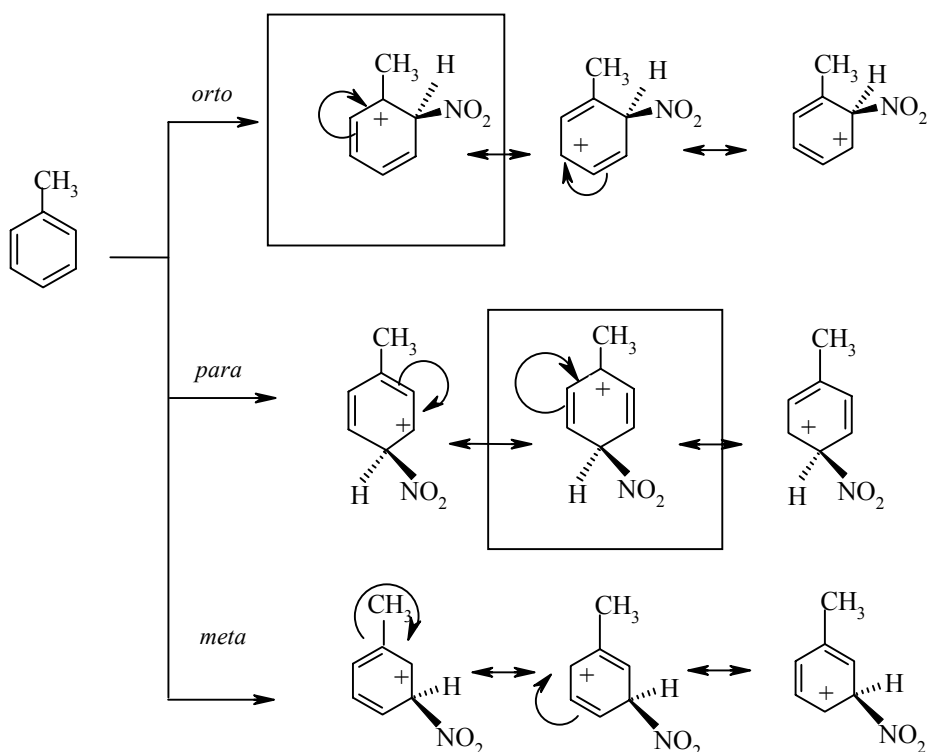
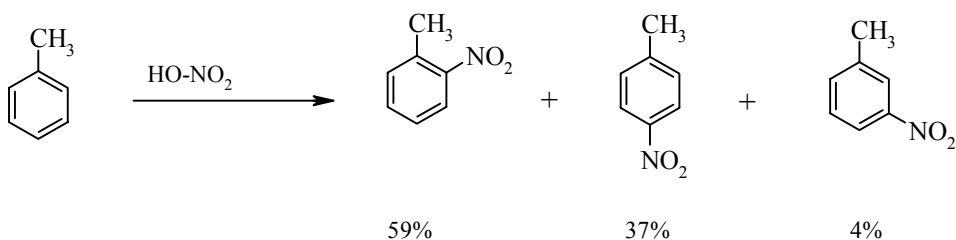
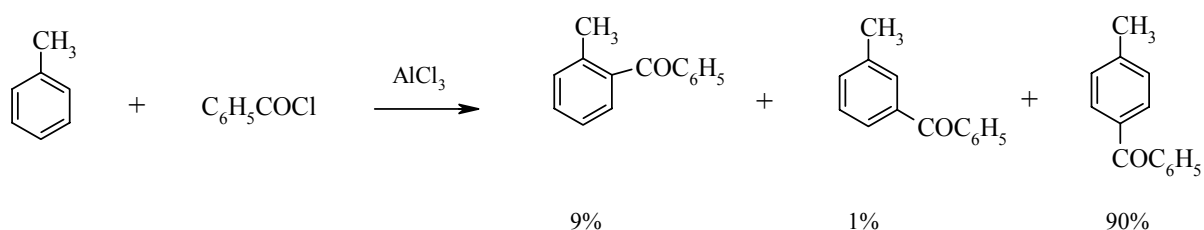


Fig. 17.3 Estructures de ressonància corresponents als carbocacions intermedis formats en les posicions *meta* de nitració del toluè

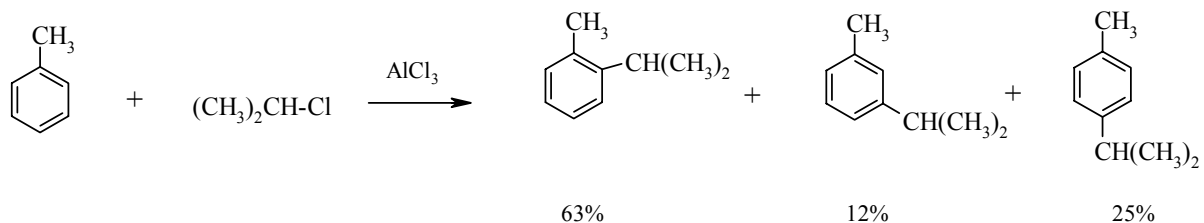
A continuació, es mostren els diferents productes obtinguts per nitració del toluè i se'n poden veure els percentatges corresponents:



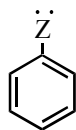
Si el substituent unit a l'anell o bé el grup entrant són voluminosos, s'acostuma a formar el producte en posició *para*, majoritàriament.



Les alquilacions de Friedel-Crafts acostumen a ser poc específiques i donen una mescla de tots els productes possibles, encara que els majoritaris corresponen a la substitució en les posicions *orto* i *para*.



Si el anell de benzè porta unit un grup, amb algun àtom unit directament a l'anell que contingui parells d'electrons no compartits, les posicions de substitució afavorides són les *orto* i *para*. Aquests grups són activadors per efecte de ressonància.



A la figura 17.4 es mostren totes les estructures de ressonància del carbocatió intermedi format en les diferents posicions de substitució en la bromació del anisole (o metoxibenzè). S'observa que, quan les substitucions es produeixen en les posicions *orto* i *para*, el carbocatió format pot ser estabilitzat gràcies al parell d'electrons no compartit de l'àtom d'oxigen, mentre que això no té lloc si la substitució es produeix en posició *meta*.

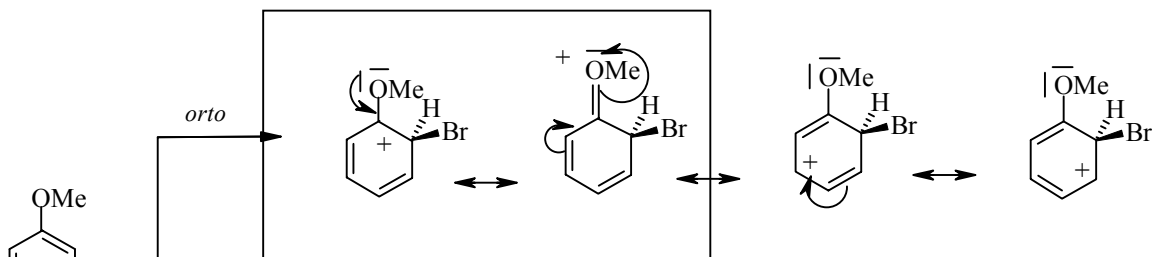
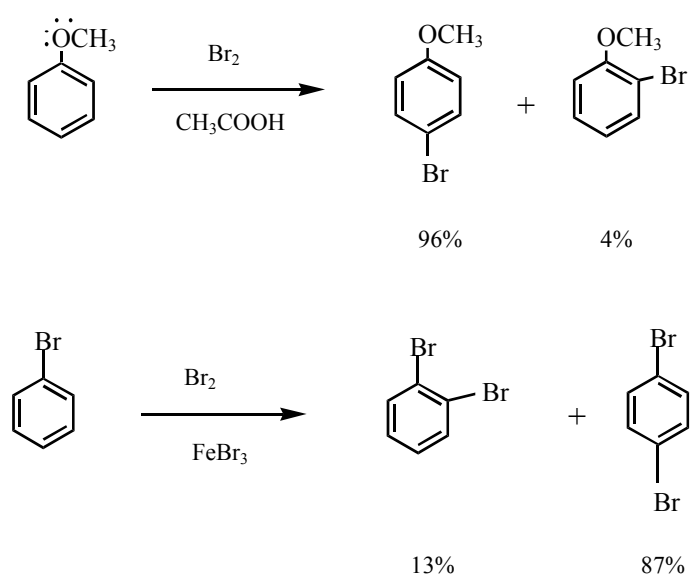


Fig. 17.4 Estructures de ressonància dels carbocacions intermedis formats en les diferents posicions de bromació de l'anisole

A continuació, es mostren les reaccions de bromació de l'anisole i del bromobenzè, en què es poden veure els percentatges corresponents als diferents productes obtinguts:



Si l'anell de benzè porta unit un grup desactivador, la δ^+ de l'anell de benzè augmenta, per efecte de ressonància, especialment en les posicions *orto* i *para*. La posició *meta* és la que es veu menys desfavorida; per tant, si la reacció s'ha de produir en alguna posició, tindrà lloc en posició *meta*.

A la figura 17.5 es mostren totes les estructures de ressonància del carbocatió intermediari format en les diferents posicions de substitució en la nitració del nitrobenzè. A la posició *meta* el grup nitro present en l'anell no crea cap densitat de càrrega positiva addicional.

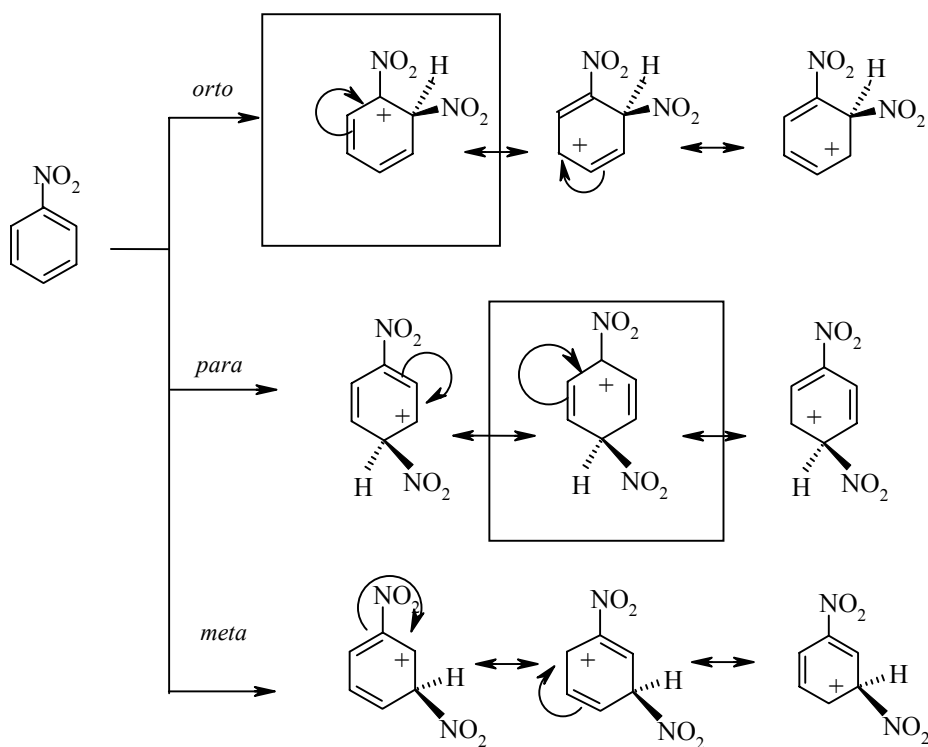
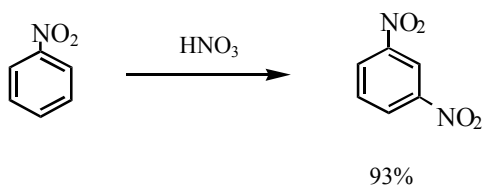


Fig. 17.5 Estructures de ressonància dels carbocacions intermedis formats en les diferents posicions de nitració del nitrobenzè

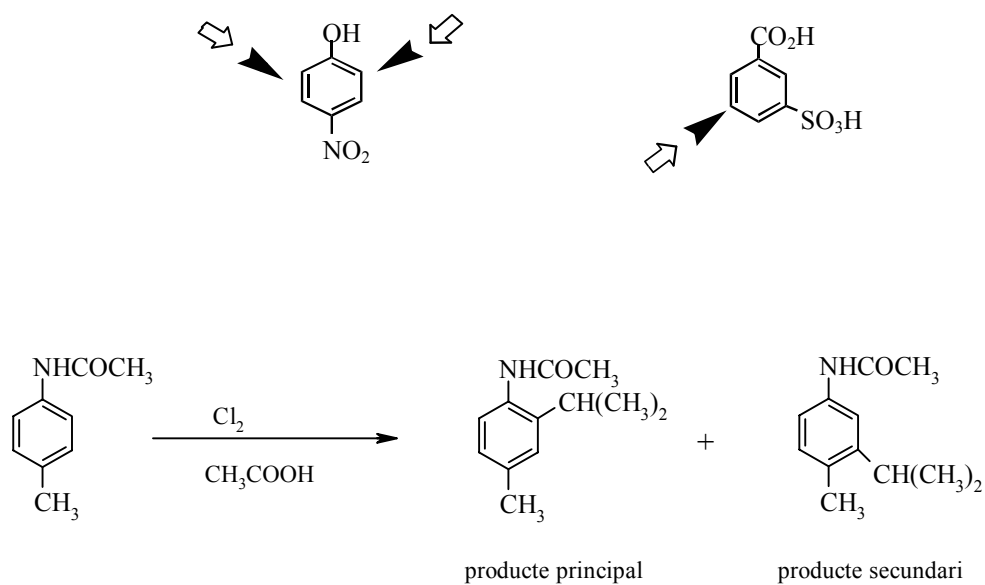
A continuació, es mostra la reacció de nitració del nitrobenzè i se'n poden veure els percentatges corresponents als diferents productes obtinguts:



17.3 Orientació dels grups en benzens disubstituits

17.3.1 Dos grups amb les mateixes orientacions

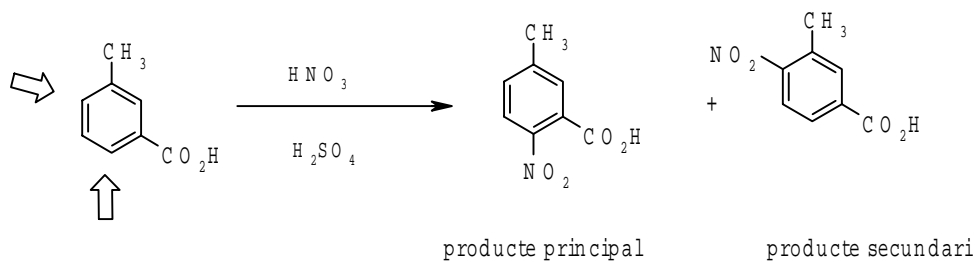
Si els dos grups orienten cap a les mateixes posicions, aquestes estaran molt afavorides.



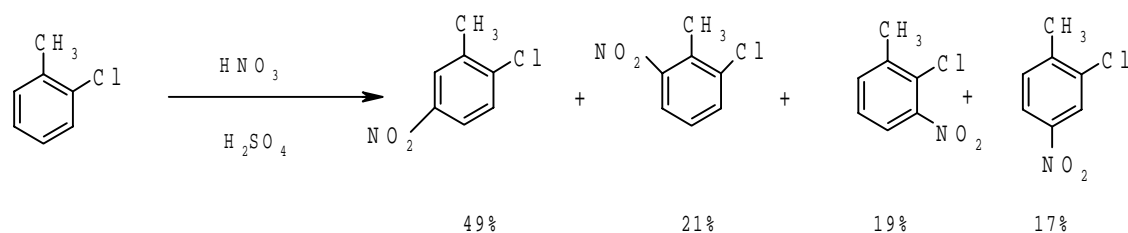
17.3.2 Dos grups amb diferents orientacions

Si els grups tenen preferències d'orientació oposades, cal tenir en compte el ordre de preferència següent:

- 1) directores orto, para fortament activants, tals com $-\text{NR}_2$ i $-\text{OR}$
- 2) grups alquil i halogens
- 3) directores *meta*



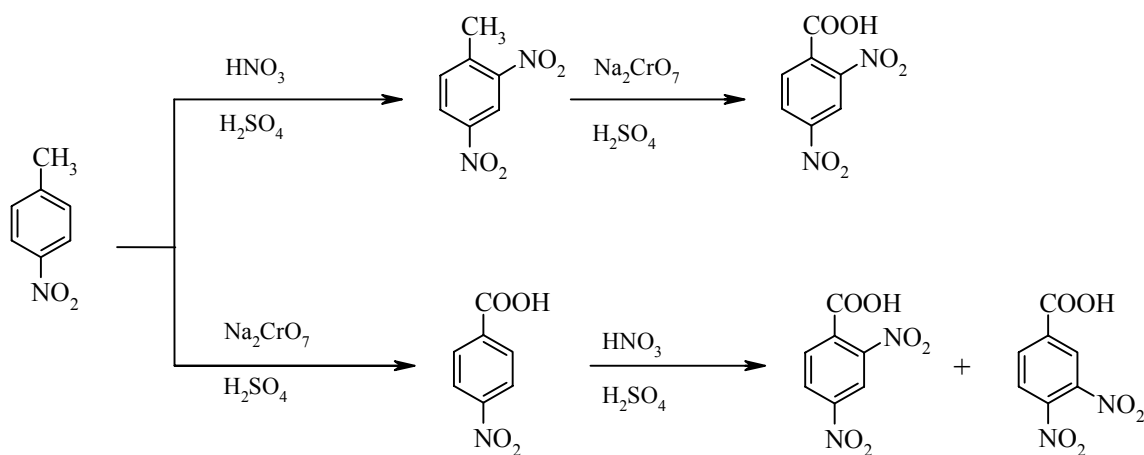
Si els grups tenen les mateixes preferències d'orientació, obtindrem una mescla de productes.



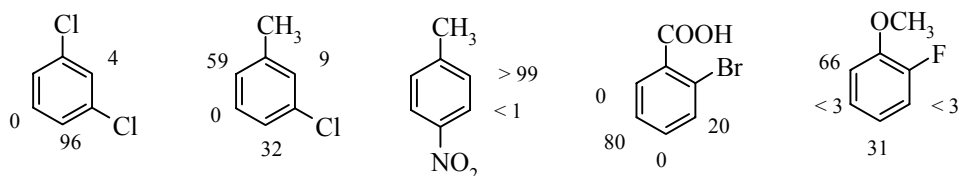
17.4 Reaccions consecutives en benzens substituïts

Degut als efectes orientadors de les posicions de substitució dels grups units a un anell benzènic, l'ordre en què es realitzen les reaccions de *S_EA* tenen molta importància.

A continuació, es mostren els diferents productes obtinguts variant l'ordre en què es realitzen les mateixes reaccions sobre un anell de benzè disubstituit. Tal com es pot observar, si sobre el 4-nitrotoluenè es realitza primer una nitració i després una oxidació, s'obté un únic producte; mentre que si s'altera l'ordre i primer es realitza l'oxidació, s'obté una mescla de dos productes.

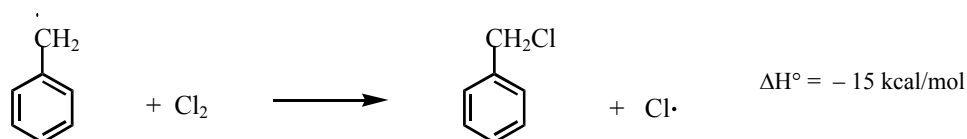
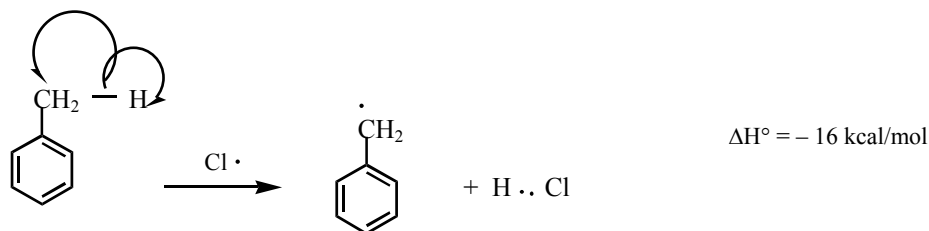
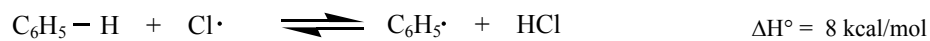


Tot seguit, es mostren unes estructures amb els efectes d'orientació globals per a cada posició, a partir dels efectes de cada substituent. Es pot observar que els efectes dels substituents directors *orto* i *para* dominen sobre els dels *meta*.

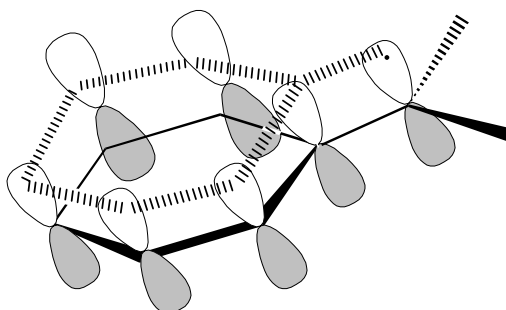
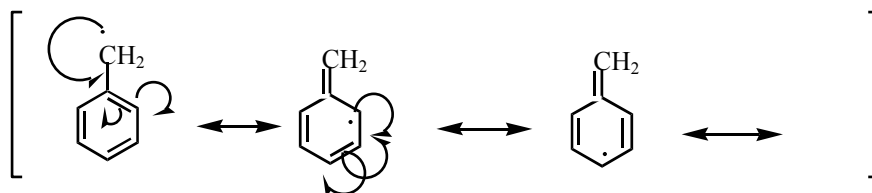


17.5 Comportament químic del radical benzil

Per trencar un enllaç C-H del benzè de forma radicalària calen temperatures molt elevades. En canvi, és relativament fàcil trencar un enllaç C-H del metil unit a un anell de benzè.

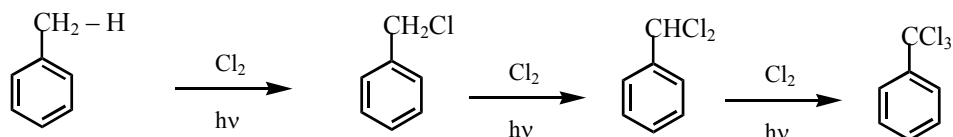


Això és degut a què el radical que s'obté està estabilitzat per ressonància.

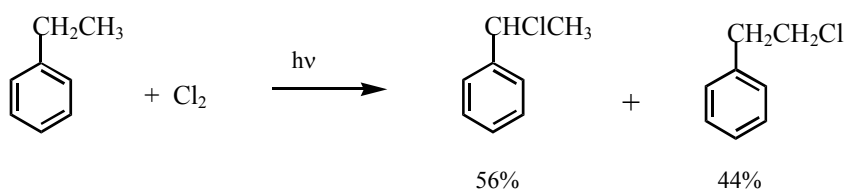


Deslocalització de l'electró per tot l'anell i el carboni del metil

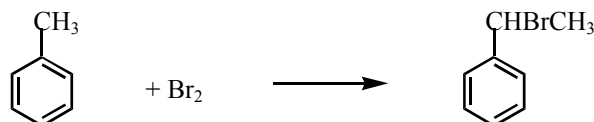
El metil unit a un anell de benzè es clora fàcilment, en presència de llum ultraviolada.



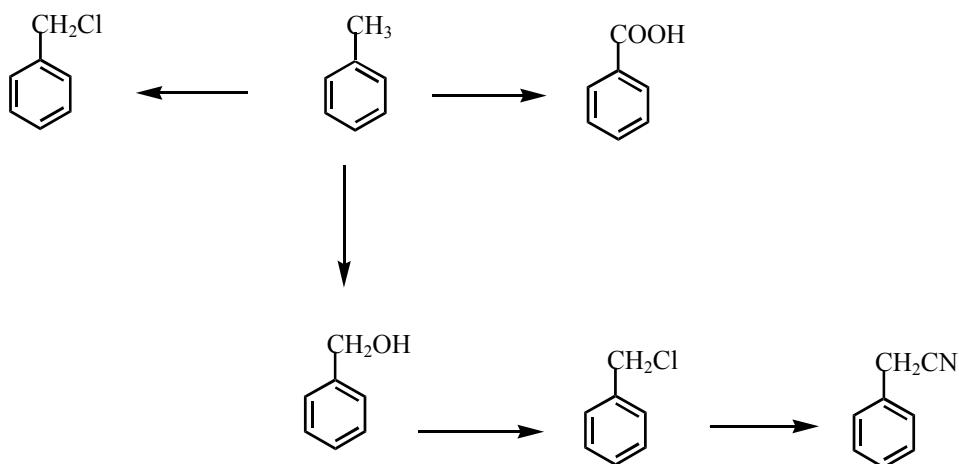
Si hi ha una cadena de carbonis unida a l'anell de benzè, la posició afavorida, en què té lloc la cloració, és el C α (el que està unit directament a l'anell).



La bromació és més selectiva i dóna majoritàriament la el producte resultant de la bromació en el C α .



En general, aquesta posició alfa benzílica és molt reactiva i permet fer un ampli ventall de transformacions mitjançant reaccions ben diverses:



18 Reactivitat dels derivats d'hidrocarburs

Agrupem sota el nom de *derivats d'hidrocarburs* els compostos formats per substitució d'un hidrogen d'un hidrocarbur per un grup funcional que contingui un àtom electronegatiu (X, O, N, M). Aquests compostos contenen enllaços simples polaritzats: C–X (halogenurs d'alquil), C–O (alcohols, èters), C–N (amines), C–M (compostos organometàl·lics).

Tenen en comú una reactivitat característica en reaccions de substitució (S_N) i d'eliminació.

No obstant això, cadascun d'ells té una reactivitat diferenciada i específica. Per exemple, els alcohols es poden comportar com àcids, els haloalcans poden reaccionar amb metalls i donar lloc a compostos organometàl·lics i les amines es poden comportar com bases.

18.1 Nucleòfils

Un *nucleòfil* és un àtom o grup d'àtoms que té tendència a cedir els seus electrons.

Un *electròfil* és un àtom o grup d'àtoms que té tendència a acceptar electrons



Es poden comportar com a nucleòfils els àtoms de C, N, O, S i P. Poden estar formant part d'un grup funcional o d'una espècie química (neutra o bé carregada).

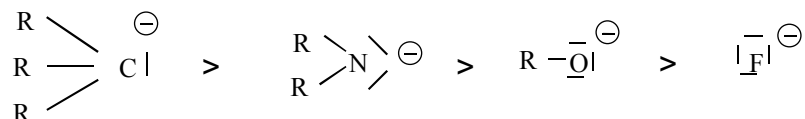
S'ha de considerar que:

- els ions negatius són més nucleòfils que les molècules neutres corresponents de les quals provenen:



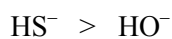
2) El caràcter nucleòfil disminueix en augmentar l'electronegativitat. Així, tenim que:

- El caràcter nucleòfil disminueix en desplaçar-nos d'esquerra a dreta en una fila:



Amines > Alcohols

- El caràcter nucleòfil augmenta en baixar per una columna de la taula periòdica:



Als apartats següents es mostren els nucleòfils principals, com també el tipus de compost que se n'obté.

18.1.1 Nucleòfils que contenen oxigen

<i>Nucleòfil</i>		<i>Compost format</i>	
Fórmula	Nom	Fórmula	Nom
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \text{---} \ominus \\ \vdots \end{array}$	ió hidròxid	$\text{R} \text{---} \text{OH}$	alcohol
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \vdots \\ \text{O} \text{---} \ominus \\ \vdots \end{array}$	ió alcòxid	$\text{R} \text{---} \text{OR}$	èter
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \\ \vdots \end{array}$	aigua	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{R} \text{---} \text{O} \text{---} \oplus \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	ió alquiloxoni
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \vdots \\ \text{R} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H} \\ \vdots \end{array}$	alcohol	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \vdots \\ \text{R} \text{---} \text{O} \text{---} \oplus \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	ió dialquiloxoni
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{R} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \ominus \\ \vdots \end{array}$	ió carboxilat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R} \end{array}$	èster

Els ions alquiloxoni i dialquiloxoni poden perdre un protó i donar lloc als respectius alcohols i èters.

18.1.2 Nucleòfils que contenen nitrogen

<i>Nucleòfil</i>		<i>Compost format</i>	
Fórmula	Nom	Fórmula	Nom
:NH_3	amoníac	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$	ió alquilamoni
$\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	amina primària	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{R}}\text{NH}_2$	ió dialquilamoni
$\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H}$	amina secundària	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{R}_2}\text{NH}$	ió trialquilamoni
$\text{R}_3\ddot{\text{N}}$	amina terciària	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{R}_3}\text{N}$	ió tetraalquilamoni

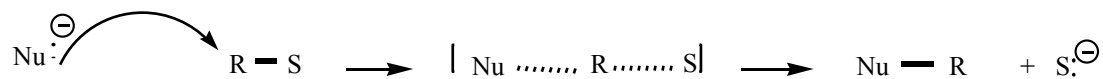
Amb una base, els ions alquilamoni, dialquilamoni i trialquilamoni perden ràpidament el protó per formar les amines corresponents.

18.1.3 Nucleòfils que contenen sofre

<i>Nucleòfil</i>		<i>Compost format</i>	
Fórmula	Nom	Fórmula	Nom
$\text{H}-\ddot{\text{S}}^{\ominus}$	ió hidrogensulfur	$\text{R}-\text{SH}$	tiol
$\text{R}-\ddot{\text{S}}^{\ominus}$	ió sulfur	$\text{R}-\text{SR}$	sulfur
$\text{R}_2-\ddot{\text{S}}$	tioèter	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{R})_2$	ió trialquilsulfoni

18.2.1 Substitució nucleòfila bimolecular (S_N2)

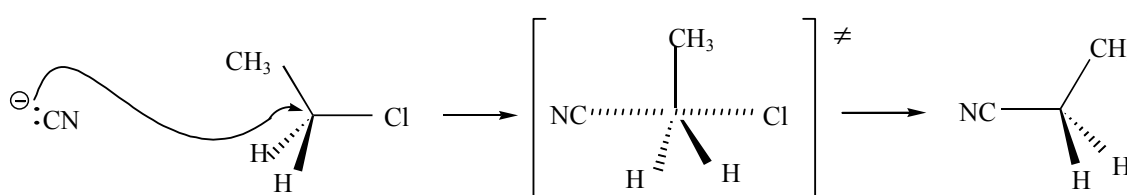
La reacció té lloc en una sola etapa.



En l'estat de transició (E_T) hi ha implicades dues molècules, la del nucleòfil i la del substrat (R-S); per això, la velocitat de reacció depèn de la concentració de les dues:

$$v_R = K [\text{Nu}] [\text{R-S}]$$

En la S_N2 té lloc la inversió de la configuració, la qual només es posa de manifest si hi ha un centre quiral. A continuació, se'n mostra un exemple:



A la figura 18.1 es mostra el diagrama energètic d'una reacció S_N2 .

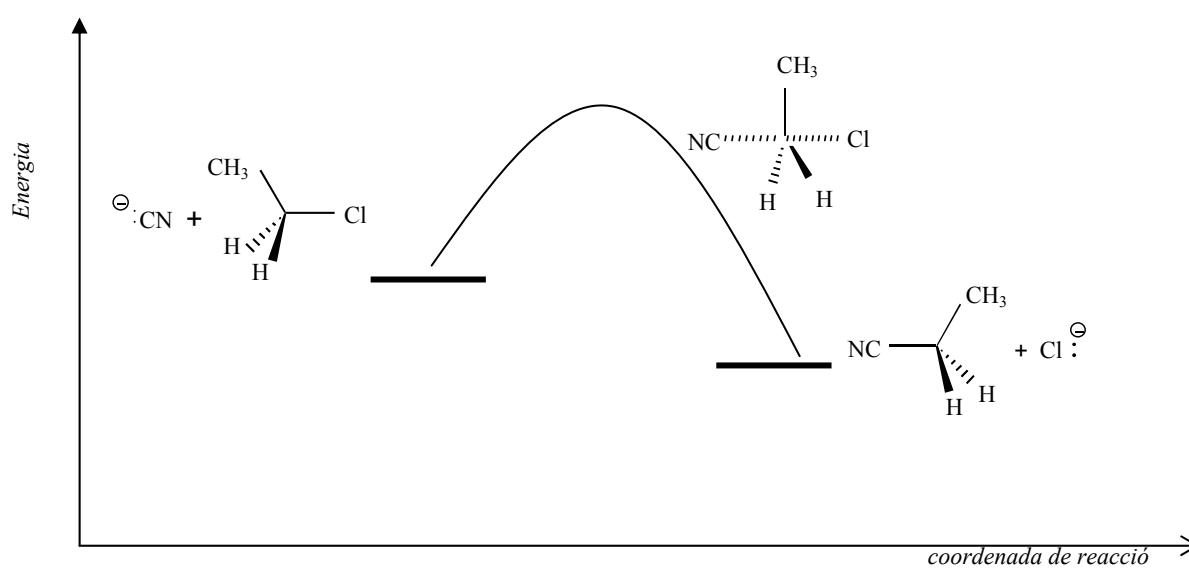
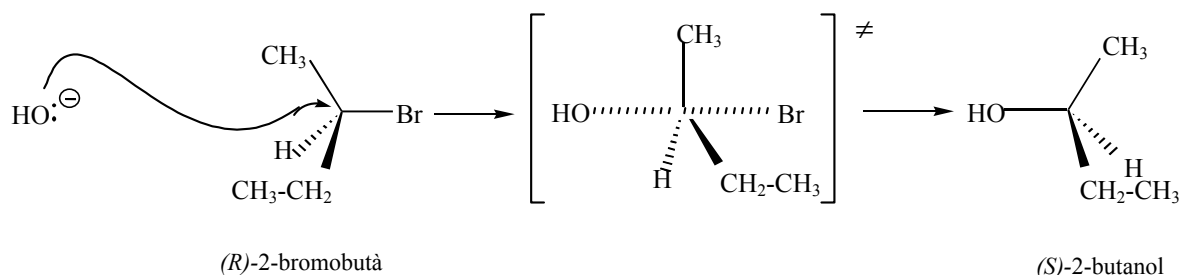


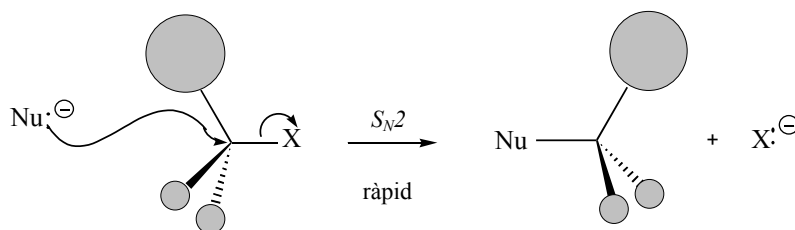
Fig. 18.1 Diagrama energètic de la reacció S_N2 entre el clorur d'etil i el cianur

A l'exemple següent entre el 2-bromobutà i l'ió hidròxid es pot veure com, en el producte de partida, el carboni sobre el qual té lloc la reacció és quiral. El nucleòfil entra pel costat contrari del grup sortint i es produeix la inversió de la configuració del centre quiral.

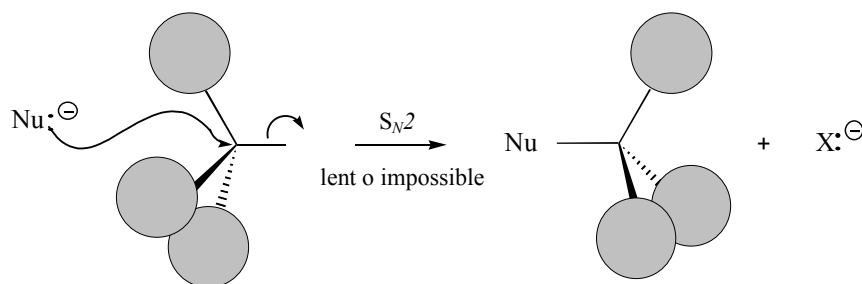


Aquesta reacció és més ràpida en substrats primaris o grups metil i és més lenta en substrats terciaris. Això està relacionat amb l'impediment estèric o accessibilitat del carboni en què es dona la substitució del grup sortint pel nucleòfil.

En la reacció sobre l'halur d'etil (substrat primari), el carboni no està impedit estèricament:



En la reacció de l'halur de *tert*-butil, el carboni està impedit estèricament:



Les reaccions S_N2 estan afavorides al màxim si es donen els requisits següents:

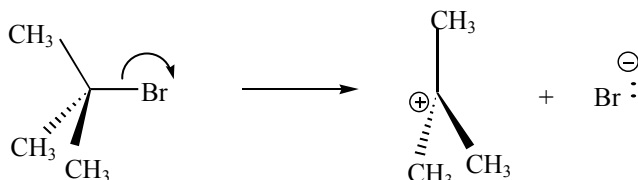
- 1) Quan es fan servir nucleòfils forts, ja que ataquen ràpidament.
- 2) Quan es fan servir nucleòfils poc voluminosos, perquè poden accedir a l'àtom al qual cedeixen electrons.
- 3) Quan reaccionen amb substrats (R-S) en què el carboni al qual està unit el grup sortint és primari, perquè és més accessible.
- 4) Quan s'utilitzen dissolvents polars apròtics, ja que estableixen l'intermedi polar.

18.2.2 Substitució nucleòfila unimolecular (S_N1)

La reacció té lloc en un procés de dos passos. Si el nucleòfil emprat és neutre, després de l'atac del nucleòfil hi ha un tercer pas que és un equilibri en què es perd un protó.

1r pas: lent

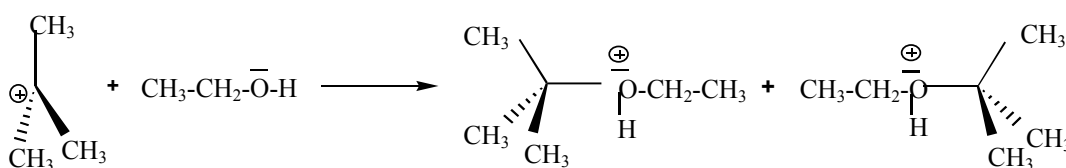
Es trenca l'enllaç del carboni amb el grup sortint i es forma un carbocatió.



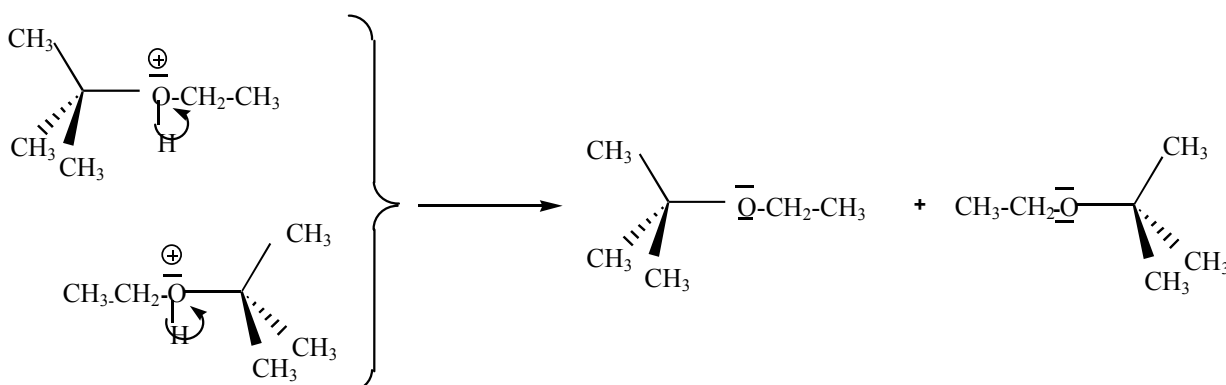
La velocitat depèn només del substrat (R-S), $v_R = k [R-S]$

2n pas: ràpid

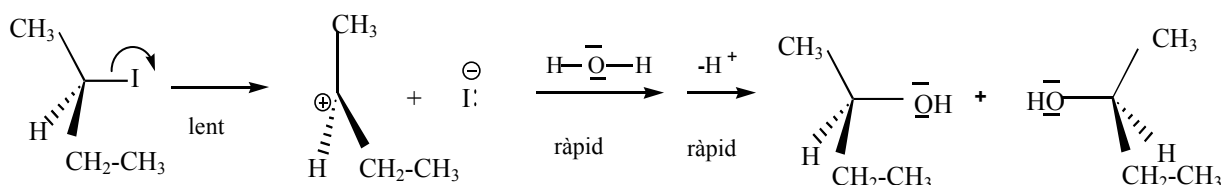
El carbocatió es combina amb el nucleòfil per formar el producte. El nucleòfil pot entrar per qualsevol de les dues cares del carbocatió ja que és pla. Si el carboni en què s'uneix el nucleòfil és un centre quiral s'aconsegueix una mescla al 50% de dos estereoisòmers (R i S) i s'obté un racèmic i, per tant, la mescla seria òpticament inactiva (*mescla racèmica*).



3r pas: ràpid: Pèrdua d'un protó, en els casos en què el nucleòfil emprat és neutre.



A la figura 18.2 es mostra el diagrama energètic de la reacció S_N1 del 2-iodobutà amb aigua:



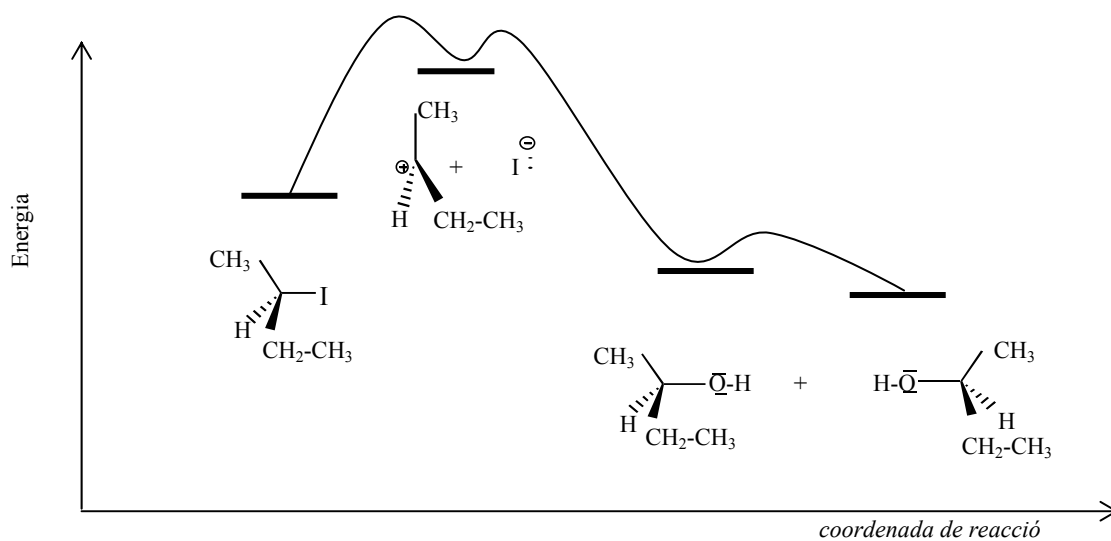


Fig. 18.2 Diagrama energètic de la reacció S_N1 entre el 2-iodobutà i l'aigua

A la figura 18.3 es mostren les energies de formació relatives dels carbocacions primari, secundari i terciari. S'observa que les energies segueixen l'ordre següent:

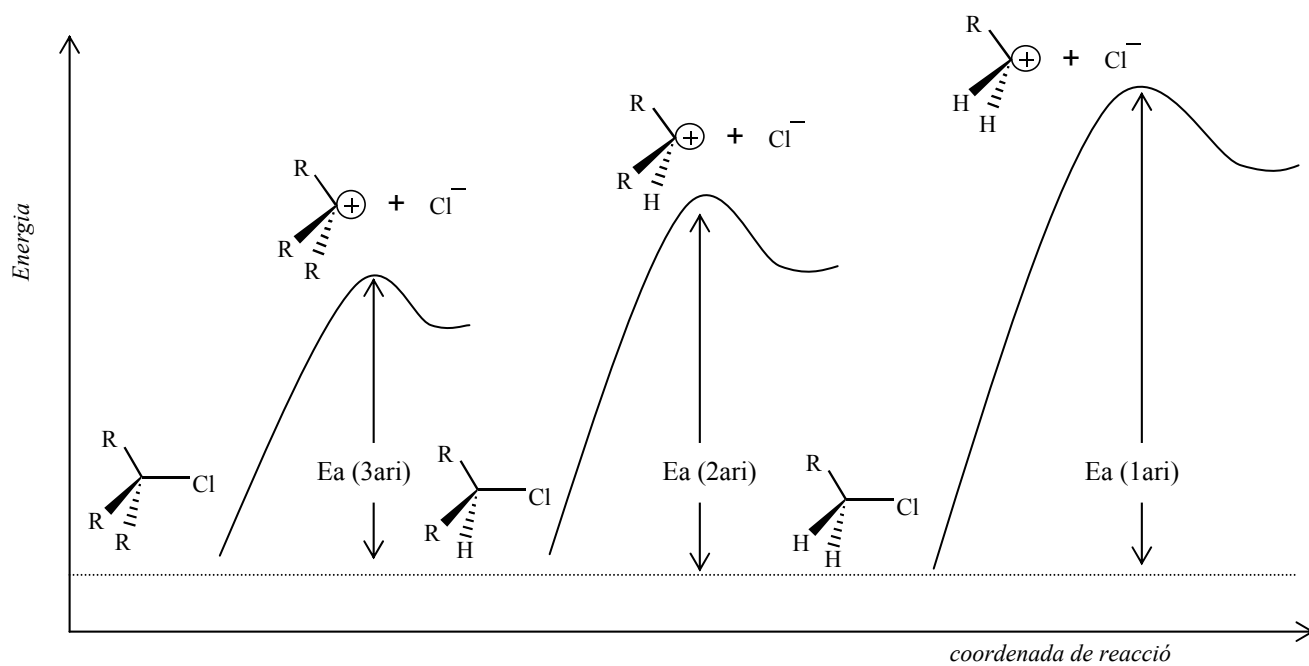
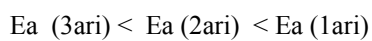


Fig. 18.3 Energies de formació dels carbocacions primari, secundari i terciari a partir d'un substrat

Les reaccions S_N1 estan afavorides al màxim si es donen els requisits següents:

- 1) Quan es fan servir nucleòfils febles, ja que són poc ràpids en l'atac al substrat.
- 2) Quan reaccionen amb substrats (R-S) en què el carboni al qual està unit el grup sortint (S) és terciari, ja que el carbocatió que és forma és més estable.
- 3) Quan es fan servir dissolvents polars, ja que s'estabilitza l'intermedi catiònic.

Si es donen els dos primers requisits, la formació del carbocatió és més ràpida que l'atac del nucleòfil.

18.3 Factors que afecten la rapidesa de les reaccions S_N2 i S_N1

18.3.1 Estructura del substrat

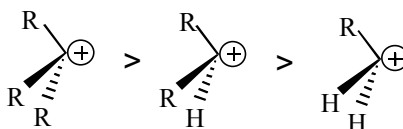
En carbonis primaris, la reacció S_N2 és ràpida. La part de darrere del carboni en què hi ha el grup sortint és més accessible que quan hi ha més grups units al carboni. En carbonis secundaris o terciaris està impedida i la reacció té lloc a una velocitat inferior.

A la taula 18.1 es pot veure una relació de compostos i les seves velocitats relatives en reaccions S_N2 .

Taula 18.1 Velocitats relatives en reaccions S_N2 d'alguns compostos

Compost	Velocitat relativa en S_N2
$\text{CH}_3\text{-X}$	30
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-X}$	1
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-X}$	0,02
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-X}$	0,00001 (10^{-5})
$(\text{CH}_3)_3\text{C-X}$	~ 0

Les reaccions S_N1 es donen fàcilment en els carbonis terciaris ja que el carbocatió que es forma és més estable.



18.3.2 Força del nucleòfil

En les reaccions S_N2 , cal que l'atac tingui lloc amb un nucleòfil fort per tal que l'enllaç del carboni amb el nucleòfil es formi alhora que es trenca l'enllaç del carboni amb el grup sortint.

En les reaccions S_N1 , cal que el nucleòfil sigui feble per tal que es formi el carbocatió abans de l'atac del nucleòfil.

18.3.3 Concentració

En la reacció S_N2 , la velocitat de reacció depèn de la concentració del nucleòfil i del substrat.

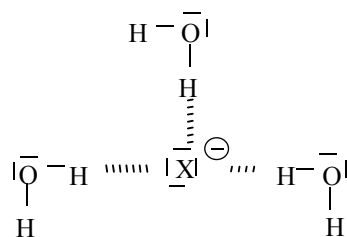
$$V_R = K [\text{Nu}] [\text{R-S}]$$

En la reacció S_N1 , la velocitat depèn només de la concentració del substrat.

$$V_R = K [\text{R-S}]$$

18.3.4 Efecte del dissolvent

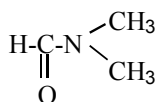
Un dissolvent pròtic solvata el nucleòfil formant enllaços intermoleculars per pont d'hidrogen i fa que el nucleòfil sigui menys reactiu (queda com atrapat). Normalment es fa servir aigua i, en comptes de fer servir el terme *solvatació*, es fa servir el d'hidratació.



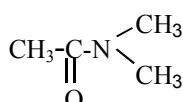
Per això en dissolvents pròtics els anions que formen els enllaços més forts són menys reactius. En dissolvents pròtics, com més electronegatiu sigui l'heteroàtom del nucleòfil, menys nucleòfil serà.



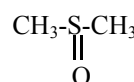
Els dissolvents polars apròtics dissolen compostos iònics i solvaten bé els cations però no els anions, la qual cosa suposa que estableixen el carbocatió (intermedi de la reacció S_N1) i no disminueixen la reactivitat dels anions. Alguns dels dissolvents apròtics habituals són:



DMF



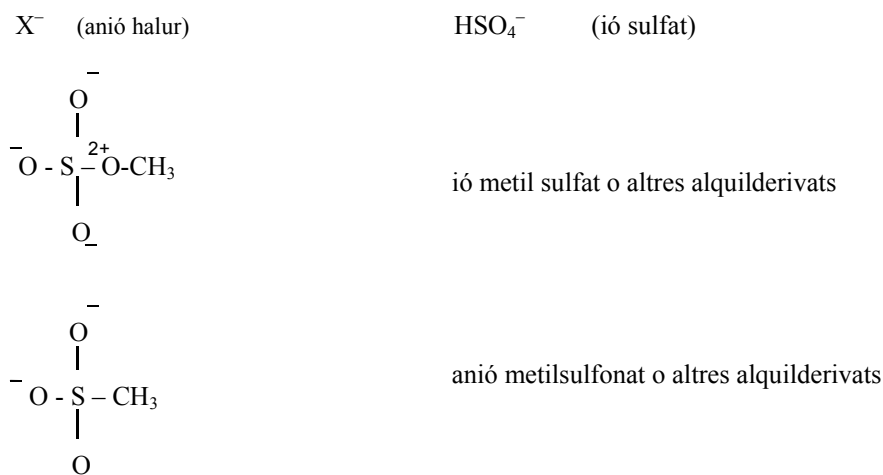
DMA



DMS

18.3.5 Grup sortint

En general, totes les bases conjugades d'àcids forts són bons grups sortints. Alguns dels més habituals són:

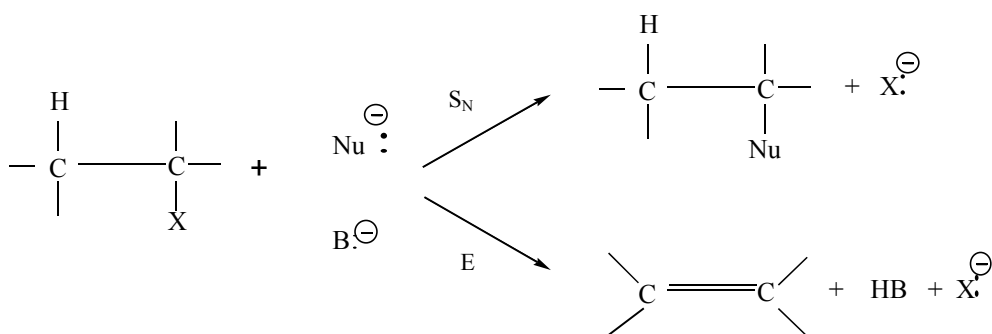


Els halurs són bons grups sortint; el Br^- s'empra al laboratori i el Cl^- a escala industrial.

18.4 Reacció d'eliminació (E)

Consisteix en l'eliminació d'una molècula petita a partir de la molècula de substrat i així es formen enllaços múltiples.

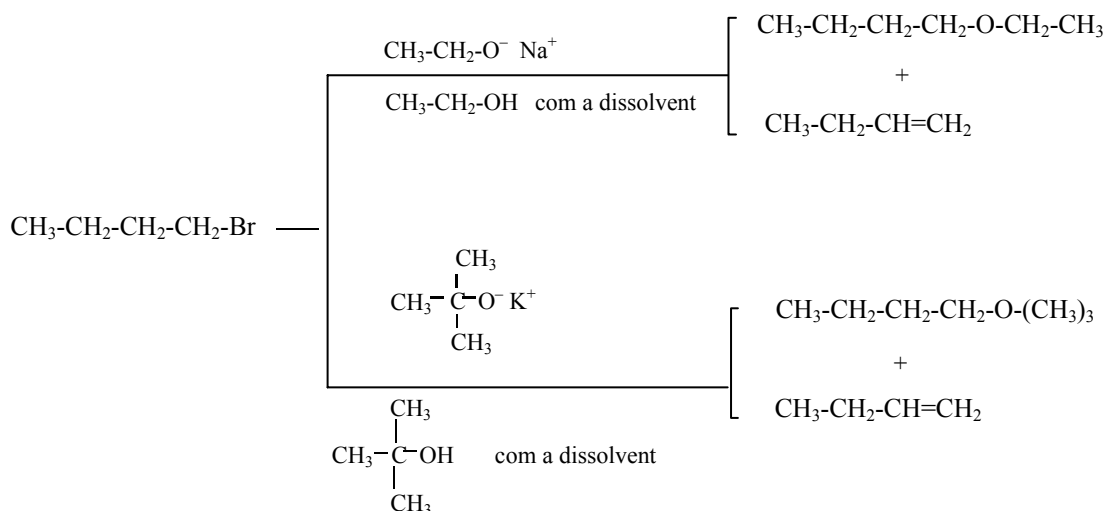
Sovint les reaccions d'eliminació es donen conjuntament amb les de S_N i estan en competència entre elles.



Les reaccions d'eliminació també poden ser de dos tipus, segons el mecanisme a través del qual tinguin lloc. Així, hi ha reaccions d'*eliminació unimolecular* (E1) i reaccions d'*eliminació bimolecular* (E2).

Perquè tinguin lloc les reaccions d'eliminació, cal:

- 1) Que s'utilitzi una base forta. Això equival a usar un nucleòfil fort.
- 2) Que la base forta emprada sigui voluminosa perquè arrenqui més fàcilment un hidrogen.
- 3) Que les temperatures de reacció siguin elevades ja que afavoreixen la reacció d'eliminació.



A la taula 18.2 es mostren les condicions de reacció per a reactius primaris, secundaris i terciaris, per tal que es donin les reaccions S_N o E .

Taula 18.2 Condicions de reacció per a les reaccions S_N i E de substrats primaris, secundaris i terciari

$\text{CH}_3\text{-X}$	$\text{R-CH}_2\text{-X}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{CH-X}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\ \\ \text{R} \end{array}$
S_N2	Majoritàriament S_N2 , amb nucleòfil fort	S_N2 , amb bases febles (I^- , CN^- , RCO_2^-)	S_N1/E_1 , amb solvòlisi E , amb base forta predomina E_2
	Majoritàriament E , amb base forta voluminosa (E_2)	E_2 , amb bases fortes (RO^-)	Amb T baixa, s'afavoreix S_N1 Amb T alta, s'afavoreix E_1

Com a resum, en el cas dels halurs terciaris la S_N1 i l' $E1$ competeixen. Quan té lloc la S_N1 , pot tenir lloc l' $E1$ o l' $E2$.

Si es fan servir nucleòfils febles i dissolvents polars la S_N1 i l' $E1$ competeixen.

Si es fan servir nucleòfils forts i un dissolvent menys polar s'afavoreix l' $E2$, ja que el carboni terciari estarà molt impedit davant de l'atac del nucleòfil.

Cal recordar també que els dissolvents pròtics disminueixen la velocitat de reacció de les S_N2 . En general, els dissolvents polars afavoreixen aquestes reaccions, atès que l'intermedi que es forma és un carbocatió (té càrrega positiva) i el poden estabilitzar.

18.5 Reactivitat dels halogenurs d'alquil

Els halogenurs d'alquil poden donar reaccions de S_N i/o E .

A continuació, es mostren les reaccions més habituals segons el tipus de substrat:

Halurs primaris	S_N2, E
Halurs secundaris	$S_N2, S_N1, E1, E2$
Halurs terciaris	$S_N1, E1, E2$

S'ha de tenir en compte que les reaccions de S_N i d' E estan en competència i que les condicions de reacció (força del nucleòfil, dissolvent, temperatura, grup sortint) determinen l'extensió en què tindran lloc.

Els halogenurs d'alquil s'obtenen fàcilment a través de la reacció d'addició electròfila d' HX a un alquè, o alquí.

A partir dels halogenurs d'alquil, es pot obtenir una àmplia gamma de productes mitjançant les reaccions S_N i/o E , tal com es mostra a la figura 18.4.

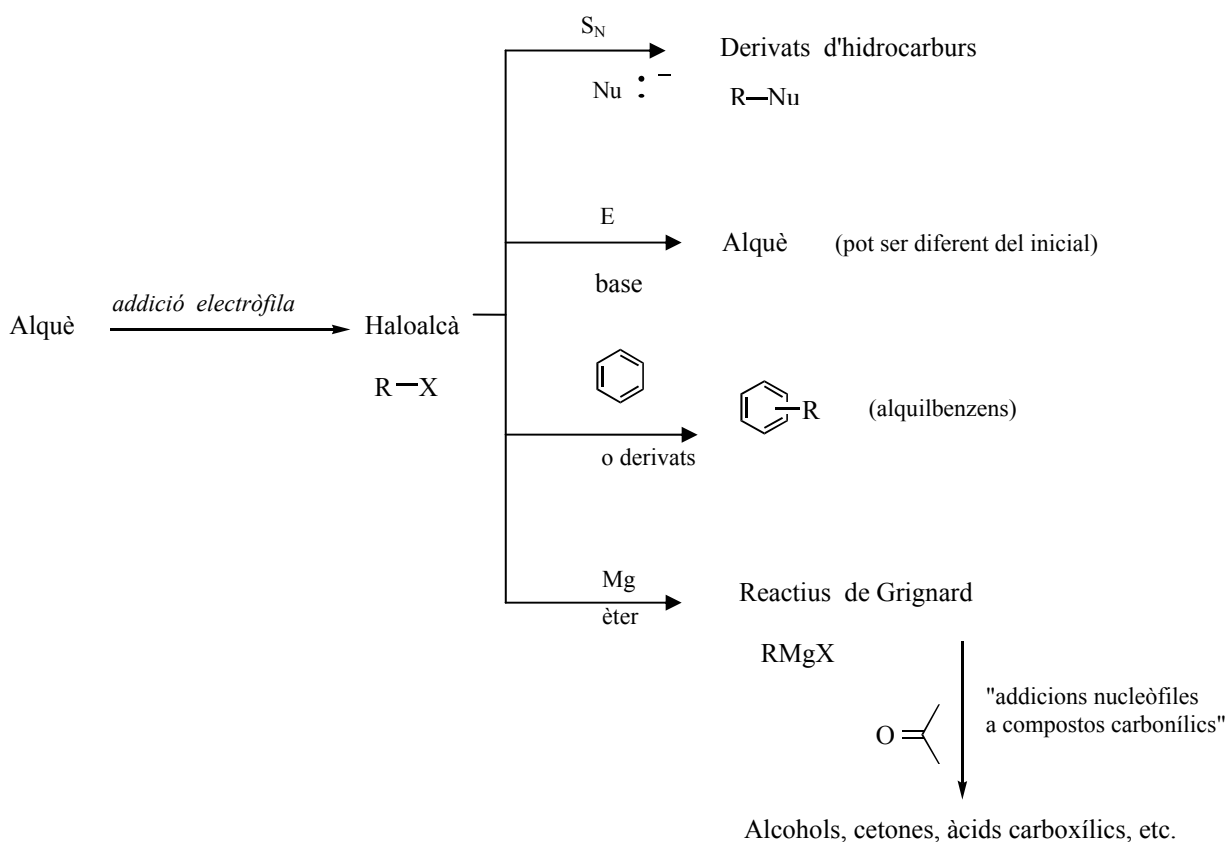
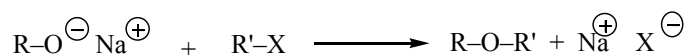
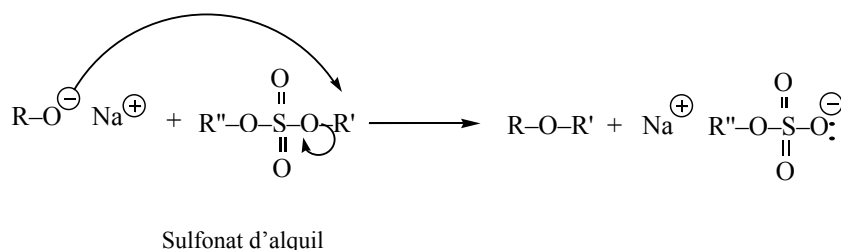
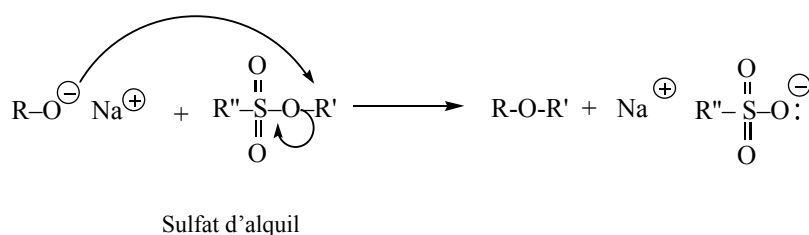


Fig. 18.4 Compostos que es poden obtenir a partir dels halogenurs d'alquil mitjançant reaccions S_N i/o E

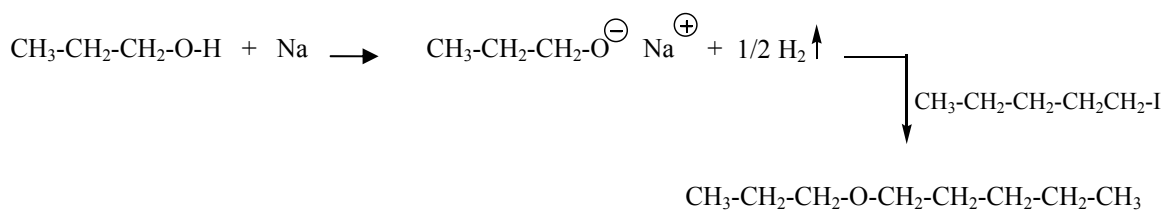
18.6.3 Formació d'èters asimètrics (Síntesi de Williamson)



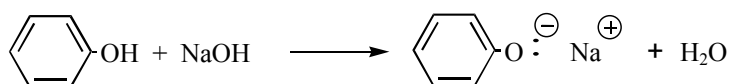
També es poden obtenir èters asimètrics a partir de l'alcòxid corresponent i altres reactius com el sulfonat d'alquil o bé el sulfat d'alquil, atès que els grup sulfat i sulfonat són bons grups sortint, igual que l'halur.



A continuació, es mostra la reacció de l'etanol amb sodi metàl·lic i iodur de pentil per obtenir el pentil propil èter.

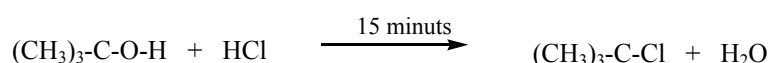
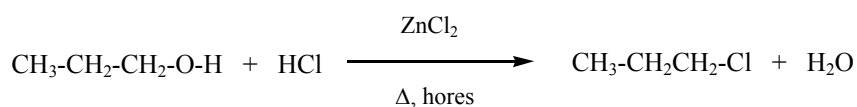


Per tal d'obtenir l'alcòxid (RO^-) es requereix una base forta com l'hidrur de sodi, o bé un reductor com el sodi metàl·lic. En el cas dels fenols, és possible obtenir el fenòxid corresponent amb una base més feble com el NaOH, ja que són més àcids.



18.6.4 Formació d'halogenurs d'alquil

Cal utilitzar un bon grup sortint i, com que el grup hidròxi no ho és, aquest es converteix en un ió oxoni protonant-lo en medi àcid; així el grup sortint és la molècula d'aigua.



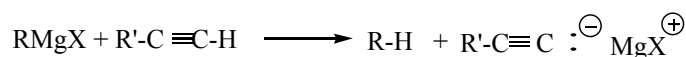
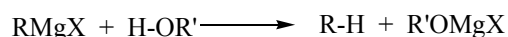
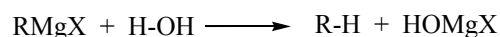
També es poden utilitzar agents halogenants com el clorur de tionil (Cl_2SO), el trihalogenur de fòsfor (PX_3) o el pentahalogenur de fòsfor (PX_5), que permeten convertir un alcohol en el seu halogenur.

18.7 Reactivitat dels compostos organometàl·lics

Els reactius organometàl·lics més habituals són els reactius de Grignard. Poden reaccionar com a:

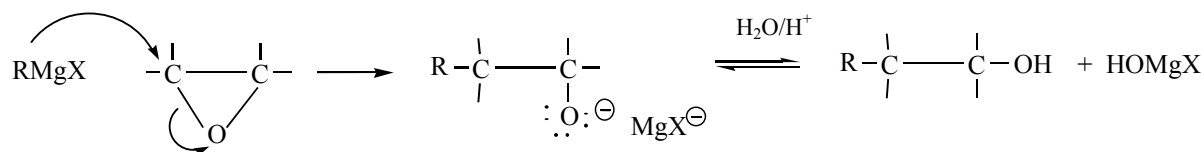
1) Bases

Són bastant fortes, per raó del seu caràcter parcialment iònic. De vegades, les reaccions com a bases no són desitjades, especialment quan ho fan amb el dissolvent.



2) Nucleòfils

Les reaccions en què actuen com a nucleòfils tenen molta importància en síntesi orgànica. Els reactius de Grignard poden participar en moltes reaccions. Poden atacar un epòxid obrint-ne l'anell i donar alcohols o alcòxids, segons quin sigui el medi en què es treballa.



De fet, els epòxids es poden atacar amb diversos nucleòfils. En medi aquós àcid o bé alcalí, s'obren i donen diols. En medi neutre, també es poden descompondre però la reacció és molt més lenta.

Els compostos organometàl·lics també actuen com a nucleòfils en reaccions d'addició nucleòfila, típica dels compostos carbonílics.

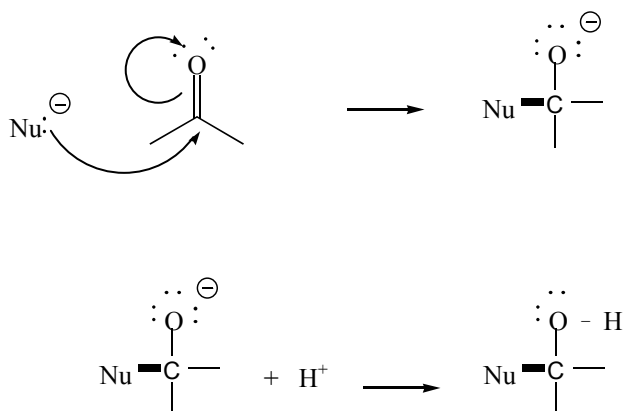
19 Reactivitat dels compostos carbonílics

Els compostos carbonílics poden addicionar nucleòfils ja que el carboni del grup carbonil (C=O) es comporta com a electròfil.

Podem diferenciar:

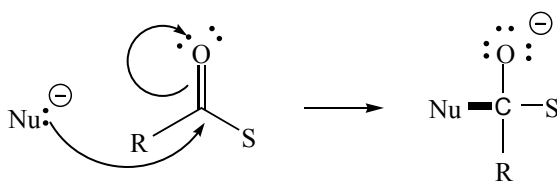
1) Aldehids i cetones

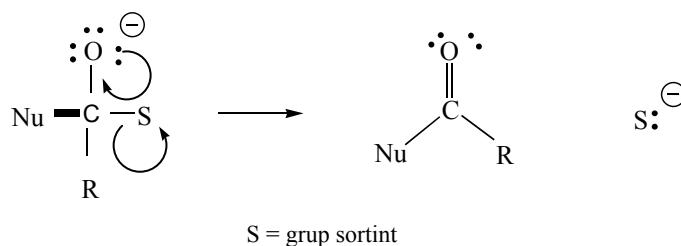
L'enllaç doble C=O es converteix en un enllaç simple que, quan la reacció es fa en un dissolvent pròtic (com un alcohol o aigua), es completa amb l'addició d'un protó sobre l'àtom d'oxigen carregat negativament.



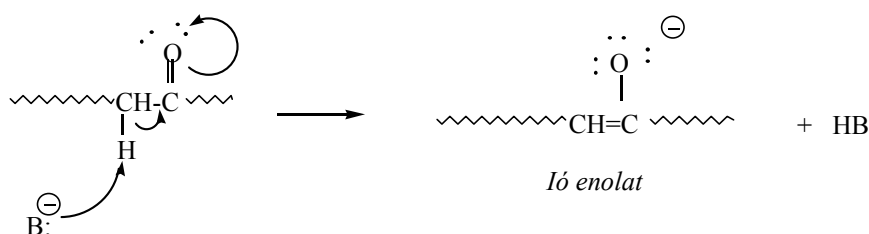
2) Àcids carboxílics i els seus derivats

Després d'addicionar el nucleòfil es produeix una reacció d'eliminació on el grup que s'elimina depèn del compost de partida: alcoxi (en els èsters), amino (en les amides), carboxi (en els anhídrids d'àcid), halo (en els halurs d'àcid), etc.





Els hidrogens alfa ($H\alpha$) dels compostos carbonílics són relativament àcids i, amb l'ajut d'un catalitzador bàsic, es poden formar els anions corresponents, que estan en equilibri amb la forma enòlica, anomenada genèricament *enolat*. Els enolats són anions que tenen la càrrega negativa sobre un àtom d'oxigen i poden actuar com a nucleòfils forts.



La base utilitzada s'escull segons l'acidesa dels $H\alpha$ i, per tant, ha de ser suficientment forta perquè hi puguin reaccionar.

L'acidesa dels $H\alpha$ dels compostos carbonílics segueix l'ordre següent:

halurs d'acil > anhídrids d'àcid > aldehids > cetones > èsters > nitrils > amides

19.1 Reacció d'addició nucleòfila al carboni carbonílic

Hi ha diversos nucleòfils que es poden afegir, com ara els alcohols (R-OH), l'aigua (H_2O), els reactius de Grignard, etc.

19.1.1 Addició nucleòfila de reactius de Grignard

Els reactius de Grignard (compostos organometàl·lics de magnesi, R-Mg-X) són nucleòfils d'una força mitjana respecte als altres compostos organometàl·lics i són relativament forts respecte dels nucleòfils més habituals no organometàl·lics.

L'addició dels reactius de Grignard permet obtenir alcohols primaris, secundaris o bé terciaris de forma selectiva a partir de cetones i àcids carboxílics, tal com es mostra a la taula 19.1.

Cal observar que, tot i que només utilitzem els derivats de magnesi, es poden utilitzar compostos organometàl·lics de força reactiva diferent si es vol aturar la reacció en l'estadi de cetones o aldehids quan es fa reaccionar amb derivats d'àcids.

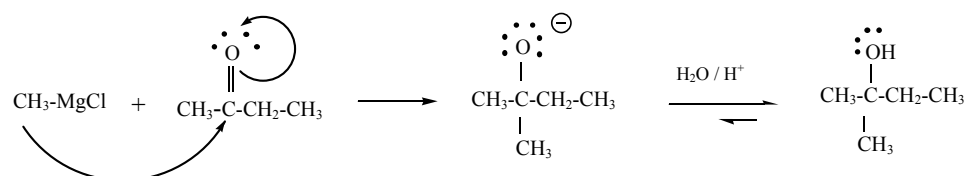
Taula 19.1 Productes de la reacció dels reactius de Grignard ($R-Mg-X$) amb compostos carbonílics

REACTIU		PRODUCTE	PRODUCTE DE LA HIDRÒLISI		RENDIMENT
Nom	Fórmula		Nom	Fórmula	
Formaldehid	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$R-CH_2-OMgX$	alcohol 1ari	$R'-CH_2-OH$	bo
Aldehid	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-CH-OMgX \end{array}$	alcohol 2ari	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-CH-OH \end{array}$	bo
Cetona	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}'' \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-C-OMgX \\ \\ R'' \end{array}$	alcohol 3ari	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-C-OH \\ \\ R'' \end{array}$	bo / regular
Diòxid de carboni	CO_2	$R'-CO_2MgX$	àcid carboxílic	$R'-CO_2H$	bo
Èster	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{RO} \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-COMgX \\ \\ R' \end{array}$	alcohol 3ari	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-COH \\ \\ R' \end{array}$	bo / regular
Clorur d'acil	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-COMgX \\ \\ R' \end{array}$	alcohol 3ari	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-COH \\ \\ R' \end{array}$	bo / regular

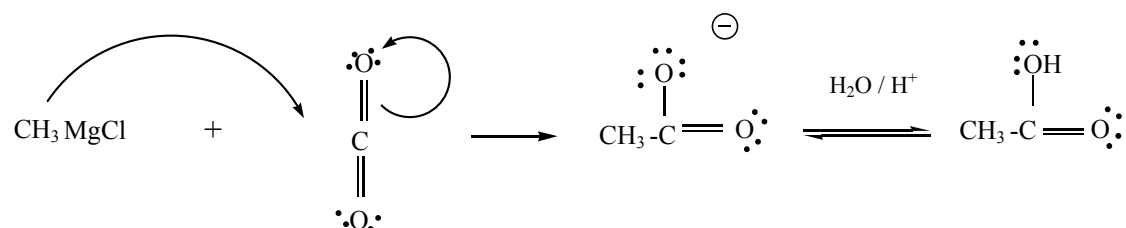
La reacció del reactiu de Grignard amb àcids carboxílics no té interès, ja que actuen com a bases abans que com a nucleòfils.

A continuació, es mostren alguns exemples de reaccions d'addició de reactius de Grignard a compostos carbonílics:

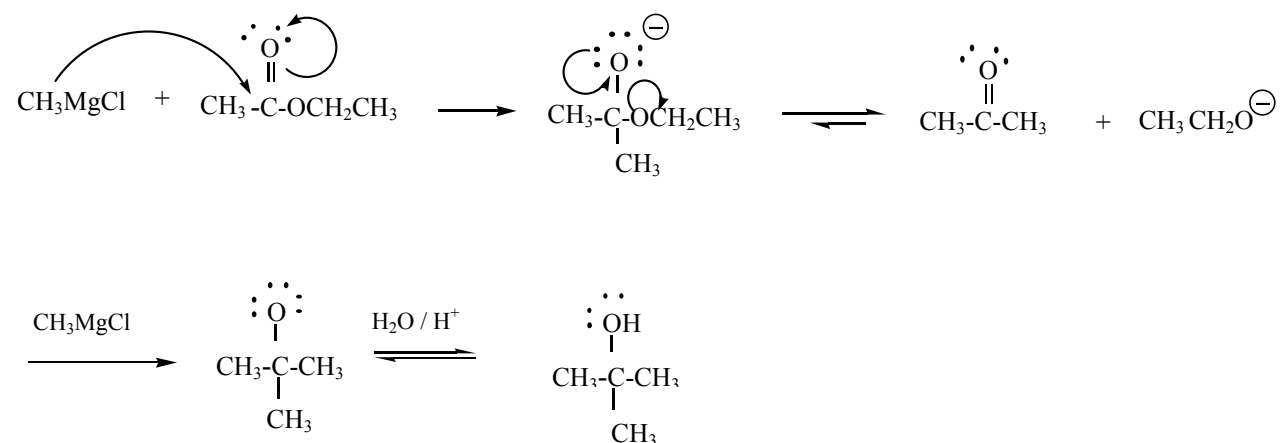
Exemple 1



Exemple 2

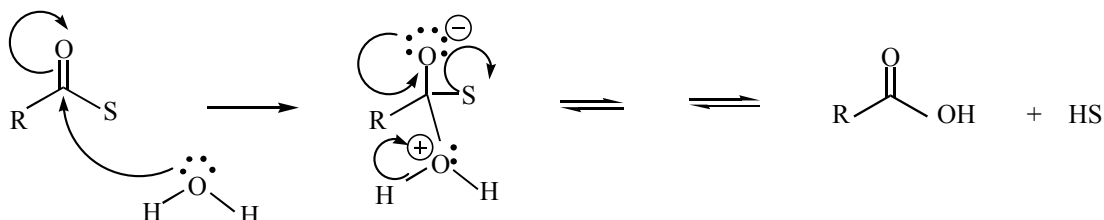


Exemple 3

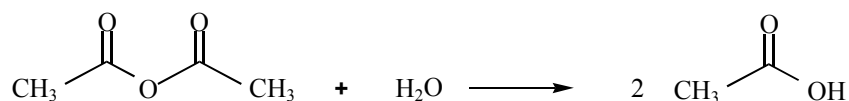
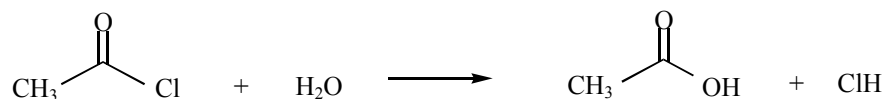


19.1.2 Hidròlisi dels derivats d'àcid carboxílic

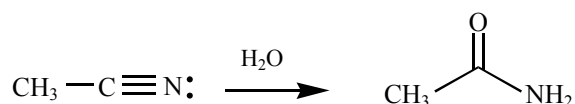
S'anomena *hidròlisi* l'addició nucleòfila d'aigua a un derivat d'àcid carboxílic. Mitjançant aquesta reacció s'obté l'àcid carboxílic corresponent (o bé el seu carboxilat, si es tracta d'un medi bàsic) i un subproducte que generalment és de baixa massa molar (ClH, NaCl, ROH, NH₃, etc.).



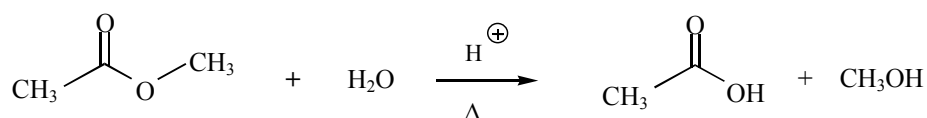
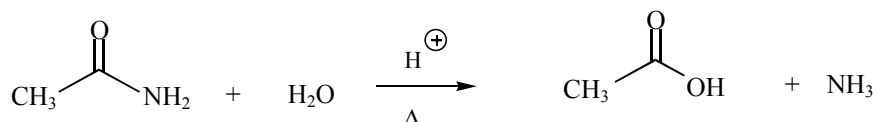
La hidròlisi dels halogenurs d'acil o dels anhídrids d'àcid són reaccions molt ràpides, que fins i tot poden requerir algun control, ja que són exotèrmiques.



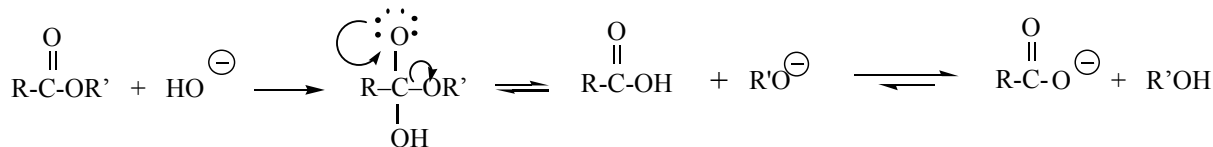
La hidròlisi dels nitrils és ràpida fins a l'estadi de formació de les amides corresponents.



L'amida també es pot hidrolitzar, però en aquests compostos, igual que amb els èsters, cal fer servir un catalitzador, ja que la reacció d'addició d'aigua al derivat en qüestió és lenta. La catàlisi pot ser àcida o bé bàsica.

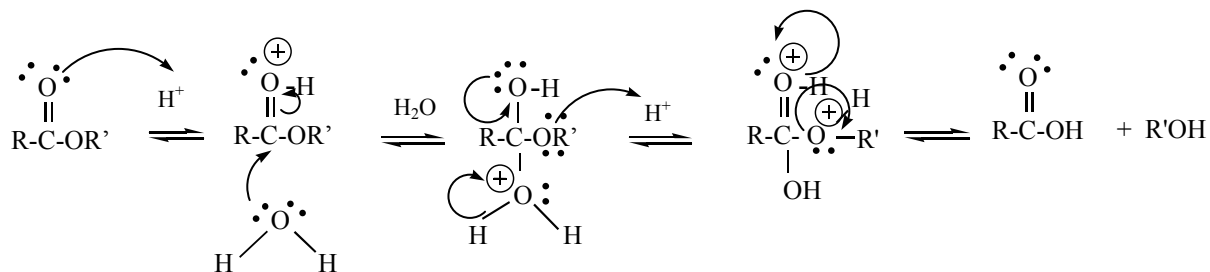


La *hidròlisi bàsica d'un èster* té lloc a través d'un mecanisme de dos passos. En el primer pas es produeix l'atac del grup hidròxid, que és un nucleòfil relativament fort i, per tant, l'atac és ràpid. En el primer equilibri, el grup alcòxid sortint (RO^-) és comparable al grup hidròxid (HO^-).



Com que l'àcid carboxílic és més àcid que l'alcohol, l'últim equilibri estarà desplaçat cap a la dreta.

La *hidròlisi àcida d'un èster* té lloc a través d'un mecanisme de quatre etapes. En aquest cas, el nucleòfil és l'aigua i la catàlisi àcida facilita la reacció en augmentar la velocitat a què té lloc.

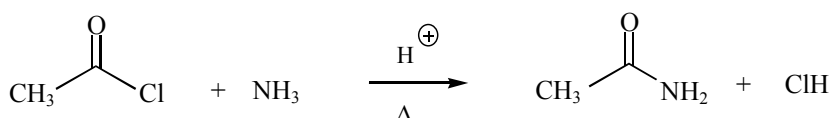
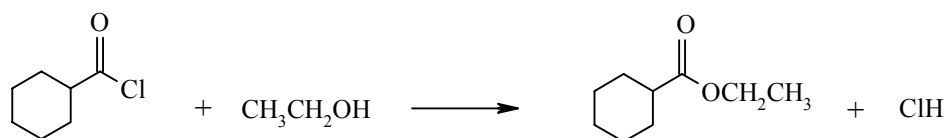


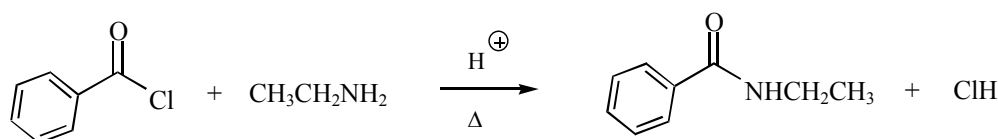
La *hidròlisi neutra d'un èster* consisteix en l'addició nucleòfila de l'aigua i, com que es tracta d'un nucleòfil feble, és un procés lent. Les hidròlisis en medi neutre són molt més lentes que les que estan catalitzades en medi bàsic o àcid.

19.1.3 Obtenció de derivats d'àcid carboxílic

Alguns derivats d'àcid (èsters, amides, *N*-alquilamides i anhídrids d'àcid) es poden obtenir per addició nucleòfila d'un alcohol, amoníac, *N*-alquilamina i anió carboxilat a l'halur d'acil corresponent, seguida d'una eliminació. Globalment té lloc la substitució del grup sortint pel nucleòfil entrant.

No cal catalitzar aquestes reaccions ja que es parteix d'un halur d'acil que és molt reactiu, però sí que seria convenient la catàlisi si es partís d'altres derivats d'àcid carboxílic menys reactius.

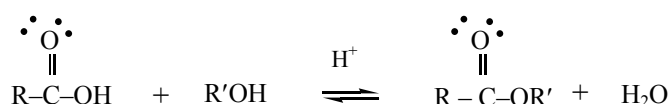




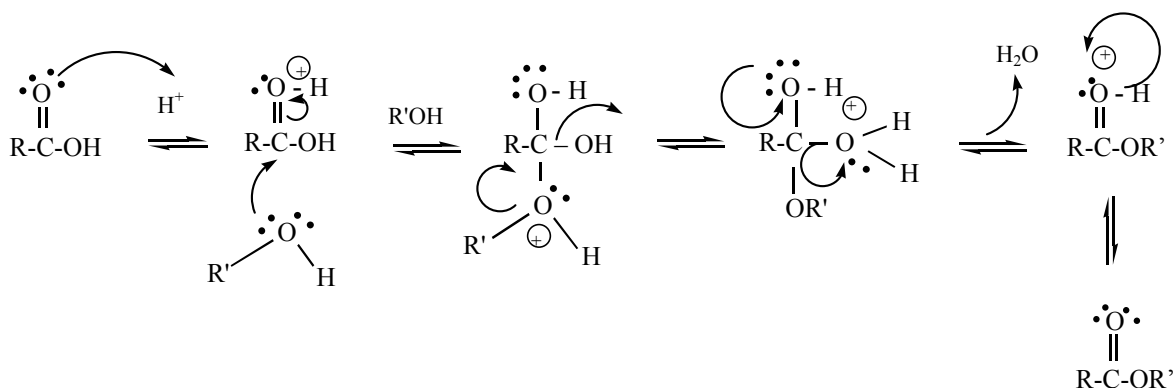
19.1.4 Altres addicions nucleòfiles d'interès especial

Hi ha una gran diversitat de nucleòfils que es poden addicionar als compostos carbonílics, però els que tenen més interès són els alcohols (ROH), l'amoniac (NH₃) o les alquilamines (RH₂N, R₂HN), l'anió carboxilat.

Podem destacar l'*esterificació*, que consisteix en l'addició d'un alcohol a un àcid carboxílic, amb l'eliminació posterior d'una molècula d'aigua per tal d'obtenir un èster. Com en el cas de la hidròlisi, també es pot realitzar amb catalisi àcida o bàsica.



El mecanisme d'aquesta reacció catalitzada per àcid és un procés de diverses etapes, tal com es mostra a continuació:



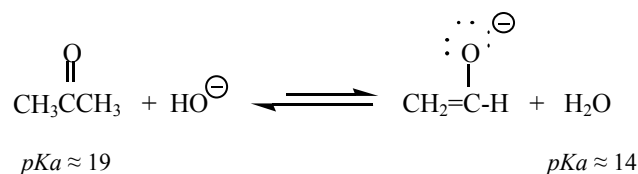
19.2 Reactivitat dels ions enolat

19.2.1 Els anions enolat com a nucleòfils

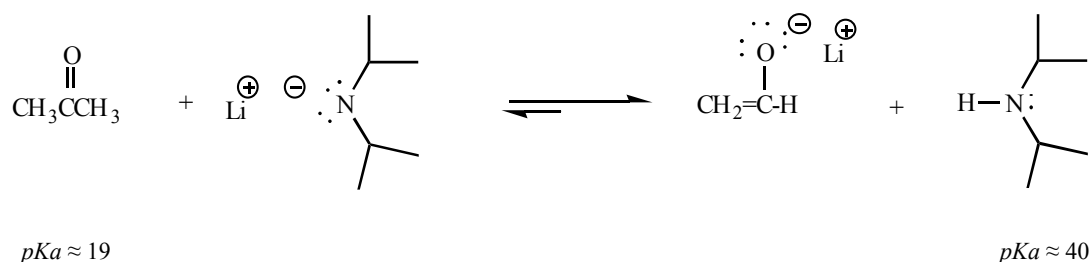
Els ions enolat poden actuar com a nucleòfils en diverses reaccions: S_N2, addició nucleòfila, condensació. També poden actuar com a bases.

19.2.2 Formació d'anions enolat en aldehids i cetones

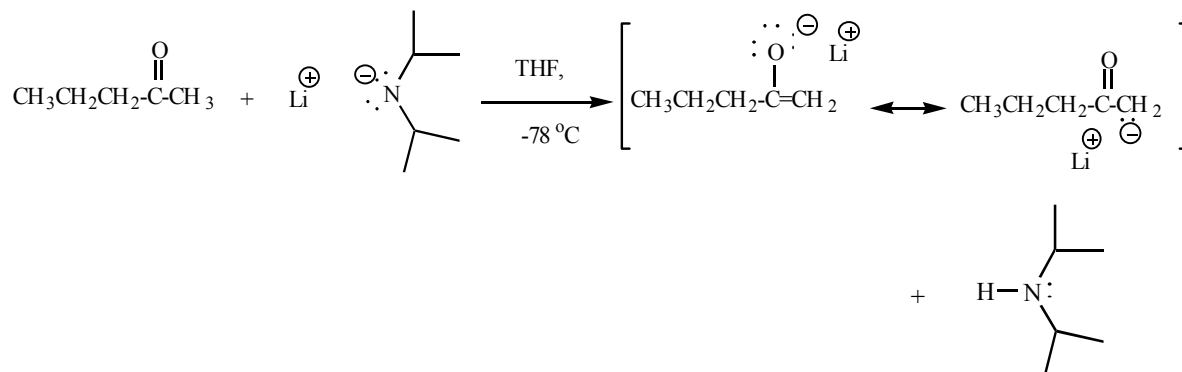
Es pot arrencar un H_α respecte del grup carbonílic amb hidròxid de sodi (NaOH), però és una base molt feble per fer-ho i la proporció d'anió enolat que es forma és molt baixa. Com que l'anió enolat és molt reactiu, reacciona ràpidament un cop s'ha format.



Si es tracta el compost carbonílic amb una base més forta, com ara l'amidur, es pot aconseguir la transformació en l'anió enolat en una gran extensió.

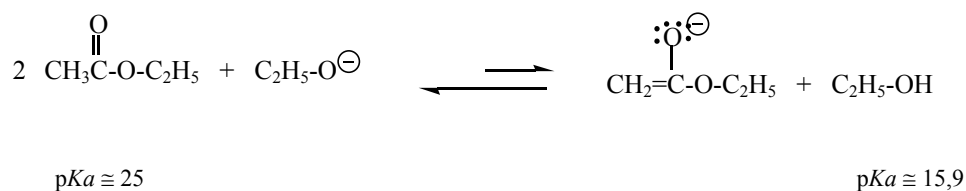


L'amidur de diisopropilliti és conegut amb les sigles LDA. Com que és, a més, una base voluminosa, tan sols pot accedir als H α més externs o accessibles.

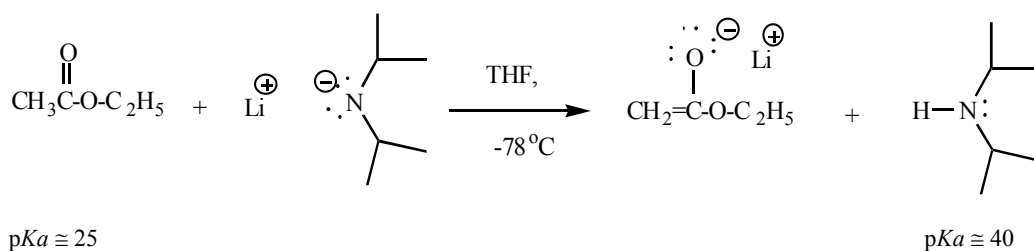


19.2.3 Formació d'anions enolat en èsters o altres derivats d'àcid carboxílic

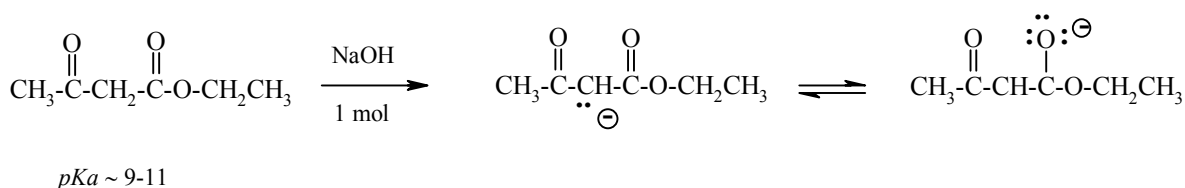
L'anió enolat format a partir d'un èster i l'anió etòxid és un bon nucleòfil i reacciona ràpidament.



Utilitzant amidur, l'equilibri està totalment desplaçat cap a la formació de l'anió enolat.

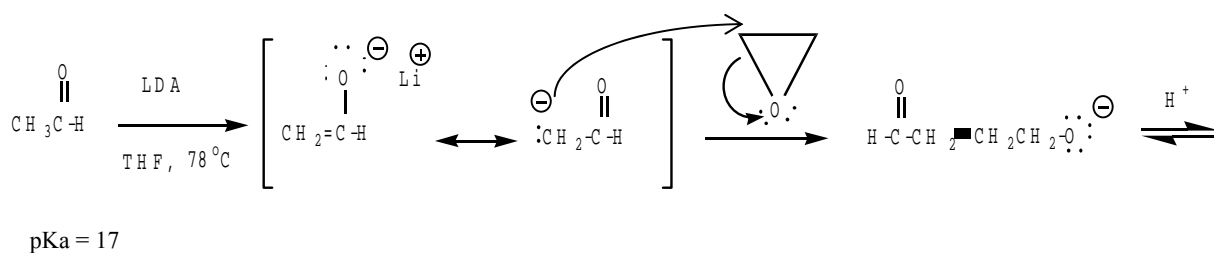
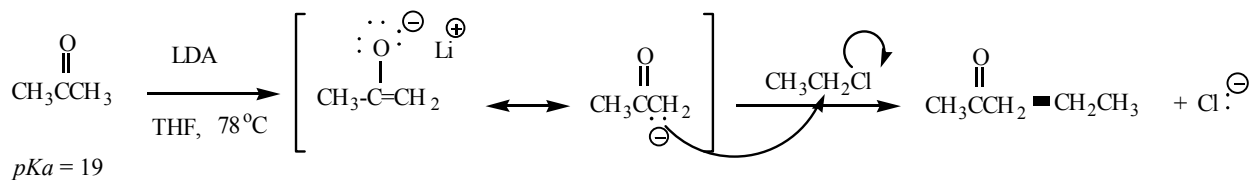


L'anió enolat es forma ràpidament en els compostos 1,3-dicarbonílics ja que els H α situats entre els dos grups carbonil són força més àcids (pK_a ~ 9-11).

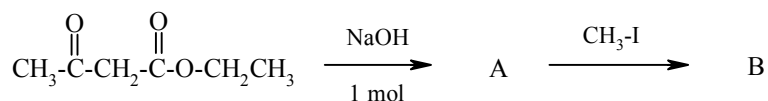


19.2.4 Alquilació en el C α dels compostos carbonílics

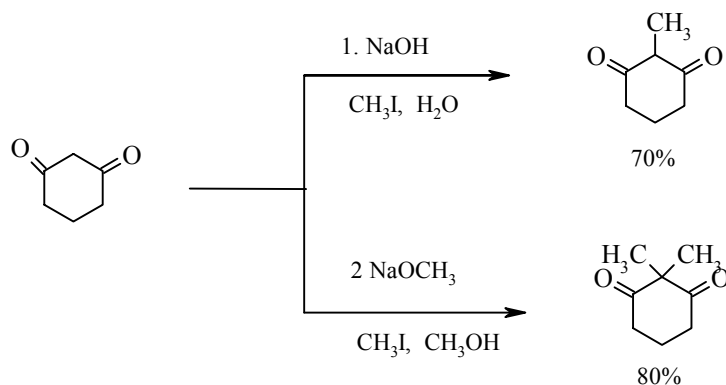
Els anions enolat dels compostos carbonílics són nucleòfils i participen en reaccions de substitució S_N2 amb halogenurs d'alquil.



Exercici: Completeu el següent: si en formar-se el compost B, el medi encara és bàsic (excés de NaOH) i hi ha iòd de metil en excés, pot continuar reaccionant?

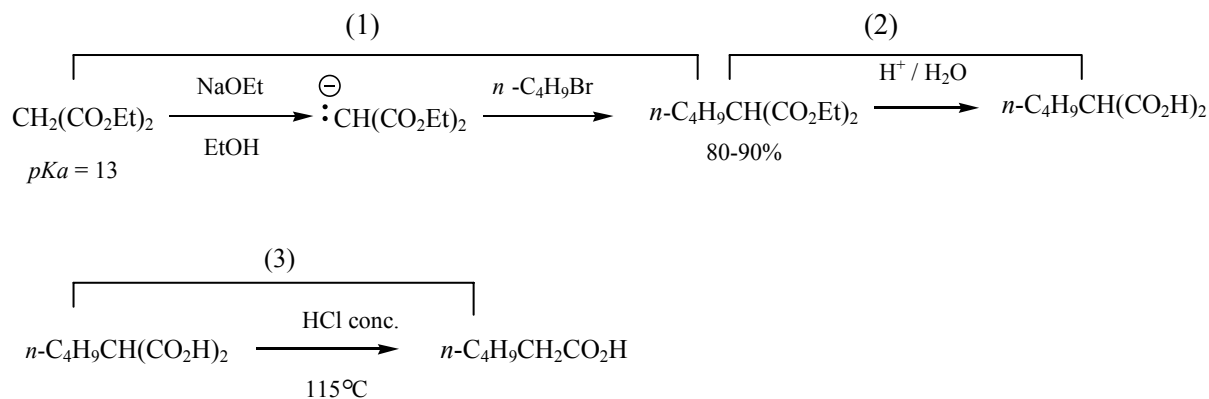


L'alquilació té una gran importància especialment en els compostos 1,3-dicarbonílics i sobretot amb l'èster malònic, ja que a més de ser fàcil d'obtenir és un producte barat.

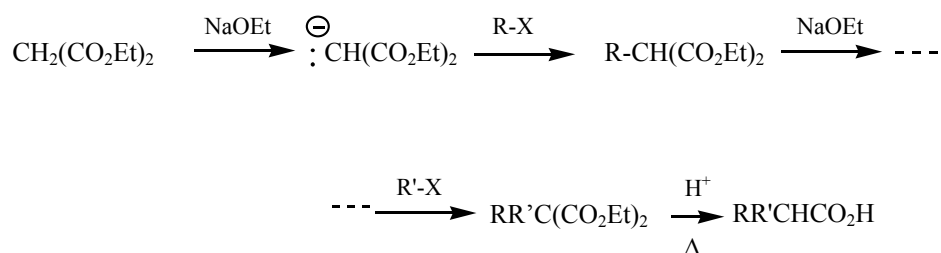


L'alquilació de l'èster malònic, seguida de dues reaccions més, proporciona una síntesi general d'àcids i cetones. A continuació s'especifiquen aquestes reaccions:

- 1) Alquilació de l'èster malònic: en un medi bàsic, es forma amb facilitat l'anió malònic i aquest es fa reaccionar (S_N2) com a nucleòfil amb un halur d'alquil.
- 2) Hidròlisi dels grups èster (-COOR), els quals es transformen en grups carboxil (-COOH) (vegeu l'apartat 19.1.2)
- 3) Descarboxilació: consisteix en l'eliminació d'un dels grups carboxil (vegeu l'apartat 19.5)



Atenent l'estequiometria de la reacció, podria tenir lloc la dialquilació.

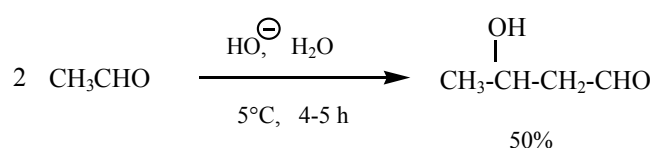


19.3 Condensacions entre compostos carbonílics de segon grau d'oxidació: aldehids i cetones

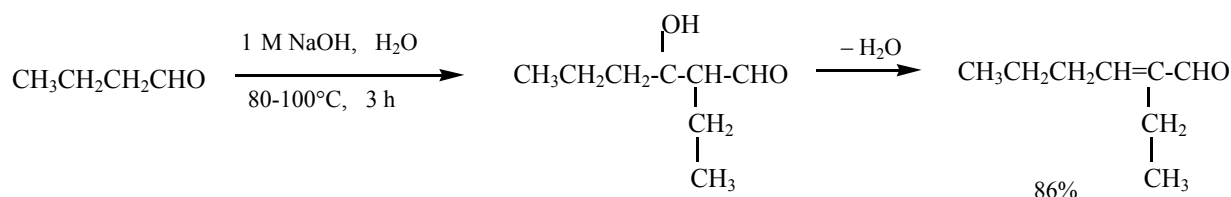
19.3.1 Condensació aldòlica

Reacció d'addició d'un enol o enolat al grup carbonil d'un altre compost, en solució aquosa o etanòlica.

El nom prové de la reacció que experimenta l'acetaldehid amb ell mateix que dona com a resultat un producte que conté un grup aldehid (ald) i un grup hidroxil (ol), és a dir, un *aldol*.

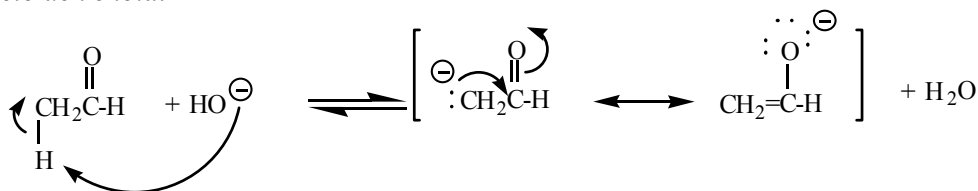


Si la condensació aldòlica es fa en condicions fortes (augmentant la concentració de la base o la temperatura), l'aldol es deshidrata (perd aigua) amb eliminació del grup hidroxil que està en posició β , juntament amb un $\text{H}\alpha$.

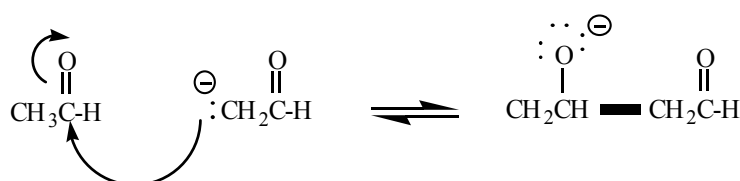


Sense conèixer el mecanisme d'aquesta reacció, és difícil preveure quin serà el producte final. A continuació es mostra el mecanisme de la condensació aldòlica de l'acetaldehid. És un procés que consta de quatre etapes:

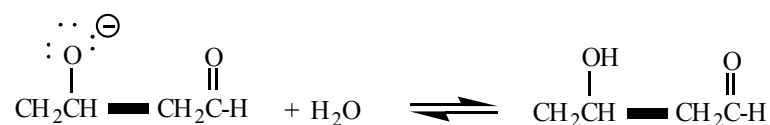
1) Formació de l'enolat



2) Addició nucleòfila de l'enolat al carbonil d'una altra molècula d'acetaldehid

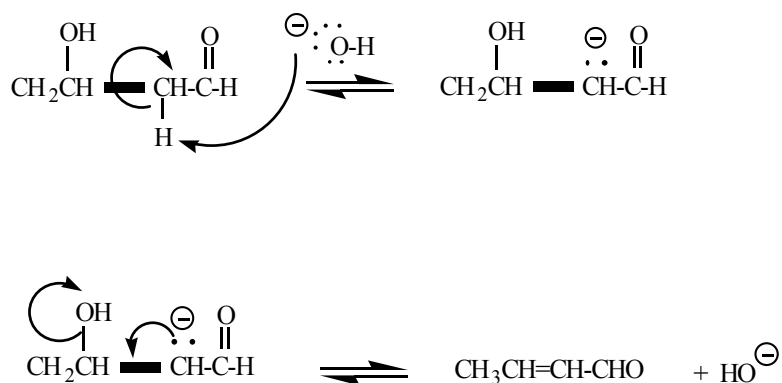


3) Protonació de l'anió resultant de la condensació, en medi aquós

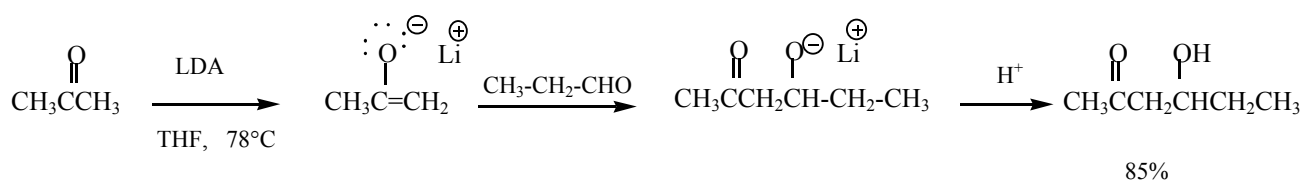


4) Deshidratació

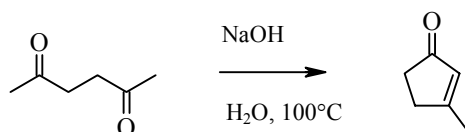
Si les condicions són adequades, com és ara si hi ha excés de base, es deshidrata. També s'afavoreix l'eliminació d'H₂O si es treballa a temperatures elevades.



La base LDA és prou forta per formar l'anió enolat de l'acetona:



La condensació aldòlica també pot tenir lloc de forma intramolecular:

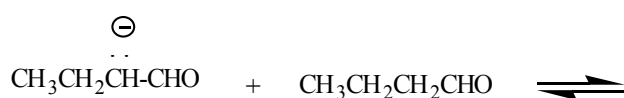
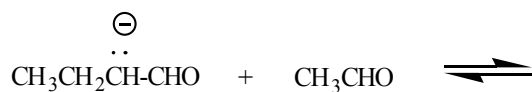
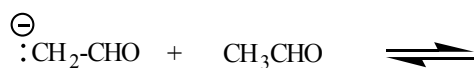


19.3.2 Condensació aldòlica encreuada

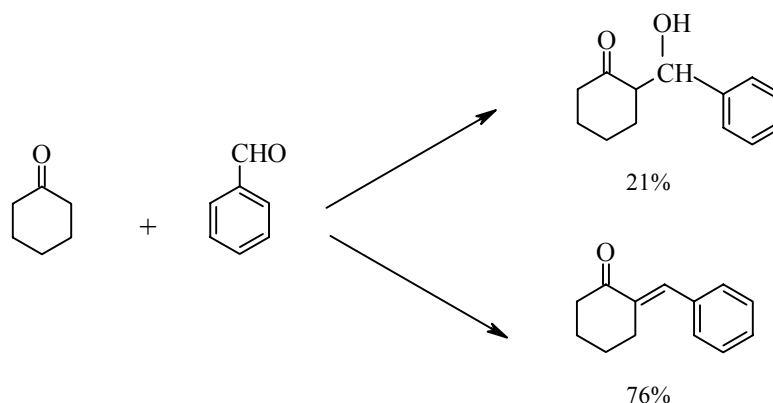
Si es tracta de dos aldehids diferents amb una base, és possible obtenir quatre productes. Aquestes reaccions que donen mesclades de productes acostumen a ser poc interessants a menys que un dels reactius no tingui $H\alpha$, o que el grup carbonil no sigui reactiu, fet que limita els possibles productes obtinguts.



Cadascun dels anions enolat formats pot reaccionar amb cadascun dels aldehids. Es poden obtenir quatre productes finals.



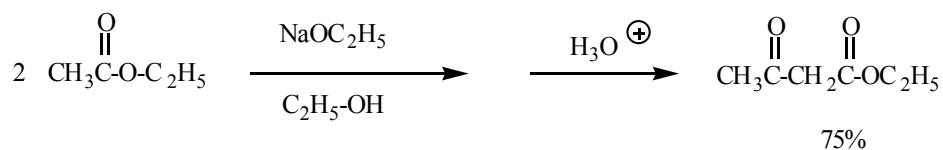
Exemple:



19.4 Condensacions entre compostos carbonílics de 3r grau d'oxidació o d'aquests amb aldehids i/o cetones

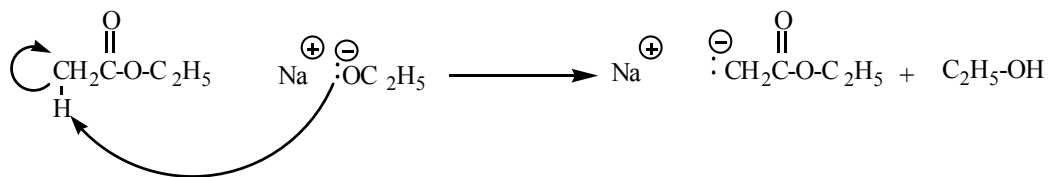
19.4.1 Condensació de Claisen

Consisteix en la condensació entre l'anió d'un èster i una altra molècula d'èster no ionitzada, que dona un β -cetoèster.

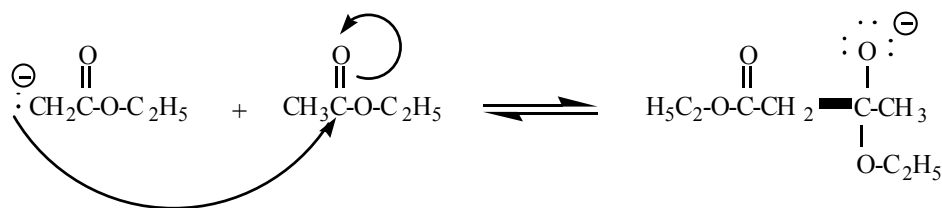


A continuació es mostra el mecanisme de la condensació de l'acetat d'etil. És un procés que consta de cinc etapes.

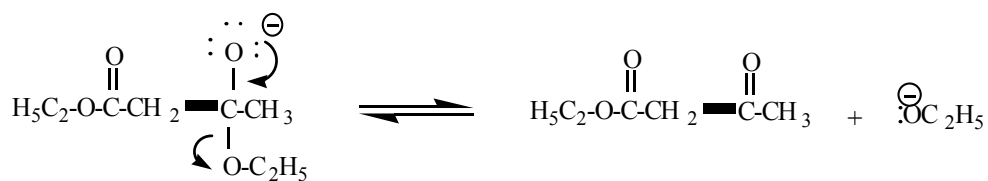
1) Formació de l'enolat amb una base (l'etòxid sòdic)



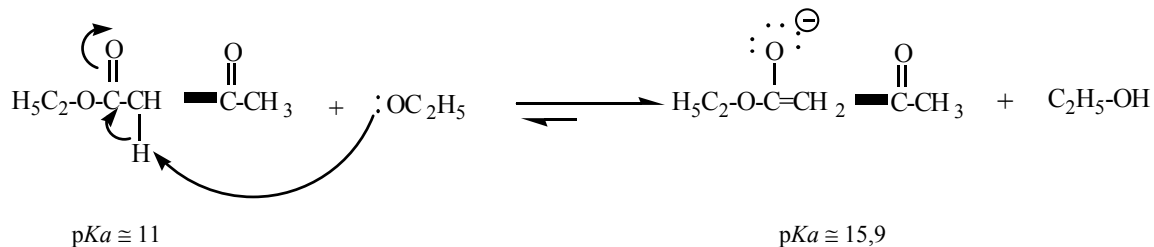
2) Addició nucleòfila al carbonil de l'acetat d'etil



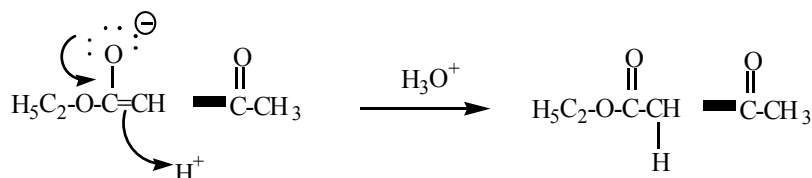
3) Eliminació de l'etòxid. Es podria dir que l'enolat ha substituït l'etòxid.



- 4) El producte resultant, β -cetoèster, té $H\alpha$ més àcids que el de l'acetat d'etil, donat que es troba entre dos grups carbonil, ja que en el medi s'hi troba una base (l'etòxid) i es dona l'equilibri següent:

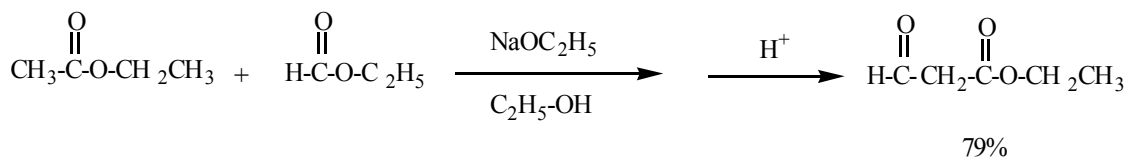


- 5) En un medi àcid, l'equilibri reverteix en la direcció del β -cetoèster



19.4.2 Condensació de Claisen encreuada

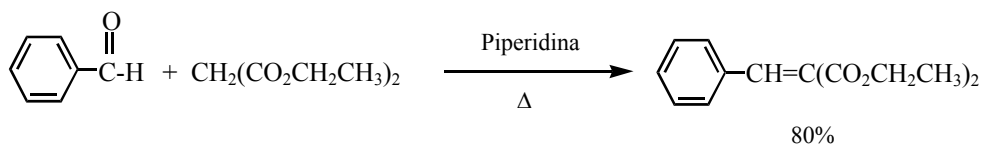
Es pot efectuar si un dels components no té $H\alpha$, tal com es mostra a l'exemple següent:

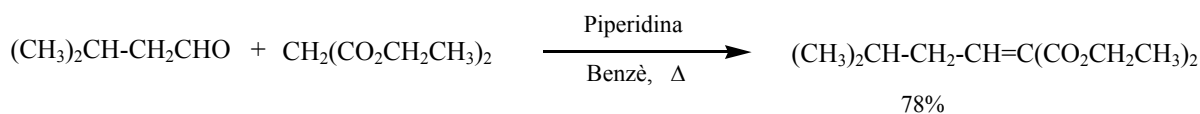


19.4.3 Condensació de Knoevenagel

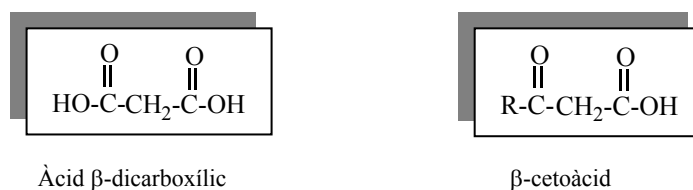
Consisteix en la reacció de l'àcid malònic amb aldehyds i cetones, en condicions bàsiques, i se n'obtenen dièsters α,β -insaturats.

Aquesta reacció és molt semblant a la condensació aldòlica i a la reacció d'anions enolat d'èster amb aldehyds i cetones.

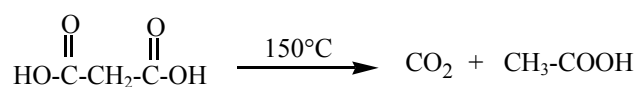




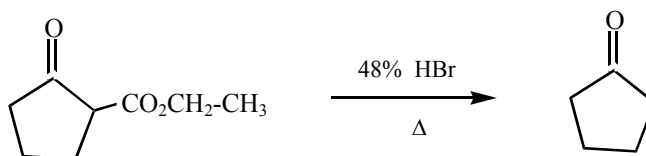
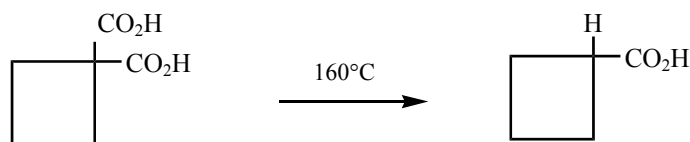
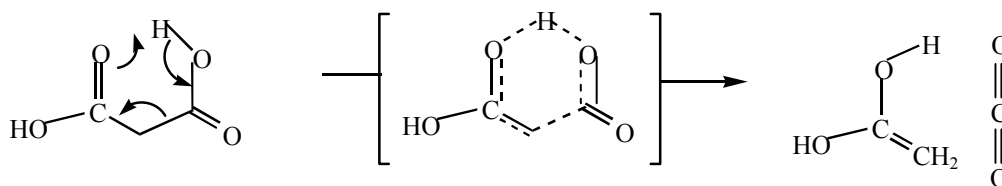
19.5 Descarboxilació dels àcids β -dicarboxílics i dels β -cetoàcids



L'àcid malònic es descarboxila suaument en escalfar-se a 150°C i se n'obté àcid acètic.



Aquesta reacció de descarboxilació la donen tots els 1,3-diàcids i els β -cetoàcids. Té lloc a través d'un mecanisme concertat amb un estat de transició de sis centres, amb un moviment de sis electrons, de forma semblant a com tenia lloc la reacció de Diels-Alder.



20 Reaccions d'oxidació i de reducció dels compostos orgànics

Els conceptes habituals d'*oxidació*, com l'augment del nombre d'electrons que té una espècie química, i de *reducció*, com la disminució del nombre d'electrons d'una espècie química, no són massa útils per comparar els diferents estats d'oxidació dels compostos orgànics. Per tant, es faran servir els criteris generals següents:

L'oxidació d'un compost orgànic és aquella transformació que augmenta el nombre d'enllaços C-O o bé que disminueix el nombre d'enllaços C-H.

La reducció és el procés invers al d'oxidació, per tant, és la disminució del nombre d'enllaços C-O o bé l'augment del nombre d'enllaços C-H.

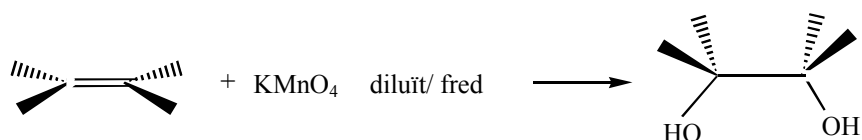
Així, tenim que les reaccions d'hidratació o d'hidroboració dels alquens són oxidacions, mentre que l'addició d'hidrogen a un doble enllaç és una reducció.

En aquest capítol tractem les oxidacions en què hi participen agents oxidants que contenen oxigen, com també les formes més habituals de reducció.

20.1 Oxidació d'alquens

20.1.1 Hidroxilació en *syn*

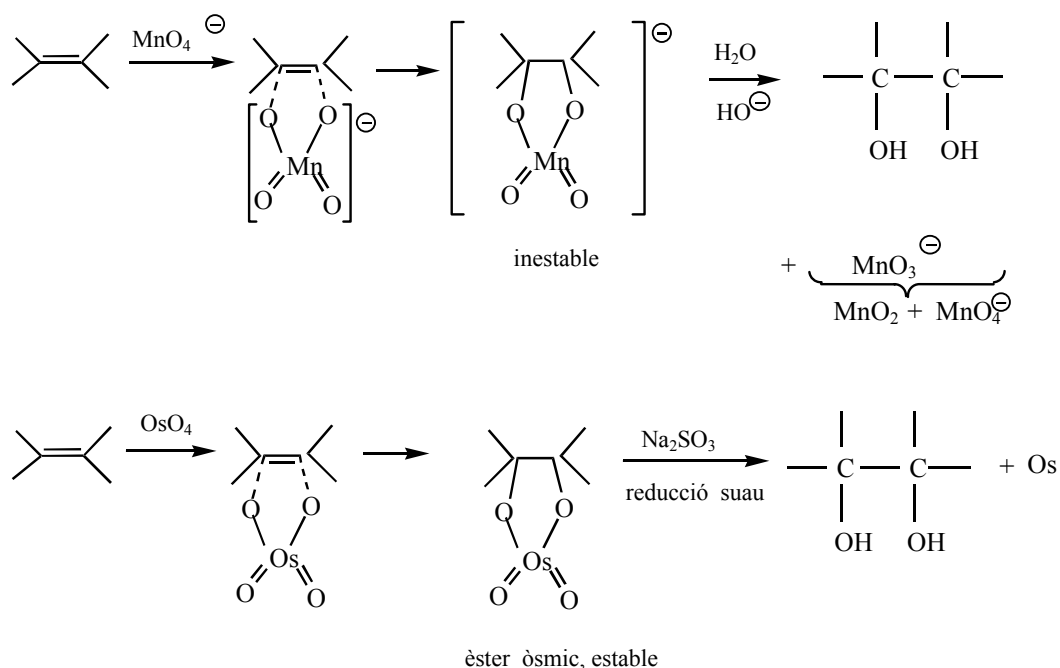
Consisteix en la introducció d'un grup hidroxil (OH) en cadascun dels carbonis d'un enllaç doble. Els dos grups hidroxil entren en *syn*, és a dir, per la mateixa cara del doble enllaç.



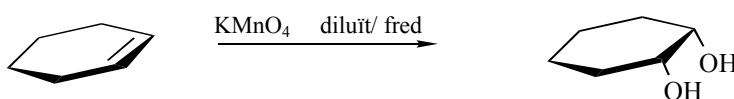
Com a agents oxidants s'utilitzen:

- 1) Permanganat de potassi (KMnO_4), diluït i en fred. Se'l coneix amb el nom de reactiu de Baeyer.
- 2) Tetròxid d'osmi (OsO_4).

Tant l'anió permanganat com el tetròxid d'osmi s'addicionen en *syn* i se n'obtenen 1,2-diols, anomenats també glicols, que són compostos que contenen dos grups hidroxil situats en posicions contigües en una cadena hidrocarbonada.



Si l'alquè és cíclic, se n'obtenen *cis*-cicloalcanodiols. Si l'alquè és de cadena oberta i l'entrada del grup hidroxil origina centres quirals, se'n poden obtenir estereoisòmers (R, S).

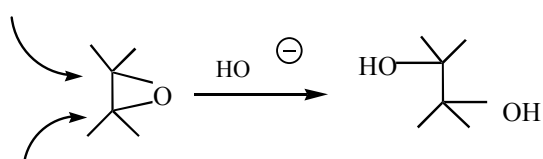
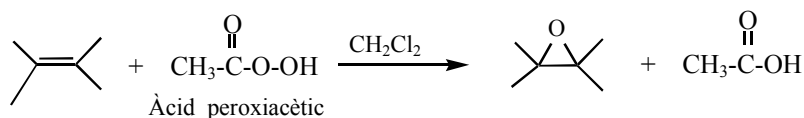


20.1.2 Hidroxilació en *anti*

Consisteix en la introducció d'un grup hidroxil (OH) en cadascun dels carbonis d'un enllaç doble. Els dos grups entren en *anti*, és a dir, per cares oposades del doble enllaç.

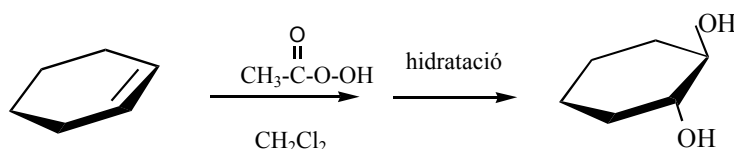
Com a agents oxidants, s'utilitzen àcids peroxiacetíc $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OH}$

Se n'obté un epòxid intermedi (anell de tres àtoms que conté un àtom d'oxigen unit a dos carbonis) que, per hidròlisi, es transforma en *trans*-1,2-diol.



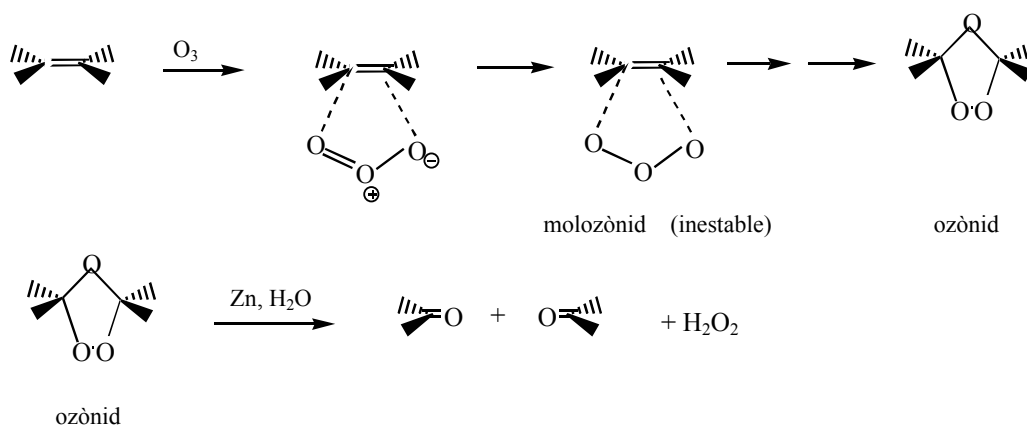
Un grup hidroxil entra per la cara contrària a l'epòxid, a semblança de l'addició d'halogen a alquens en què es forma un ió cíclic.

En alquens cíclics, s'obté l'isòmer *trans* com a conseqüència de l'addició *anti* dels grups hidroxil.



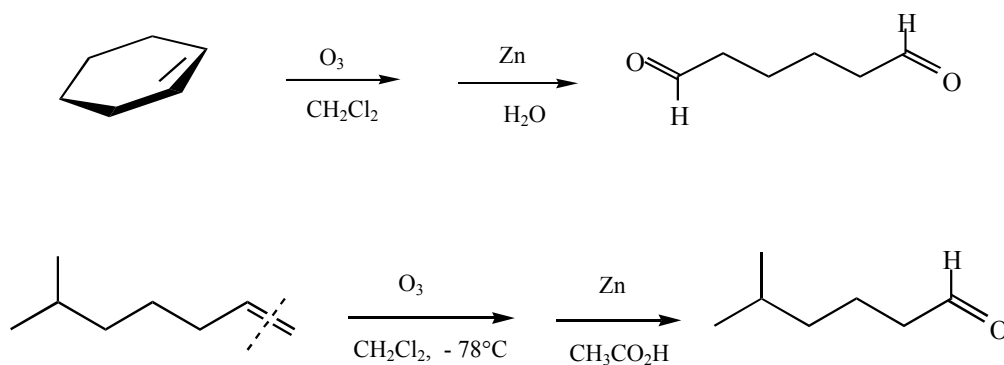
20.1.3 Ozonòlisi

Consisteix en l'oxidació d'un alquè emprant ozó (O_3) com a agent oxidant. Es forma un ió ozònid intermediari, que després s'oxida i dona lloc a aldehids o cetones. Els aldehids poden continuar oxidant-se fins a àcids carboxílics; per evitar-ho, es fan servir condicions reductores (Zn/H_2O).



El resultat d'aquesta reacció implica la ruptura del doble enllaç de l'alquè i la formació de dos enllaços dobles $C=O$ en els carbonis que formaven part del doble enllaç, per això rep el nom d'*ozonòlisi* ("trencament oxidatiu per acció de l'ozó").

L'ozonòlisi es pot utilitzar per localitzar la posició d'un enllaç doble quan es vol conèixer l'estructura d'un compost orgànic insaturat.

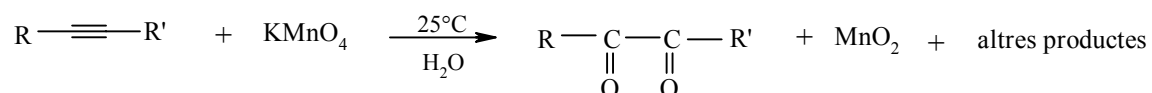


20.2 Oxidació dels alquins

Els alquins experimenten les mateixes oxidacions que hem vist en el cas dels alquens, però hi ha algunes diferències quant als productes finals obtinguts.

20.2.1 Reactiu de Baeyer (KMnO₄, diluït, fred)

Converteix els carbonis de l'enllaç triple en grups *ceto*.

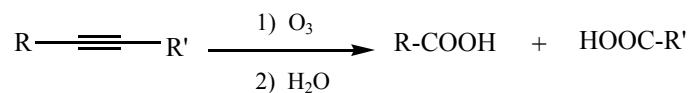
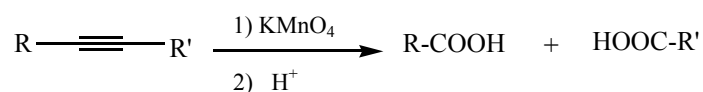


20.2.2 Trencament oxidatiu dels alquins

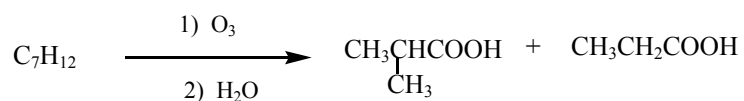
Com a agents oxidants s'utilitzen:

- 1) KMnO₄, OH⁻
- 2) KMnO₄, H⁺
- 3) O₃, H₂O

Els productes resultants són els àcids carboxílics formats en cadascun dels carbonis que formaven part de l'enllaç triple.



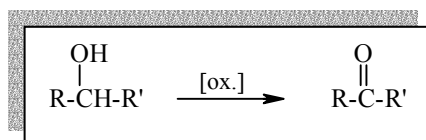
Exercici: Dibuixeu el compost de partida de la reacció següent:



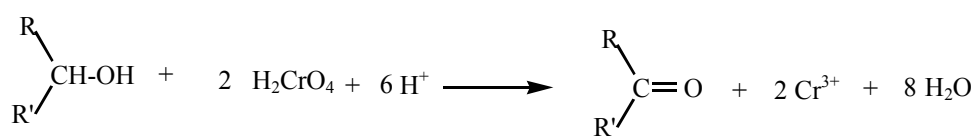
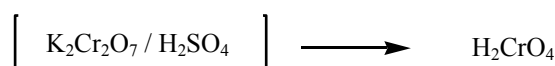
20.3 Oxidació d'alcohols

Diferenciem l'oxidació d'alcohols primaris i secundaris segons els productes finals obtinguts. L'oxidació d'alcohols terciaris no té gaire importància ja que tan sols s'oxiden en condicions extremes i perden l'estructura hidrocarbonada inicial.

20.3.1 Oxidació d'alcohols secundaris

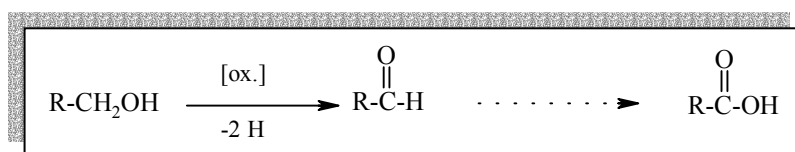


Com a agent oxidant s'utilitza el dicromat de potassi en medi sulfúric. El dicromat en medi àcid genera l'àcid cròmic, que és el que actua com a agent oxidant.



20.3.2 Oxidació d'alcohols primaris

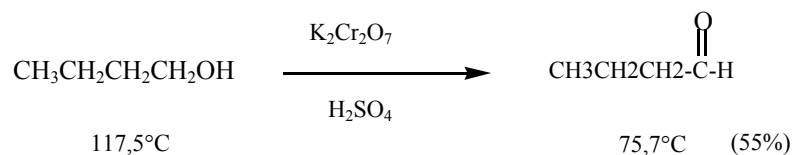
Els alcohols primaris s'oxiden a aldehids, però és difícil aturar l'oxidació en l'etapa d'aldehyd ja que aquests són més reactius que els alcohols i continuen oxidant-se fins a àcids carboxílics.



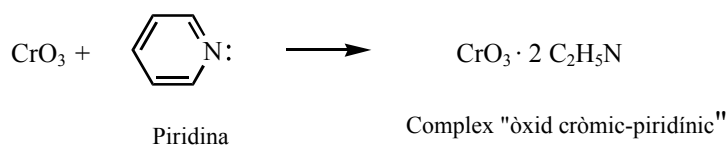
Com a agents oxidants s'utilitzen:

1) Dicromat de potassi en medi sulfúric

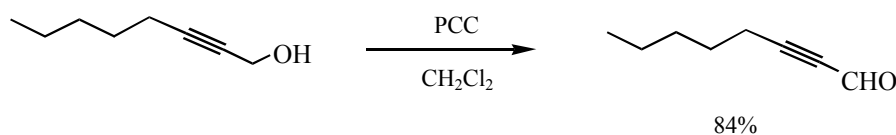
Cal destil·lar l'aldehyd obtingut a mesura que es va formant si és que es vol aturar en l'etapa de formació de l'aldehyd. S'ha de procurar que la temperatura de reacció no superi els 100°C si se'n volen obtenir bons rendiments.



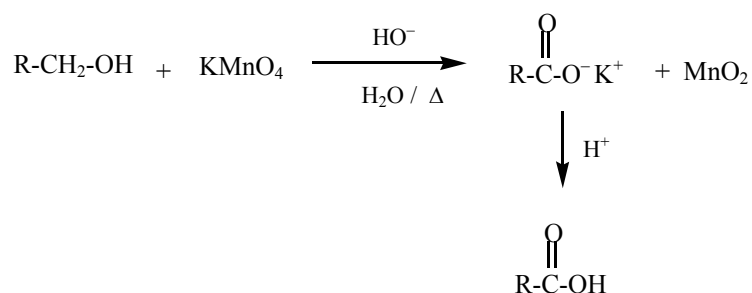
2) *Clorocromat de piridini* (PCC), que és un complex de l'òxid cròmic (CrO_3) amb la piridina.



El PCC és un oxidant suau que atura l'oxidació en l'etapa d'aldehyd. Té l'avantatge addicional que és soluble en dissolvents orgànics. Una altra característica important del PCC és que no oxida els enllaços múltiples.



3) *Permanganat de potassi en medi bàsic* ($\text{KMnO}_4/\text{OH}^-/\Delta$)



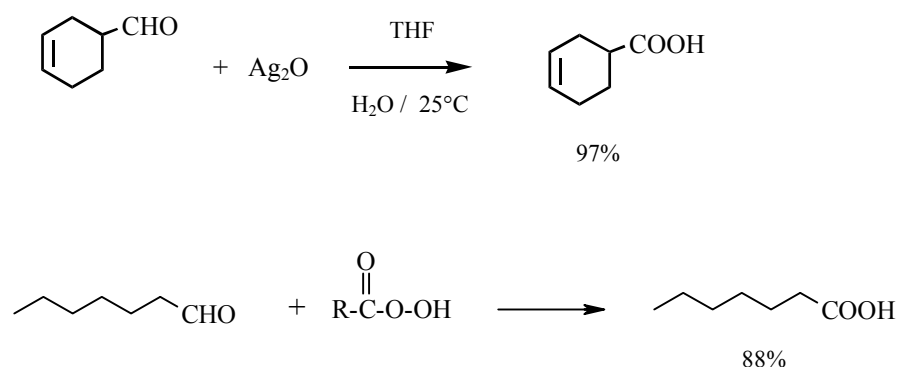
20.4 Oxidació d'aldehyds i cetones

20.4.1 Oxidació d'aldehyds

Com ja s'ha vist en el cas de les oxidacions dels alcohols, els aldehyds s'oxiden fàcilment a àcids carboxílics.

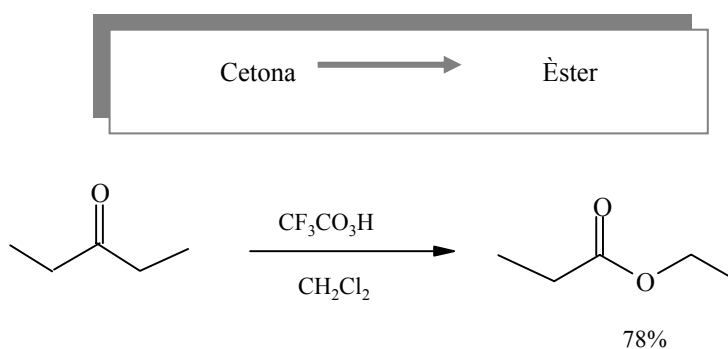
Es poden utilitzar els agents oxidants següents:

- 1) O_2
- 2) Ag_2O
- 3) KMnO_4
- 4) CrO_3
- 5) Peroxiàcids

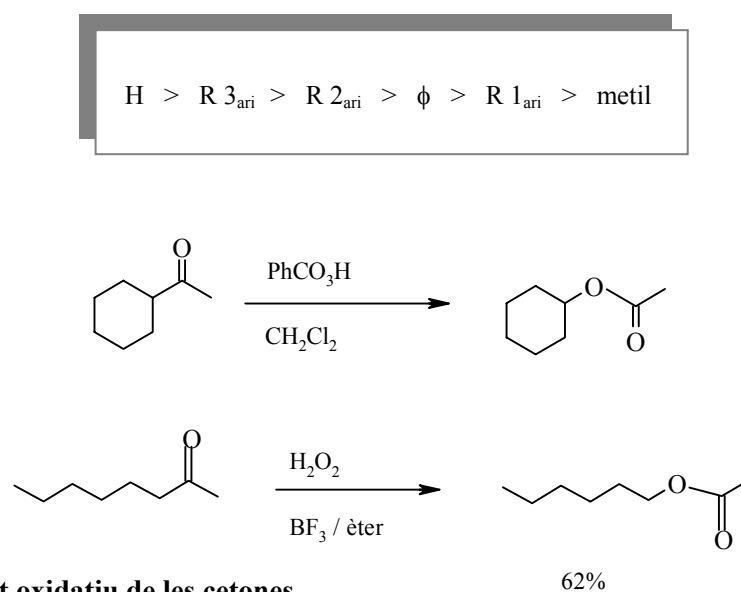


20.4.2 Oxidació de cetones

Les cetones només s'oxiden en condicions molt especials. L'*oxidació de Baeyer-Villiger* consisteix en la inserció d'un àtom d'oxigen en un dels enllaços adjacents al grup carbonil, i se n'obté un èster. L'oxigen és cedit per un peràcid.



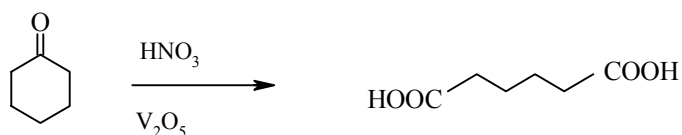
L'oxidació de cetones asimètriques podria donar mescles d'èsters, encara que sovint se n'obté un de forma majoritària. Això és degut a la preferència de migració dels diferents grups.



20.4.3 Trencament oxidatiu de les cetones

Té interès en cetones simètriques ja que, si no, s'obtenen mescles complexes de productes.

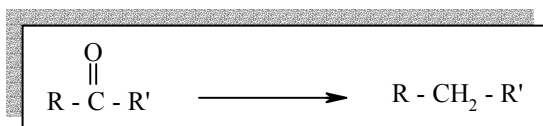
L'oxidació de la ciclohexanona per obtenir àcid adípic té un interès especial ja que és un dels components en la síntesi del niló 66.



20.5 Reaccions de reducció

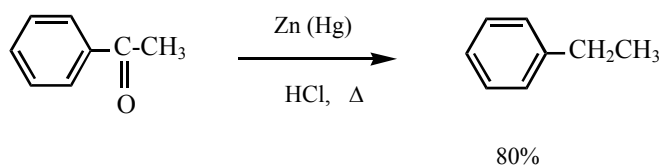
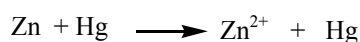
20.5.1 Desoxigenació

Consisteix en l'eliminació d'àtoms d'oxigen d'un compost orgànic.



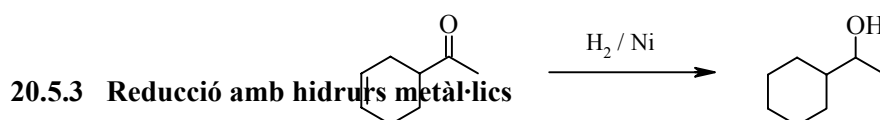
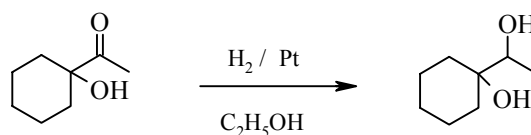
La reducció de Clemensen s'efectua amb Zn (Hg) /HCl /Δ.

El zinc es troba amalgamant amb mercuri (es troba recobert d'una capa superficial de mercuri)



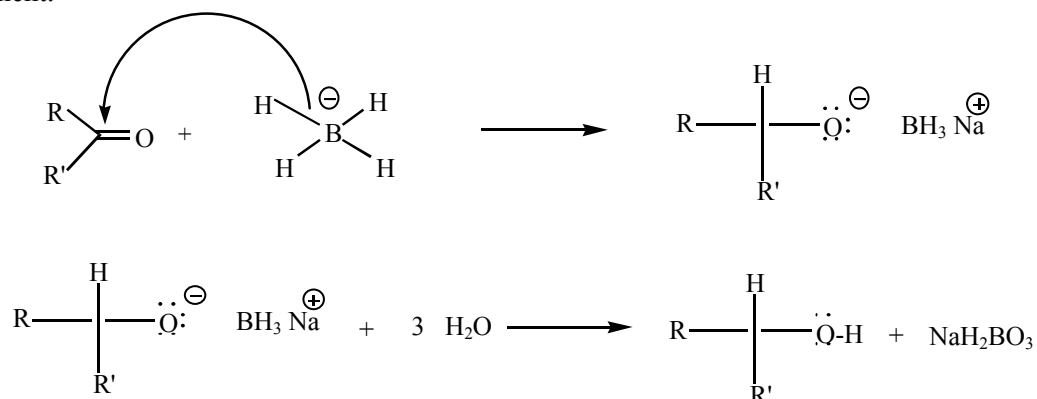
20.5.2 Hidrogenació catalítica

S'utilitza hidrogen i un catalitzador metàl·lic (Pd, Pt, Ru, Th). És molt efectiva i dóna bons rendiments però té desavantatges ja que els catalitzadors són cars i no són selectius; a més, també es redueixen altres grups funcionals.



20.5.3 Reducció amb hidrurs metàl·lics

Els hidrurs metàl·lics (LiAlH_4 , NaBH_4) introdueixen un hidrur (H^-) en el grup carbonil i aquest es transforma en un enllaç simple C-O. Per posterior hidròlisi de la sal formada s'obté l'alcohol corresponent.

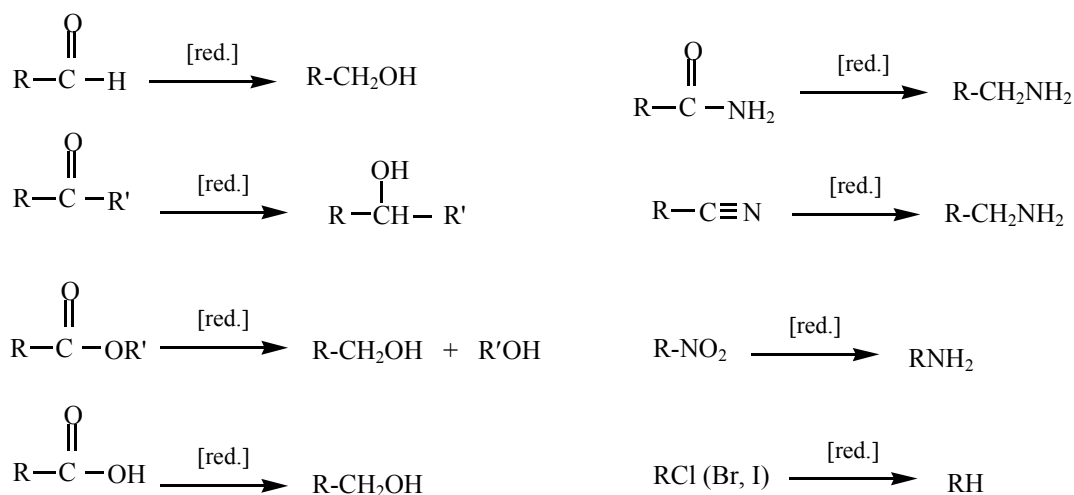


Com a agents reductors s'utilitzen:

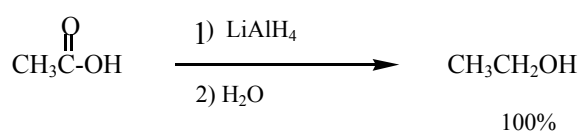
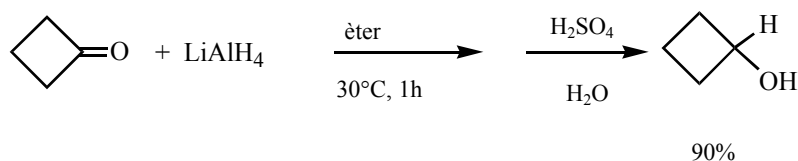
1) *Hidrur d'alumini i liti* (LiAlH_4)

No és selectiu, redueix molts altres grups funcionals i és molt perillós perquè reacciona violentament amb aigua. S'ha d'utilitzar en solució d'èter anhidre. Es fa servir bàsicament a escala de laboratori.

L'alcohol que resulta de la reducció es troba formant sals d'alumini i liti, i s'allibera per hidròlisi.

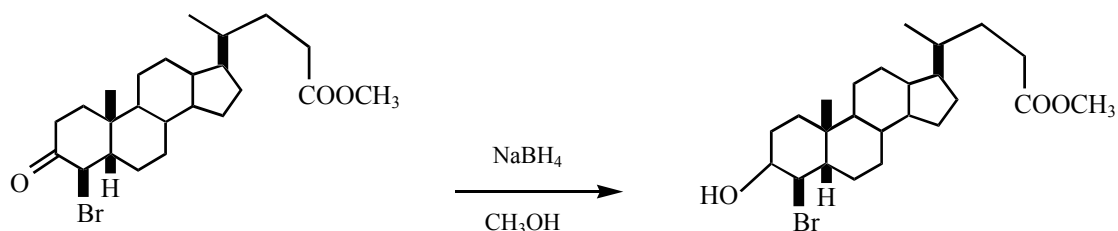
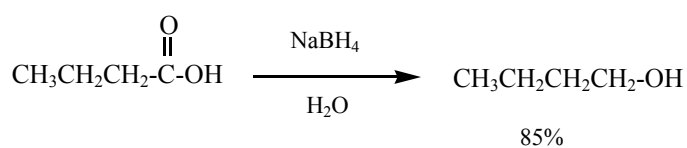


A continuació, es mostren dues reaccions d'exemple:



2) *Hidrur de bor i de sodi* (NaBH_4)

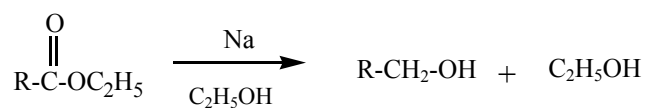
És selectiu i només els aldehids i les cetones es redueixen a una velocitat acceptable amb aquest hidrur. És moderadament soluble en dissolució aquosa i alcohòlica, especialment a pH bàsic.



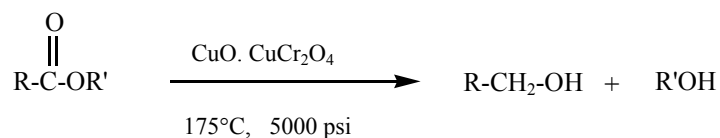
20.5.4 Reducció d'èsters

Es poden realitzar de diverses formes.

1) *Metall i un medi pròtic*, com en el cas dels alquins.



2) *Reducció de Bouveault i Blanc* (hidrogenació catalítica a alta pressió). També s'anomena *hidrogenolisi*.



3) *Hidrur d'alumini i liti*

Com ja s'ha vist, la majoria dels compostos carbonílics es redueixen amb aquest hidrur.

Bibliografia

Bibliografia de consulta general

- CAREY, F. A. *Química orgánica*. Madrid: McGraw-Hill, 1999.
- EGE, S. *Química orgánica*. Barcelona: Reverté, 1997.
- FOX, M. A.; WHITESELL, J. K. *Química orgánica*. México: Addison Wesley Longman, 2000.
- McMURRY, J. *Química orgánica*. México: Iberoamericana-International Thomson, 2001.
- SOLOMONS, T. W. GRAHAM. *Fundamentos de química orgánica*. México: Limusa, 1988.
- STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H. *Química orgánica*. Madrid: McGraw-Hill, 1987.
- VOLLHARDT, K., et al. *Química orgánica: estructura y función*. Barcelona: Omega, 2000.

Bibliografia de continguts més reduïts

- HART, H.; CRAINE, L.; HART, D. *Química orgánica*. México: McGraw-Hill, 1995.
- MEISLICH, H., et al. *Química orgánica*. Bogotá: McGraw-Hill, 2001. [Colección Schaum]
- PETRUCCI, R. H.; HARWOOD, W. S. *Química general. Principios y aplicaciones modernas*. Madrid: Prentice-Hall Iberia, 1999.
- VEGA, J. C. *Química orgánica para estudiantes de ingeniería*. México: Alfaomega, 2000.

Formulació i nomenclatura

- Nomenclatura de química orgànica. Seccions A, B i C. Regles definitives de 1979*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans i Consell Superior d'Investigacions Científiques, 1989.
- QUIÑOÁ, E.; RIGUERA, R. *Nomenclatura y representación de los compuestos orgánicos*. Madrid: McGraw-Hill, 1996.
- SOLÀ, I.; TERRADELLAS, M.; TORRA, I. *El llenguatge químic: formulació i nomenclatura*. Barcelona: Teide, 1993.

Dades fisicoquímiques

Handbook of Chemistry and Physics. 76a ed. CRC Press, 1995-1996.

Exercicis

QUIÑOÁ, E., RIGUERA, R. *Cuestiones y ejercicios de química orgánica*. Madrid: McGraw-Hill, Madrid, 1994.

Símbols i abreviatures

B: ⁻	base
d	distància d'enllaç
D	Debye, unitat del moment dipolar
D ²⁰	valor de la densitat a vint graus centígrads
E	electròfil electrònicament neutre
E ⁺	electròfil amb càrrega positiva
E _a	energia d'activació
E _p	energia potencial
h	hora
hν	llum ultraviolada
HB	àcid conjugat d'una base
I	intermedi de reacció
K _a	constant d'acidesa
K _w	constant d'autodissociació de l'aigua
liq.	líquid
M	massa molar
Nu	nucleòfil electrònicament neutre
Nu: ⁻	nucleòfil amb càrrega negativa
ox.	oxidant, oxidació
P	pressió
(P)	producte d'una reacció
P. eb.	punt d'ebullició
P. f.	punt de fusió
(R)	reactiu d'una reacció
red.	reductor, reducció
s	segon
S _{EA}	reacció de substitució electròfila aromàtica
S _N	reacció de substitució nucleòfila
S _N 1	reacció de substitució nucleòfila unimolecular
S _N 2	reacció de substitució nucleòfila bimolecular
T	temperatura
μ	moment dipolar
μ _t	moment dipolar total
μ _σ	moment dipolar degut als enllaços sigma (σ)
μ _π	moment dipolar degut als enllaços pi (π)
δ	càrrega electrònica parcial
≠	estat de transició
Φ	coordenada de reacció
Δ	escalfor