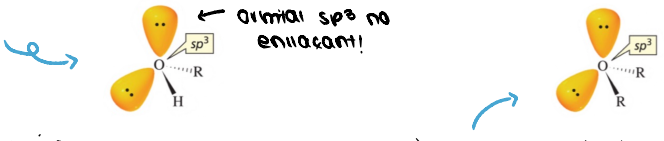
ESTRUCTURA I PROPIETATS FÍSIQUES dels compostos orgànics

capítol 2

1. Estructura dels grups funcionals

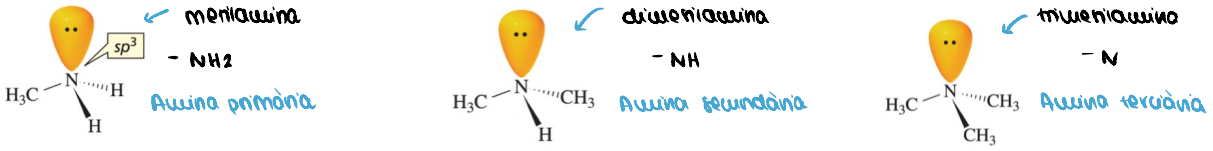
① **Halurs d'alquil:** l'enllaç C-X es forma en solapar l'orbital $2sp^3$ del carboni amb el sp^3 de l'halogen. Com més gran és X, més a baix del grup està, la densitat electrònica de l'orbital que participa a l'enllaç disminueix. L'enllaç és, per tant, més llarg i més dèbil a mesura que augmenta el mida de l'halogen.

② **Alcohols:** l'àtom d'oxigen de l'alcohol té una hibridació sp^3. Un d'aquests orbitals es fa servir per enllaçar-se amb el carboni i un altre per fer-ho amb l'orbital s de l'hidrogen. Els dos O-H restants contenen un parell d'electrons no enllaçants cadascú.



③ **Èters:** tenen la mateixa estructura que els alcohols però en comptes d'unir-se amb un hidrogen i un carboni, s'uneixen amb 2 carbonis.

④ **Amines:** el nitrogen té una hibridació sp^3. Un dels orbitals híbrids conté un parell d'electrons no enllaçants:



2. Propietats físiques

① **Punts d'ebullició:** la temperatura d'ebullició d'un compost és directament proporcional a les seves forces intermoleculars, ja que per passar de líquid a gas heu de vèncer les forces que mantenen unides les molècules.

i) **Alcans:** les forces que mantenen unides les molècules són les interaccions dipol induït - dipol induït, que es donen gràcies al moviment de la càrrega electrònica dins l'hidrocarbur que genera dipols temporals que poden induir altres iguals en molècules properes. Són interaccions molt febles i la seva magnitud depèn de l'àrea de contacte entre molècules. Com major i menys ramificat estigui un alcà major serà el seu punt d'ebullició.

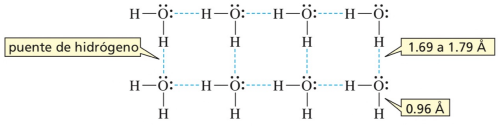
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	2-metilbutà	$CH_3C(CH_3)_2CH_3$	2-dimetilpropà
pentà	P.e = 36,1°C	P.e = 27,9°C	P.e = 9,5°C

ii) **Èters:** les forces que mantenen unides les molècules són interaccions dipol-dipol, que són més fortes que les anteriors i es deuen a la presència d'un moment dipolar en les molècules que causa atracció entre càrregues parcials de signe contrari entre molècules diferents.

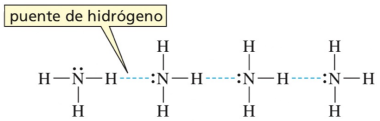
iii) **Halurs d'alquil:** les molècules també estan unides per interaccions dipol-dipol que augmenten amb el volum de l'halogen perquè l'àrea de contacte és més gran. Com més polaritzable és un anió menys control té sobre els seus electrons i més distorsió pot patir el seu núvol electrònic. Com a conseqüència es poden generar dipols induïts

P.e $CH_3-F < CH_3-Cl < CH_3-Br < CH_3-I$.

iv) **Alcohols:** les molècules es mantenen unides entre elles per ponts d'hidrogen, el tipus d'interacció més forta i que es dóna quan a la molècula hi ha un H unit a un O, N o F. Aquestes forces es donen per la diferència d'electronegativitat entre H i els altres àtoms, que genera càrregues parcials positives en H i negatives en X. La δ^+ d'un H d'una molècula s'unirà amb δ^- d'X d'una altra molècula. Els ponts d'hidrogen són més fort quan són lineals, X i H estan en línia recta.

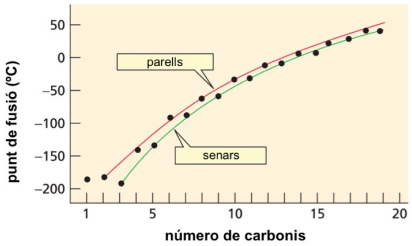


v) **Amines:** les amines primàries i secundàries també presenten ponts d'hidrogen. Són menys intensos que els dels alcohols perquè N és menys electronegatiu que O. Una amina primària té un p.e més elevat perquè pot formar més ponts d'hidrogen que una secundària.



② **Punts de fusió**: aquesta magnitud depèn de l'empaquetament dels sòlids. com més compacte sigui, més difícil serà separar les molècules i més elevada serà la temperatura de fusió. En la majoria de compostos segueix la mateixa tendència que amb els punts d'ebullició.

En els alcans lineals hi ha una major estabilització d'aquells amb un nombre parell de carbonis que en que en tenen un nombre senar. Això es deu al fet que l'empilament és millor amb un nombre parell de carbonis.



③ **Solubilitat**: "lo semejante disuelve lo semejante". Els compostos polars es dissolen en solvents polars perquè les càrregues parcials d'uns interaccionen amb les d'altres i les molècules del dissolvent envolcallen al solut i el separen. En canvi els soluts apolars es dissolen en solvents apolars perquè les seves interaccions intermoleculars són semblants.

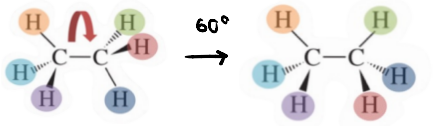
Un heteroàtom permet solvatitzar cadenes de mànegs de 4 carbonis perquè aporten polaritat a la molècula. A mesura que la cadena d'alquil augmenta la part apolar també ho fa i és menys soluble. Les amines primàries i secundàries de baix pes molecular són solubles en aigua perquè poden formar ponts hidrogen amb l'aigua. Els fluorurs d'alquil són els més solubles dels halurs d'alquil perquè també poden formar ponts d'hidrogen.

3. Conformacions dels alcans

Com que els enllaços σ C-C són rotàbles, poden rotar tant que canvii la quantitat d'orbitals que es solapen.

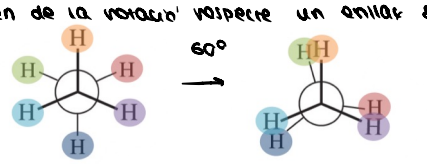
Les conformacions són les diferents disposicions espacials dels àtoms que resulten de la rotació respecte un enllaç senzill.

Fòrmula en perspectiva



conformació alternada — conformació eclipsada

Projecció de Newman

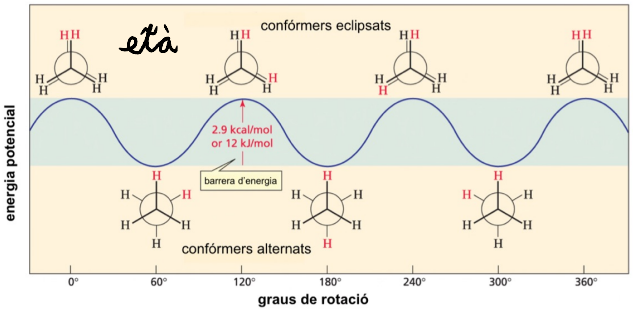


conformació alternada — conformació eclipsada

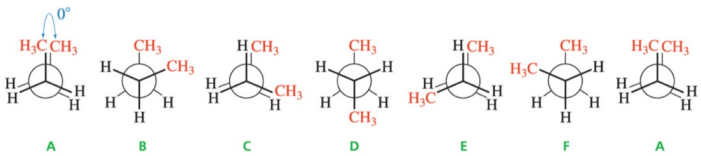
Una conformació alternada és més estable que una conformació eclipsada per dos motius:

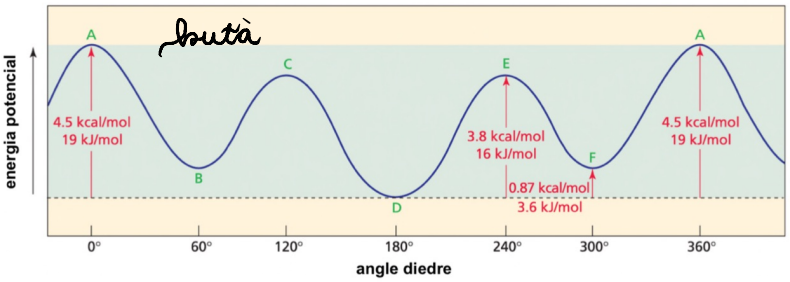
i) els núvols electrònics (enllaç σ C-H) estan el màxim de separats possibles.

ii) la conformació alternada s'estabilitza per hiperconjugació perquè els electrons d'un orbital enllaçant C-H σ passen de manera parcial a l'orbital antienllaçant C-H σ* parcialment desocupat.



Els enllaços C-C roten lliurement a temperatura ambient.

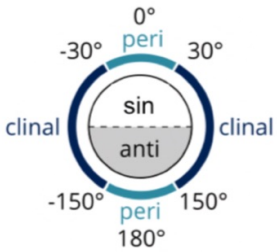




El butà té 3 enllaços senzills C-C i per tant per rotació respecte cada un d'ells.

Les conformacions que resulten de la rotació de l'enllaç C2-C3 no tenen la mateixa energia. Les que proveneixen de les rotacions C1-C2, C3-C4 sí.

La conformació més estable (A) és aquella en que els grups metil estan el més allunyats possible.



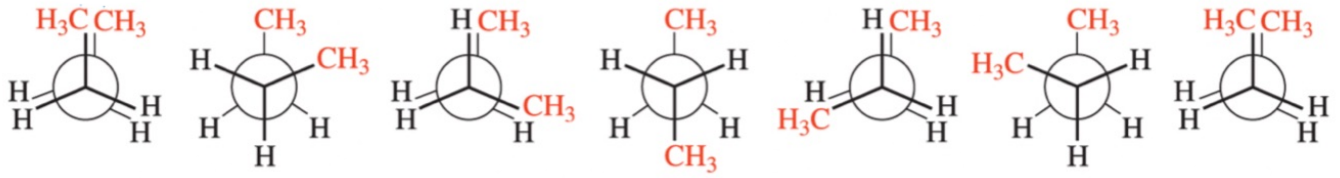
Nomenclatura dels confòrmers d'alcans

Angle entre els dos grups R més grans:

- periplanar: els dos grups estan en un mateix pla ⊥ al del paper
- clinal: els dos grups no estan en un mateix pla.

sin – si estan al mateix hemisferi (< 90°)

anti – si estan en diferents hemisferis (> 90°)



sinperiplanar | sinclinal | anticlinal | antiperiplanar | anticlinal | sinclinal | sinperiplanar

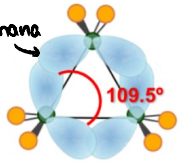
Les cadenes de carbonis tenen la tendència a adoptar formes de zig-zag. La forma més estable és quan tots els carbonis estan en posició antiplanar respecte els seus veïns.

4. Conformacions dels cicloalcans

En general, els compostos cíclics naturals tenen anells de 5 o 6 carbonis, i no de 3, 4 o més. Per què?

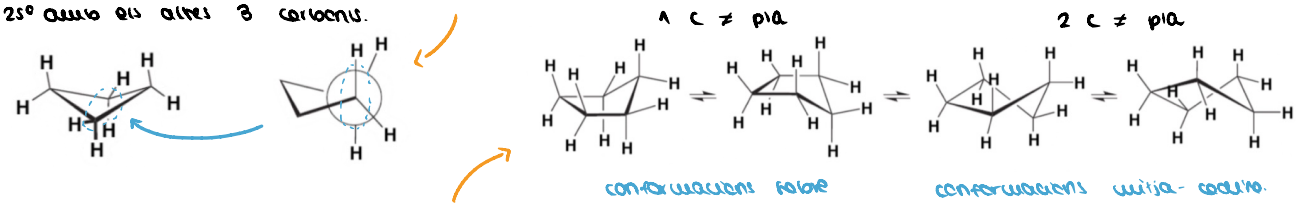
La inestabilitat dels anells de 3 i 4 carbonis es deu a la tensió angular o tensió d'angle d'enllaç, que es pot predir mesurant la diferència entre l'angle ideal d'enllaç (angle vèrtex figura) i l'angle real (segons la geometria molecular). Com més gran és la desviació, més tensió angular hi ha.

La tensió angular ve donada per solapament baixe entre els orbitals híbrids dels carbonis.



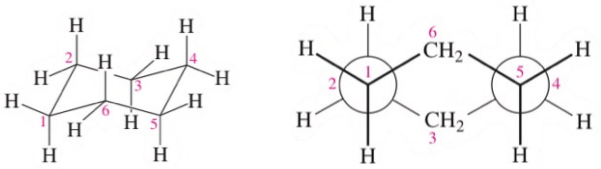
① Ciclopropà: està doblement penalitzat per tensió angular (desviació de 49,5°) i perquè tots els enllaços C-H estan eclipsats, no alternats. Per aquest darrer motiu hi ha repulsió estèrica, que és l'energia addicional que té una molècula quan els àtoms o els grups són propers entre ells i, per tant, provoquen repulsió entre les seves densitats electròniques.

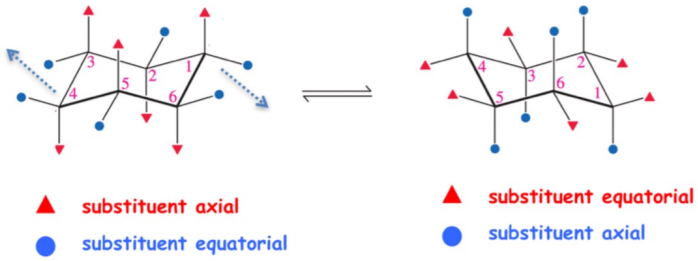
② Ciclobutà: té menys tensió angular que el ciclopropà. En una conformació plana hi ha 8 enllaços C-H eclipsats i, per tant, es torça per minimitzar l'eclipsament (al ciclopropà no pot fer-ho perquè 3 punts determinen un pla. Per definició estaran sempre al mateix). La molècula està plegada, un dels grups metil forma un angle de 25° amb els altres 3 carbonis.



③ Ciclopentà: l'estructura plana té molt poca tensió angular perquè l'angle d'enllaç és de 108°, molt similar als 109.5° del tetraèdre. Amb la conformació plana però, hi ha 10 H eclipsats. La molècula, per tant, es plega i en el procés guanya tensió angular.

④ Ciclohexà: si l'estructura fos plana hi hauria força tensió d'enllaç perquè l'angle és de 120°. Si cap carboni està al mateix pla, en una conformació de cadira, pot haver-hi molt poca tensió d'anell perquè l'angle seria de 111°. I tots els hidrogens estarien no eclipsats:



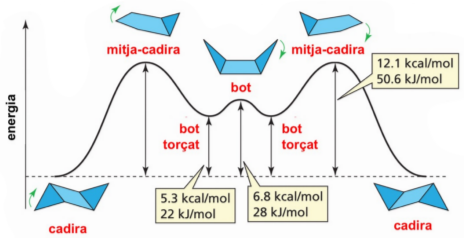


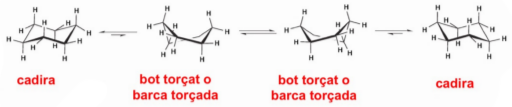
El ciclohexà s'interconverteix per torsió simultània de tots els enllaços C-C en molta conformació de cadira estable.

També existeixen dos conformacions més:

i) conformació de bot: no hi ha tensió angular però sí que hi ha hidrogens eclipsats i tensió estèrica pels H dels "mànils" (proa i popa)

ii) conformació de mitja cadira: és molt inestable.

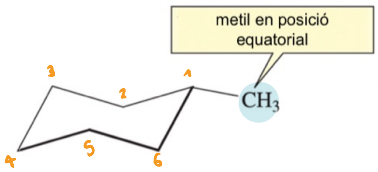


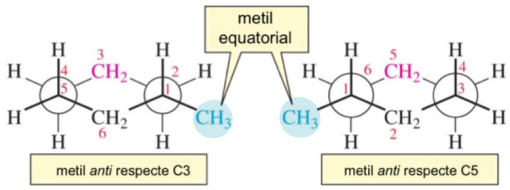


interconversió a temperatura ambient

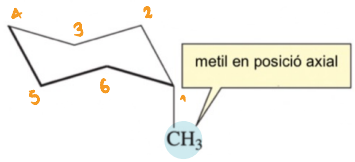
5. Confórmers dels cicloalcans monosubstituïts

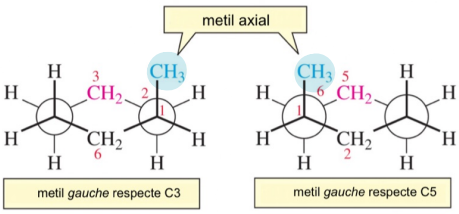
Un ciclohexà té 2 confórmers coaixa energèticament equivalents. Un ciclohexà monosubstituït no:





És el confórmer més estable perquè dis posa de més espai i, per tant, menys interaccions estèriques.

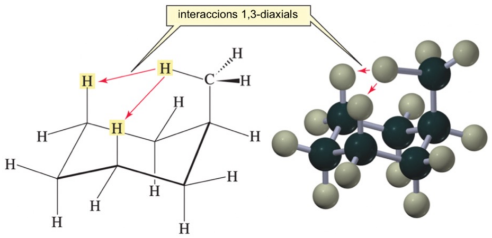




Hi ha interaccions estèriques desfavorables entre el metil axial i els H del C3 i C5. Els 3 enllaços axials del mateix costat són paral·lels entre ells. El grup metil i els H són molt propers.

Les interaccions 1,3-diaxials és el nom que reben les interaccions estèriques desfavorables entre els substituents de 2 carbonis en posicions veïnes 1,3 entre ells.

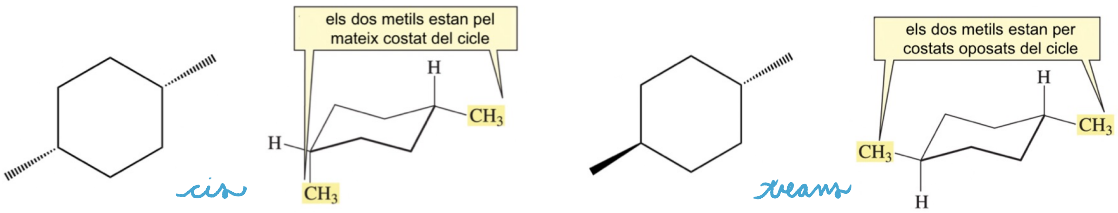
Com més gran és el substituent més es desestabilitza el confórmer amb aquest a la posició axial. Els substituents ramificats desestabilitzen molt els confórmers perquè hi ha molta proximitat amb els hidrogens de dos carbonis més enllà.



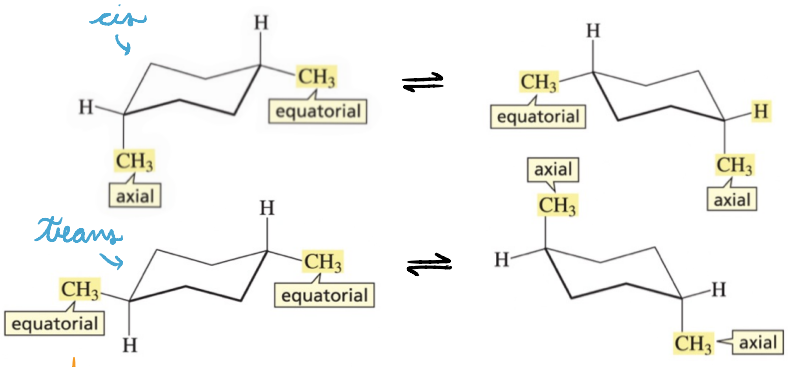
6. Confórmers dels cicloalcans disubstituïts

: hem de diferenciar els seus isòmers:

- isòmers cis: els dos substituents estan cap al mateix costat del cicle: o caiem o pugen.
- isòmers trans: els dos substituents estan en costats oposats del cicle: un penja i l'altre puja.



cada isòmer té dos confórmers coaixa:



Els 2 confórmers són igual d'estables perquè s'intercanvien les posicions axials i equatorials.

Els 2 confórmers tenen diferents estabilitats perquè un té els 2 substituents en posició axial i l'altre en equatorial.

↳ confórmer més estable ja que l'altre té 4 interaccions (cada un, dues) 1,3-diaxials. L'isòmer trans existeix quan en la seva totalitat com a confórmer diequatorial.

Com més gran sigui un dels substituents, menys estable serà el confórmer amb aquest grup a la posició axial.