

## **BLOC 4. FONAMENTS DE QUÍMICA ORGÀNICA**



## Organització del BLOC 4

4.1	Introducció a la Química Orgànica .....	5
4.1.1	<i>Breu història i justificació de la Química Orgànica</i> .....	5
4.1.2	<i>L'àtom de carboni</i> .....	6
4.1.3	<i>Classificació dels compostos orgànics</i> .....	8
4.1.4	<i>Representació dels compostos orgànics</i> .....	10
4.2	Propietats generals dels diferents tipus de compostos orgànics .....	11
4.2.1	<i>Alcans i cicloalcans</i> .....	11
4.2.1.1.	Definició i característiques generals .....	11
4.2.1.2.	Propietats físiques .....	12
4.2.2	<i>Alquens i cicloalquens</i> .....	14
4.2.2.1.	Definició i característiques generals .....	14
4.2.2.2.	Propietats físiques .....	16
4.2.2.3.	Polimerització d'alquens .....	17
4.2.3	<i>Alquins i cicloalquins</i> .....	18
4.2.3.1.	Definició i característiques generals .....	18
4.2.3.2.	Propietats físiques .....	18
4.2.4	<i>Compostos aromàtics</i> .....	19
4.2.4.1.	Definició i característiques generals .....	19
4.2.4.2.	Propietats físiques .....	20
4.2.5	<i>Haloalcans o halurs d'alquil</i> .....	20
4.2.5.1.	Definició i característiques generals .....	20
4.2.5.2.	Propietats físiques .....	21
4.2.5.3.	Aplicacions dels halurs d'alquil .....	22
4.2.6	<i>Alcohols</i> .....	22
4.2.6.1.	Definició i característiques generals .....	22
4.2.6.2.	Propietats físiques .....	23
4.2.7	<i>Èters</i> .....	24
4.2.7.1.	Definició i característiques generals .....	24
4.2.7.2.	Propietats físiques .....	25
4.2.8	<i>Aldehids i cetones</i> .....	25
4.2.8.1.	Definició i característiques generals .....	25
4.2.8.2.	Propietats físiques i principals usos.....	26
4.2.9	<i>Àcids carboxílics</i> .....	27
4.2.9.1.	Definició i característiques generals .....	27
4.2.9.2.	Propietats físiques .....	28
4.2.10	<i>Èsters</i> .....	29
4.2.10.1.	Definició i característiques generals .....	29
4.2.10.2.	Propietats físiques .....	30
4.2.11	<i>Amines</i> .....	31

4.2.11.1.	Definició i característiques generals .....	31
4.2.11.2.	Propietats físiques .....	32
4.2.12	<i>Amides</i> .....	33
4.2.12.1.	Definició i característiques generals .....	33
4.2.12.2.	Propietats físiques .....	33
4.3	Nucleòfil/electròfil i moviment d'electrons .....	35
4.4	Isòmers.....	40
4.4.1	<i>Definició i classificació dels isòmers</i> .....	40
4.4.2	<i>Estereoisòmers òptics o enantiòmers i quiralitat</i> .....	43
4.4.2.1.	Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers .....	46
4.4.2.2.	Projeccions de Fischer .....	48
4.4.3	<i>Diastereoisòmers i formes meso</i> .....	49
4.5	Introducció a l'estructura de les biomolècules .....	52
4.5.1	<i>Els lípids</i> .....	52
4.5.1.1.	Els triglicèrids .....	53
4.5.2	<i>Els hidrats de carboni</i> .....	55
4.5.2.1.	Estructura dels monosacàrids. Projeccions de Fischer. Nomenclatura L,D .....	56
4.5.3	<i>Les proteïnes</i> .....	60
4.5.3.1.	Aminoàcids.....	60
4.5.3.2.	L'enllaç peptídic.....	63
APÈNDIX I	.....	64
Què cal saber?	.....	64
Què cal saber fer?	.....	65
Altres lectures recomanades	.....	66
Llibres de text	.....	66
Material addicional	.....	66

## 4.1 Introducció a la Química Orgànica

La Química Orgànica és la branca de la química que es dedica a l'estudi de l'estructura, les propietats, la composició, les reaccions i la preparació de compostos que contenen carboni. Inclou no només els hidrocarburs, compostos constituïts únicament de carboni i hidrogen, sinó també compostos que contenen altres elements tals com l'oxigen, el nitrogen, els halògens, el fòsfor, el silici i el sofre, a més del carboni. Originalment, aquesta branca de la química estava limitada a compostos produïts per organismes vius però, actualment, inclou també substàncies sintetitzades pels éssers humans, com poden ser els plàstics. El rang d'aplicacions de la química orgànica és enorme, comprenent per exemple la indústria farmacèutica, petroquímica, alimentària, d'explosius, de pintures i cosmètica.

### 4.1.1 Breu història i justificació de la Química Orgànica

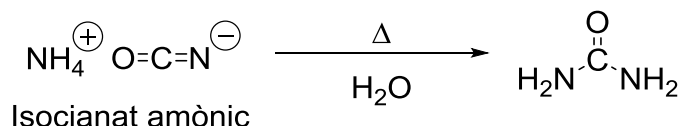
La majoria d'historiadors fixen l'origen de la química orgànica a la primera meitat del segle XIX. Tanmateix uns anys abans (al voltant de 1780) ja es va establir per primera vegada la diferència entre:

- els compostos obtinguts de fonts naturals o vives (que posteriorment es classificarien com a compostos orgànics).
- els derivats de matèria no viva, principalment minerals (que posteriorment es classificarien com a compostos inorgànics)

En aquesta època *Antoine-Laurent Lavoisier* va realitzar estudis sobre la combustió que van permetre determinar que les composicions químiques es podien determinar identificant i mesurant les quantitats d'aigua, de diòxid de carboni i d'altres materials que es produïen quan les substàncies es cremaven. Aquestes anàlisis de combustió van permetre determinar que les substàncies derivades de fonts naturals estaven compostades principalment de C, H, i O.

L'any 1807, el científic *Jöns Jacob Berzelius* va anomenar per primera vegada química orgànica a l'estudi dels compostos procedents de fonts naturals. *Berzelius*, com la majoria de científics del seu temps, estava dins el corrent de la teoria del vitalisme. El vitalisme defensava que tots els sistemes vius posseïen una "força vital" que no existia en els sistemes no vius. Es pensava que els compostos que provenien de fonts naturals (orgànics) eren fonamentalment diferents dels compostos inorgànics, els quals podien ser sintetitzats en el laboratori, mentre que els compostos orgànics no podien ser-ho, al menys no a partir de materials inorgànics.

L'any 1828, *Friedrich Wöhler* va descobrir que la urea, un compost orgànic abundant en l'orina, es podia obtenir evaporant una solució aquosa d'isocianat amònic (compost inorgànic). Aquest experiment està reconegut com una fita científica que va desencadenar el final de la filosofia del vitalisme.



**Figura 4.1.** Síntesi de la urea de Wöhler.

A partir d'aquest moment la síntesi en el laboratori de compostos orgànics va anar creixent i la teoria del vitalisme es va abandonar definitivament. A l'any 1860 *Marcellin Berthelot* publicà el llibre titulat "*Chimie Organique Fondée sur la Synthèse*" que és el primer llibre conegut de química orgànica.

Avui en dia, malgrat que molts compostos de carboni encara s'aïllen de plantes i animals, la majoria es sintetitzen. Es preparen a vegades a partir de compostos inorgànics, però majoritàriament a partir d'altres compostos orgànics. Hi ha dues fonts principals dels compostos orgànics senzills: el petroli i el carbó. Aquests compostos orgànics simples s'utilitzen com a "*building blocks*" (blocs de construcció) a partir dels quals es preparen compostos més elaborats.

Les raons que justifiquen perquè els compostos de carboni s'estudien per separat de la resta dels compostos dels altres elements de la taula periòdica es poden resumir en els punts següents:

- 1) Existeixen infinitat de compostos que contenen carboni i poden ser molt grans i complexos. Fins i tot en compostos relativament petits la distribució dels àtoms pot ser complicada, pel que una de les principals dificultats de la química orgànica és determinar l'estructura dels compostos.
- 2) Els àtoms de carboni es poden unir entre ells d'una manera que no és possible per cap més altre element. Poden formar enllaços simples, dobles i triples, cadenes de milers d'àtoms de carboni i anells de moltes mides diferents. A més, les cadenes i els anells poden tenir ramificacions i entrecreuaments.
- 3) Els àtoms de carboni poden estar units a altres àtoms, principalment H, però també a heteroàtoms com F, Cl, Br, I, O, N, S o P.

La química orgànica està associada amb molts aspectes de la nostra vida. Per tant, és interessant saber quines propietats tenen les molècules orgàniques i com relacionar aquestes propietats amb la seva estructura i també saber com crear molècules útils i controlar els seus efectes.

### 4.1.2 L'àtom de carboni

L'àtom de carboni és l'element fonamental en tots els compostos orgànics. el nombre atòmic del carboni és 6 i la seva estructura electrònica és  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ . Hi ha dos isòtops estables del carboni,  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ . A més, el carboni té diferents isòtops radioactius, dels quals el  $^{14}\text{C}$  és el més conegut ja que s'utilitza per datar material vegetal mitjançant proves de radiocarboni (veure Bloc 5).

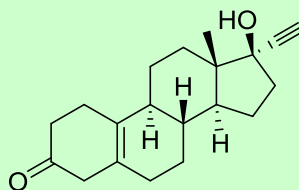
Tal i com ja s'ha vist en el bloc 2, els àtoms de carboni poden presentar diferents hibridacions. Els àtoms de carboni que s'uneixen a altres àtoms només amb enllaços senzills presenten hibridació  $sp^3$  i tenen geometria tetraèdrica. Quan un àtom de carboni s'uneix a un altre element amb un enllaç doble presenta una hibridació  $sp^2$  i una geometria plana trigonal. L'enllaç doble està constituït per dues components:

- un enllaç de tipus  $\sigma$  que es forma per solapament frontal amb l'orbital híbrid  $sp^2$ .
- un enllaç de tipus  $\pi$  que es forma per solapament lateral amb l'orbital  $p$  no hibridat.

Finalment, si el carboni forma part d'un enllaç triple presenta hibridació  $sp$  i geometria lineal. En aquest cas l'enllaç té tres components:

- un enllaç de tipus  $\sigma$  que es forma per solapament frontal amb l'orbital híbrid  $sp$ .
- dos enllaços de tipus  $\pi$  que es formen per solapament lateral on participen els dos orbitals  $p$  no híbrids del carboni.

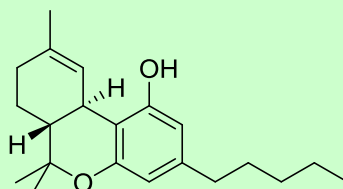
**Exercici 4.1.** Indica la hibridació i la geometria de cada un dels àtoms de carboni del noretinodrel, que en combinació amb el mestranol, formava el principi actiu de la primera píndola anticonceptiva oral que es va comercialitzar.



Noretinodrel

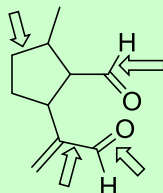
**Exercici 4.2.** Indica en el tetrahidrocannabinol, principal constituent psicoactiu del cànnabis, els conjunts d'àtoms que estan en un mateix pla.

Nota: cal considerar la geometria dels àtoms depenent de la seva hibridació.



Tetrahidrocannabinol

**Exercici 4.3.** Indiqueu els tipus d'orbitals que es solapen per formar els enllaços marcats amb una fletxa.



### 4.1.3 Classificació dels compostos orgànics

Tal i com ja hem explicat, existeixen moltíssims compostos orgànics amb estructura, reactivitat i propietats físiques diferents de manera que és impossible llistar i conèixer les característiques de cadascun d'ells. Tanmateix s'ha trobat una manera de poder predir les propietats i la reactivitat dels compostos coneixent la seva estructura i això és gràcies a la classificació per grups funcionals.

Un **grup funcional** és una unitat estructural (part de la molècula) que s'associa a un patró característic de reactivitat. Així, una molècula orgànica es considera que està formada per:

- esquelet:** constituït predominantment per àtoms de carboni amb hibridació  $sp^3$  i units a H.<sup>1</sup> Aquesta part de la molècula és molt poc reactiva.
- grups funcionals:** unitat estructural característica on es produeixen la majoria de les reaccions químiques i que determina les propietats físiques del compost.

Els grups funcionals permeten classificar els compostos orgànics en famílies que contenen el mateix grup funcional i que, per tant, tindran propietats fisicoquímiques similars.


Ahora, els grups funcionals es poden classificar segons el seu **grau d'oxidació**. El grau d'oxidació es defineix com el nombre de valències que un àtom de carboni dedica a la seva unió amb àtoms més electronegatius que ell (per la definició del grau d'oxidació es considera que l'hidrogen i el carboni tenen la mateixa electronegativitat)

En la Taula 4.1 es presenten les principals famílies de compostos orgànics, anomenades segons el grup funcional que presenten, i ahora ordenades segons el grau d'oxidació d'aquest grup funcional.

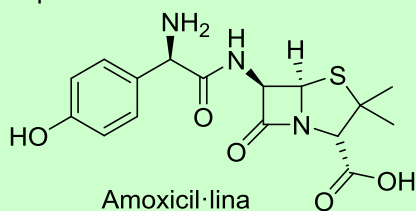
<sup>1</sup> Els dobles i triples enllaços i els anells aromàtics es consideren també grups funcionals.



**Taula 4.1.** Principals famílies de compostos orgànics segons el grau d'oxidació del seu grup funcional.

Grau d'oxidació	Classe	Fórmula general
0 (Hidrocarburs)	Alcans	$R-H$
	Alquens	$\begin{array}{c} R & & R'' \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R' & & R''' \end{array}$
	Alquins	$R-C \equiv C-R'$
	Arens	
1	Halur d'alquil	$R-X$ (X= F, Cl, Br, I)
	Alcohol	$R-OH$
	Èter	$R-O-R'$
	Tiol	$R-SH$
	Tioèter	$R-S-R'$
	Amina	$R-NH_2$ primària
		$\begin{array}{c} R-NH \\   \\ R' \end{array}$ secundària
		$\begin{array}{c} R-N-R'' \\   \\ R' \end{array}$ terciària
2	Aldehid	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-H \end{array}$ ; $R-CHO$
	Cetona	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$ ; $RCOR'$
3	Àcid carboxílic	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-OH \end{array}$ ; $RCO_2H$
	Halur d'acil	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-X \end{array}$ ; $RCOX$ (X = F, Cl, Br, I)
	Èster	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-OR' \end{array}$ ; $RCO_2R'$
	Amida	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-NH_2 \end{array}$ ; $RCONH_2$
	Nitril	$R-C \equiv N$ ; $R-CN$

**Exercici 4.4.** Identifica i anomena els grups funcionals presents en l'amoxicil·lina, substància amb conegudes propietats antibiòtiques.



### 4.1.4 Representació dels compostos orgànics

Els compostos orgànics es poden representar de diferents maneres tal i com s'explica a continuació i s'exemplifica a la taula 4.2.

**a) Fórmula molecular:** expressió del tipus i nombre d'àtoms presents en una molècula. En química orgànica es comencen expressant els àtoms de carboni, seguits dels d'hidrogen i la resta d'heteroàtoms en ordre alfabètic. Aquesta representació no dona cap informació de l'estructura del compost.

**b) Fórmules condensades:** en aquesta fórmula no es representen els enllaços i els grups iguals s'indiquen entre parèntesis amb un subíndex (excepte per l'hidrogen on no s'utilitza el parèntesi).

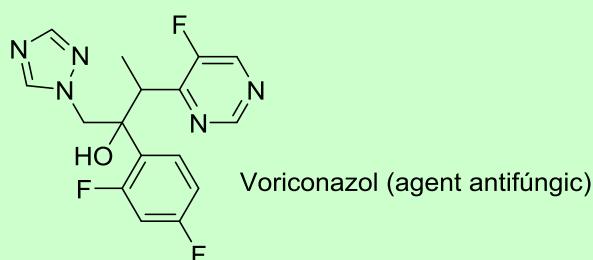
**c) Fórmula estructural:** representació de tots els enllaços covalents i els parells d'electrons no compartits (estructura de Lewis).

**d) Línies i angles:** Representació de les cadenes carbonades en ziga-zaga i els compostos cíclics com a poliedres regulars on els extrems de la cadena i els angles representen àtoms de carboni. Els hidrògens no es representen, però sí els grups funcionals.

**e) Fórmules en perspectiva:** Representació de la geometria tridimensional de les molècules. S'utilitzen traços senzills, cunyes sòlides i discontinuïtes per indicar la direcció dels substituents en relació al pla del paper:

—	enllaços en el pla del paper
▬	enllaços que surten del pla del paper
⋯	enllaços que entren dins del pla del paper

**Exercici 4.5.** Dóna la fórmula molecular del Voriconazol i de totes les molècules dels exercicis anteriors:



**Taula 4.2.** Representacions dels compostos orgànics

Fórmules estructurals	Fórmules condensades	Línies i angles	Fórmules en perspectiva
$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	CH <sub>4</sub>		

Fórmules estructurals	Fórmules condensades	Línies i angles	Fórmules en perspectiva
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_3$		
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}-\text{H} \\   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ o també $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		
$\begin{array}{c} & \text{H} & & & \\ &   & & & \\ \text{H}- & \text{C}-\text{H} & & & \\   &   & & & \\ \text{H} &   & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}-\text{H} \\   &   &   &   &   \\ \text{H} &   & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ &   & & & \\ & \text{H}-\text{C}-\text{H} & & & \\ &   & & & \\ & \text{H} & & & \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		

**Exercici 4.6.** Dibuixa en línies i angles i en fórmules estructurals els compostos que es llisten a continuació:

- 3-isopropiloctà
- 2-cloro-3-metilpentà
- cis*-2-pentè
- dipropil èter
- p*-bromofenol

## 4.2 Propietats generals dels diferents tipus de compostos orgànics

A continuació, es descriuen les principals característiques fisicoquímiques i alguns conceptes de reactivitat dels principals grups funcionals.

### 4.2.1 Alcans i cicloalcans

#### 4.2.1.1. Definició i característiques generals

Els alcans són hidrocarburs que tenen només enllaços senzills (de tipus  $\sigma$ ). S'anomenen també hidrocarburs saturats per indicar que tots els electrons de valència del C participen en enllaços senzills (tenen hibridació  $sp^3$  i, per tant, geometria tetraèdrica). Segons la seva estructura els classificarem en:

- alcans lineals (fórmula molecular general  $C_nH_{2n+2}$ )
- alcans ramificats: la cadena carbonada conté un o varis punts de ramificació (fórmula molecular general  $C_nH_{2n+2}$ )
- cicloalcans o alcans cíclics (fórmula molecular general  $C_nH_{2n}$ )

En els alcans tots els carbonis tenen hibridació  $sp^3$ , però podem distingir varis tipus de carbonis:

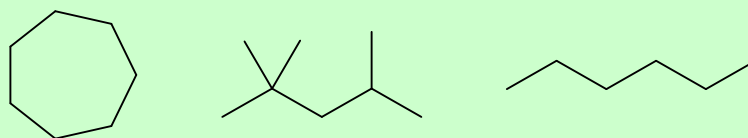
Primari: unit a un àtom de C i a 3H ( $CH_4$ , també és primari)

Secundari: unit a dos àtoms de C i a 2H

Terciari: unit a 3 àtoms de C i a un sol H

Quaternari: unit a 4 àtoms de C

**Exercici 4.7.** Anomena els compostos mostrats a continuació, classifica'ls segons siguin lineals, ramificats o cíclics i identifica els carbonis primaris, secundaris, terciaris i quaternaris.



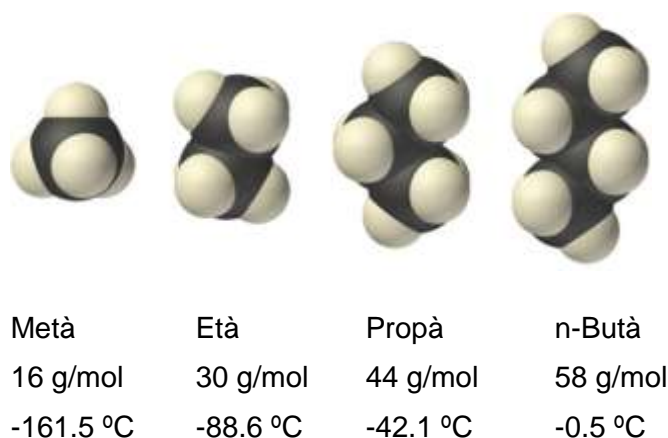
Els alcans són molècules poc reactives. Una raó per la seva baixa reactivitat és termodinàmica: els enllaços C-C i C-H són forts (les seves entalpies d'enllaç promitges són 348 kJ/mol i 412 kJ/mol, respectivament) i, per tant, no és favorable reemplaçar-los per la majoria d'altres enllaços.

#### 4.2.1.2. Propietats físiques

Els alcans són compostos molt regulars en les seves característiques estructurals. El C és tetraèdric (angle entre enllaços,  $109,5^\circ$ ) i només forma dos tipus d'enllaç C-H ( $d_{C-H} = 1,10 \text{ \AA}$ ) i C-C ( $d_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ ). Això implica una variació molt regular en les seves propietats físiques.

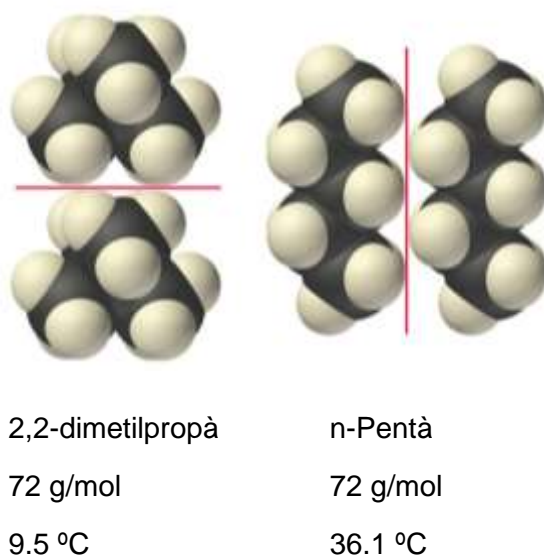
Degut a què les electronegativitats del carboni (2.55) i de l'hidrogen (2.2) són tan similars i que la rotació al voltant dels enllaços és lliure, els alcans són generalment considerats com a no polars. Per tant, la interacció que domina entre les molècules d'alcans són les forces de London. La força d'aquesta interacció (tal i com ja hem vist en el Bloc 3) s'incrementa amb el nombre d'electrons en la molècula, per això

en augmentar el pes molecular en la sèrie homòloga<sup>2</sup> també augmenten els seus punts de fusió i d'ebullició (Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Comparació dels punts d'ebullició d'alguns alcans de diferent pes molecular.

D'altra banda, els alcans amb cadenes llargues no ramificades tendeixen a tenir punts de fusió, punts d'ebullició i entalpies d'evaporació més elevades que les dels seus isòmers ramificats. La diferència es deu a què, en comparació amb els seus isòmers no ramificats, els àtoms de les molècules ramificades adjacents no aconsegueixen aproximar-se els uns als altres disminuint així la superfície de contacte. Com a resultat, les molècules amb cadenes ramificades tenen forces intermoleculars més dèbils que els seus isòmers no ramificats (Figura 4.3).

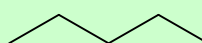
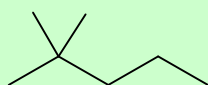
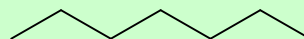
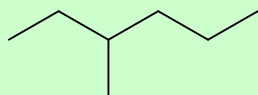


**Figura 4.3.** Comparació dels punts d'ebullició d'alcans d'identíc pes molecular però diferent estructura.

<sup>2</sup> La fórmula general dels alcans de cadena lineal és una cadena de grups metilè amb un àtom d'hidrogen a cada extrem,  $H-(CH_2)_n-H$ . Els alcans lineals es diferencien entre ells pel nombre de metilens a la cadena. Aquesta sèrie de compostos que només es diferencia en el nombre de grups metilè, se l'anomena sèrie homòloga.

Els alcans són insolubles en aigua, però solubles en dissolvents apolars. Això s'explica per la seva ineficiència en formar ponts d'hidrogen amb l'aigua. A més, els alcans, i en general tots els hidrocarburs, tenen densitats menors que l'aigua, entre 0,6-0,8 gr/cm<sup>3</sup>, per la qual cosa suren sempre sobre l'aigua. Així, un petit vessament de petroli en el mar pot formar una capa orgànica en la superfície de l'oceà i escampar-se per una àrea immensa.

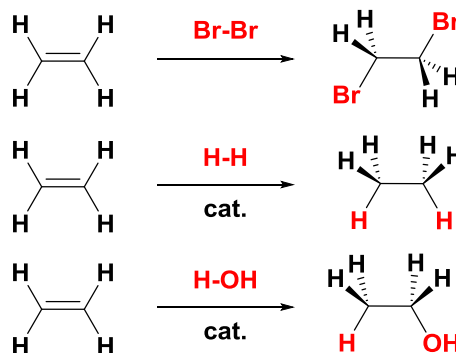
**Exercici 4.8.** Relaciona cada un dels punts d'ebullició amb el compost apropiat: 98.4°C, 92.0°C, 79.2°C i 36.1°C.



## 4.2.2 Alquens i cicloalquens

### 4.2.2.1. Definició i característiques generals

Els alquens (també anomenats olefines) són compostos de fórmula general C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Són hidrocarburs insaturats que contenen almenys un doble enllaç entre dos àtoms de carboni. Un enllaç doble està format per un enllaç  $\sigma$  i un enllaç  $\pi$ . Cada àtom de carboni en un enllaç doble té hibridació  $sp^2$  i utilitza els tres orbitals híbrids per formar tres enllaços  $\sigma$ . Els orbitals  $p$  no híbrids sobre cada àtom de carboni formen un enllaç  $\pi$ . L'enllaç  $\pi$  carboni-carboni és relativament dèbil (comparat amb l'enllaç  $\sigma$ ) degut a la seva geometria i a que la superposició responsable de la formació de l'enllaç és menys extensa que la de l'enllaç  $\sigma$ . En conseqüència, la reactivitat més característica dels alquens és l'addició, que consisteix en el trencament de la component  $\pi$  del doble enllaç per formar dos nous enllaços  $\sigma$  (Figura 4.4).



**Figura 4.4.** Reaccions d'addició al doble enllaç.

La característica estructural més important dels alquens és la distribució en un mateix pla dels àtoms enllaçats als àtoms de carboni que estan units mitjançant el

doble enllaç. La rotació de l'enllaç doble està restringida perquè implicaria el trencament de la component  $\pi$  del doble enllaç (component que té una energia d'enllaç d'aproximadament 60 kcal/mol) i, per tant, no es dona en condicions normals. Com a resultat, certs alquens disubstituïts existeixen com una parella d'estereoisòmers configuracionals (veurem una explicació més detallada de l'estereoisomeria a l'apartat 4.4). El requeriment essencial perquè un alquè presenti estereoisòmers és que cada carboni del doble enllaç tingui dos substituents diferents. Anem a analitzar-ho amb més detall amb els exemples de la Figura 4.5. En el primer exemple, on es representa l'1-butè, el carboni de la dreta té dos substituents iguals, per tant, no hi ha possibilitat d'estereoisòmers. De fet, en el requadre tenim representat el mateix compost de dues maneres diferents. En el cas dels altres dos exemples, cada carboni del doble enllaç té dos substituents diferents, per tant, els dos dibuixos corresponen a estereoisòmers diferents (són compostos diferents amb propietats diferents). Cal tenir en compte que en el cas de l'exemple 2, els dos carbonis del doble enllaç tenen els mateixos substituents (un H i un metil), però això no impedeix que hi hagi estereoisòmers perquè cada carboni té els dos substituents diferents.

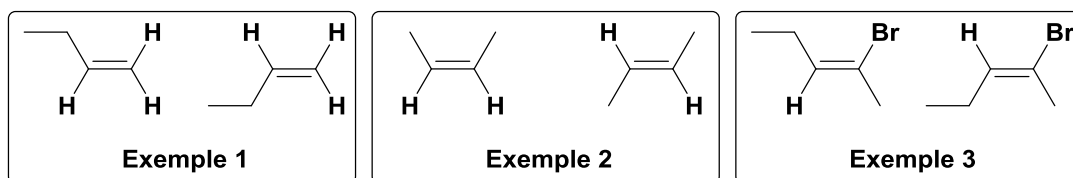


Figura 4.5. Estereoisomeria en els alquens.

Per identificar precisament cada un dels estereoisòmers dels alquens necessitem un prefix addicional en la nomenclatura d'aquests compostos. En els compostos en que hi ha dos substituents que són iguals en cada un dels carbonis, com seria el cas dels alquens en l'exemple 2 (tots dos tenen un H i un metil), es pot utilitzar la nomenclatura *cis/trans*. L'isòmer *cis* serà aquell en que els dos grups iguals (en aquest cas tant ens podem fixar en els H com en els metils ( $\text{CH}_3$ )) estan al mateix costat d'una línia imaginària que corre paral·lela al doble enllaç (línia vermella en la Figura 4.6). D'altra banda, l'isòmer *trans* serà aquell en què els dos grups iguals es troben en costats oposats d'aquesta línia.

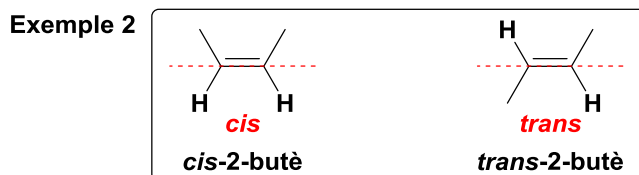
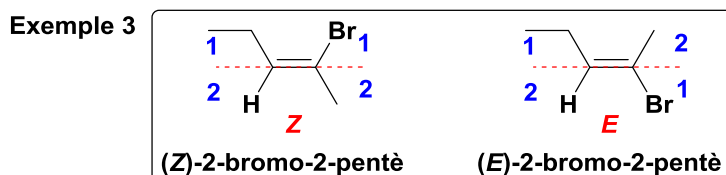


Figura 4.6. Nomenclatura *cis/trans* en els alquens.

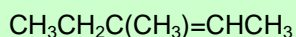
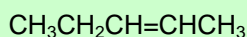
Tanmateix, la nomenclatura *cis/trans* és arbitrària i no es pot aplicar quan no tenim substituents iguals en els dos carbonis, com seria el cas dels estereoisòmers representats en l'exemple 3 (Figura 4.5). En aquest cas s'utilitza la nomenclatura *E/Z*. Per assignar aquesta nomenclatura cal mirar els dos substituents units al

mateix carboni del doble enllaç i assignar-los prioritats. El substituent amb més prioritats<sup>3</sup> serà aquell que tingui directament unit al carboni un àtom amb un major nombre atòmic. Un cop assignades les prioritats, si els dos substituents amb major prioritats es troben al mateix costat del doble enllaç (al mateix costat de la línia vermella en la Figura 4.7), assignarem la configuració *Z* (del terme alemany *Zusammen*, que significa junts) a l'alquè. Si pel contrari, els dos substituents amb major prioritats es troben en costats oposats del doble enllaç assignarem la configuració *E* (del terme alemany *Entgegen*, que significa oposat).



**Figura 4.7.** Nomenclatura *Z/E* en els alquens.

**Exercici 4.9.** Representa en línies i angles els isòmers *Z* i *E* (si les estructures poden presentar-los) dels alquens mostrats a continuació. Anomena els estereoisòmers dels dos primers alquens.



ciclohexè

#### 4.2.2.2. Propietats físiques

Els punts de fusió i ebullició dels alquens solen ser menors que els dels alcans del mateix nombre de carbonis ja que el C=C no és flexible i no poden adoptar formes tan compactes disminuint, per tant, les interaccions de London que poden establir.

L'etilè, el propè i el butè són gasos a temperatura ambient (Taula 4.3). A partir de 5 àtoms de carboni els alquens són líquids a temperatura ambient. Tenen densitats compreses entre 0,6-0,7 g/cm<sup>3</sup>. Són insolubles en aigua i solubles en dissolvents apolars.

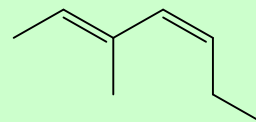
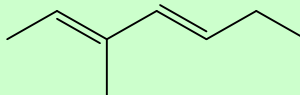
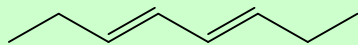
**Taula 4.3.** Comparació de les propietats físiques de varis alquens.

Alquè	pf (°C)	peb (°C)	Densitat (g dm <sup>-3</sup> )
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-169,4	-102,4	0,610
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	-185,0	-47,7	0,610
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-185,0	-6,5	0,643
<i>cis</i> -CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	-139,0	3,7	0,621
<i>trans</i> -CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	-106,0	2,9	0,604
CH <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-140,7	-6,6	0,627
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-138,0	30,1	0,643

<sup>3</sup> El sistema de prioritzacions que s'utilitza és el desenvolupat per Cahn, Ingold i Prelog per la determinació de la configuració absoluta dels centres quirals. Per una explicació més acurada de l'assignació de prioritzacions veure l'apartat 4.4.2.1.

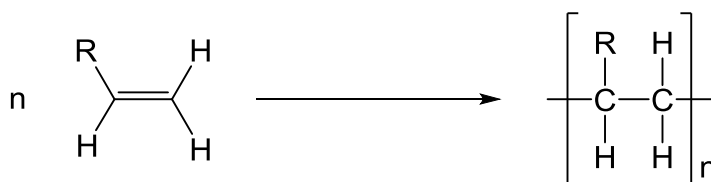


**Exercici 4.10.** Anomena els alquens que es mostren a continuació i ordena'ls en funció del seu punt d'ebullició (de menor a major).



### 4.2.2.3. Polimerització d'alquens

Els alquens són productes de partida molt importants en la indústria dels polímers<sup>4</sup>. Els alquens poden reaccionar amb ells mateixos en un procés de polimerització. La indústria del plàstic ha desenvolupat polímers de forma general  $[RCH-CH_2]_n$  a partir de diferents monòmers (Figura 4.8).



**Figura 4.8.** Reacció de polimerització d'alquens.

El tipus de grup R en el polímer  $[RCH=CH_2]_n$  determina l'aspecte, la rigidesa, transparència i resistència a la degradació (Taula 4.4).

**Taula 4.4.** Polímers d'ús comú obtinguts a partir d'alquens.

Monòmer		Polímer		
Nom	Fórmula	Polímer	Nom comú	Aplicacions
Clorur de vinil			Clorur de polivinil (PVC)	Ampolles, terres, empaquetat d'aliments, mànegues i tubs
Propilè			Polipropilè	Recipients domèstics i de laboratori, gespa artificial, mascarees quirúrgiques, joguines.

<sup>4</sup> Un polímer és una molècula gran o macromolècula formada per la combinació repetitiva de moltes molècules petites anomenades *monòmers*.

Acrlonitril			Poliacrlonitril	Materials tèxtils
Estirè			Poliestirè	Empaquetat, portes de nevera, termos.
Tetrafluoroetilè			Tefló (PTFE)	Aïllaments, superfícies antiadherents, juntes, maquinària industrial

### 4.2.3 Alquins i cicloalquins

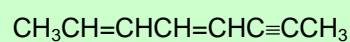
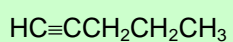
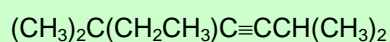
#### 4.2.3.1. Definició i característiques generals

Un alquí és una molècula hidrocarbonada insaturada que conté almenys un enllaç triple carboni-carboni. L'alquí més simple és l'acetilè (nom comú)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . En l'acetilè cada àtom de carboni té hibridació  $sp$  i està unit a un àtom d'hidrogen amb un enllaç simple de tipus  $\sigma$  i a l'altre àtom de carboni mitjançant un triple enllaç que té una component  $\sigma$  i dues components  $\pi$ . Cada àtom de carboni té una geometria lineal.

Es pot distingir entre dos tipus d'alquins:

- ✓ *Alquins terminals*:  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , tenen un hidrogen acetilènic, és a dir, tenen un triple enllaç al final de la cadena.
- ✓ *Alquins interns*:  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ , el triple enllaç es troba en qualsevol altre lloc de la molècula.

**Exercici 4.11.** Representa en línies i angles i anomena els compostos següents. Indica quins d'ells són alquins terminals i quins d'ells alquins interns.



Nota: En el darrer compost considera que la configuració dels dos alquins és *trans*.

#### 4.2.3.2. Propietats físiques

Les propietats físiques dels alquins són similars a les dels alcans i alquens. Són compostos apolars, insolubles en aigua i solubles en la majoria de solvents

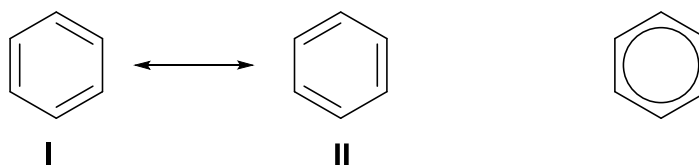
orgànics. Tenen punts d'ebullició similars als dels alcans i alquens. Els alquins que tenen menys de 4 àtoms de carboni són gasos a temperatura ambient.

## 4.2.4 Compostos aromàtics

### 4.2.4.1. Definició i característiques generals

Els hidrocarburs aromàtics, que originàriament van rebre aquest nom degut a l'olor característica de molts d'ells, són molècules planes i cícliques que es caracteritzen per tenir un sistema d'enllaços dobles conjugats, és a dir, un sistema d'enllaços dobles i simples alternats entre els àtoms de l'anell. Tanmateix, aquests compostos no presenten la reactivitat típica dels dobles enllaços (reaccions d'addició en que es trenca la component  $\pi$ ) sinó que són especialment estables.

La major part dels hidrocarburs aromàtics es basen en la molècula de benzè, compost de fórmula molecular  $C_6H_6$ . Una molècula de benzè consisteix en un anell completament pla de sis àtoms de carboni i tres dobles enllaços alternats. L'exceptional estabilitat del benzè s'explica per l'estabilització per ressonància del sistema cíclic triènic conjugat. Hi ha dues maneres de dibuixar l'anell de benzè, les estructures ressonants de Lewis I i II (Figura 4.9). Ara bé, en l'anell de benzè tots els enllaços C-C són iguals (longitud i energia idèntiques) degut a què els sis àtoms de carboni comparteixen de la mateixa manera els sis electrons dels dobles enllaços i això provoca que el benzè sigui un compost molt estable. Per indicar la deslocalització dels dobles enllaços dins l'anell de benzè sovint es representa com un hexàgon amb un cercle a l'interior.

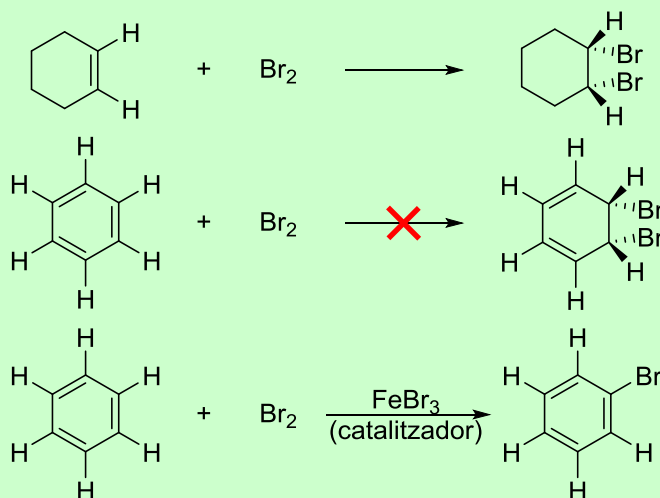


**Figura 4.9.** Representacions de la molècula de benzè.

Els anells de benzè es poden unir entre ells (fusionar) per formar compostos aromàtics policíclics més grans. Els àtoms de carboni perifèrics en aquests compostos estan units a hidrògens. Si aquest procés de fusió d'anells de benzè es continua en dues dimensions es forma el grafit, que és una forma al·lotròpica del carboni.

El benzè i altres molècules aromàtiques s'han aïllat del quitrà que es forma al cremar cigarretes, de l'aire contaminat i com a producte de descomposició de la grassa en la carn feta a la barbacoa.

**Exercici 4.12.** El ciclohexè reacciona espontàniament amb brom per donar un producte d'addició, en canvi el benzè no dona aquest tipus de reacció d'addició però sí que en presència d'un catalitzador pateix una reacció de substitució. Raona la diferent reactivitat del ciclohexè i el benzè davant del brom.



#### 4.2.4.2. Propietats físiques

Els compostos aromàtics són compostos no polars, insolubles en aigua i menys densos que l'aigua. El benzè s'havia utilitzat com a dissolvent fins que es va descobrir que és altament cancerigen. Actualment, s'ha substituït per derivats amb menor toxicitat com el toluè.

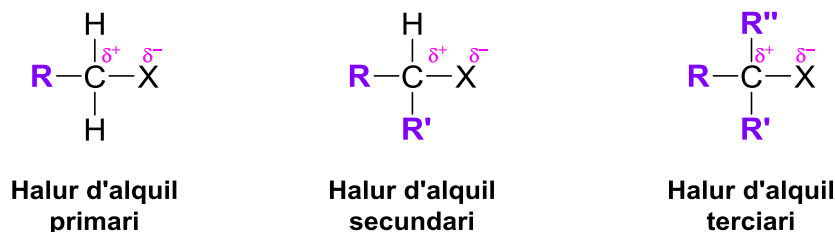
**Exercici 4.13.** Dibuixa el toluè, l'o-xilè i el fenol. Els seus punts d'ebullició són  $110^\circ\text{C}$ ,  $144^\circ\text{C}$ ,  $182^\circ\text{C}$ , respectivament. Justifica els valors dels seus punts d'ebullició en base a la seva estructura.

#### 4.2.5 Haloalcans o halurs d'alquil

##### 4.2.5.1. Definició i característiques generals

Un haloalcà és un compost orgànic que deriva d'un alcà en el qual almenys un enllaç covalent C–H s'ha reemplaçat per un enllaç covalent carboni-halogen. Els halògens presenten una electronegativitat major que el carboni, per tant, els enllaços C-halogen estan polaritzats de manera que el carboni té certa densitat de càrrega positiva.

Els halurs d'alquil es classifiquen com a primaris, secundaris o terciaris depenent dels hidrògens que tingui enllaçats l'àtom de carboni sobre el qual està enllaçat l'halogen (Figura 4.10).



**Figura 4.10.** Tipus d'halurs d'alquil.

**Exercici 4.14.** Dibuixa en línies i angles els següents halurs d'alquil. Indica per a cadascun d'ells si és primari, secundari o terciari.

- 2-Cloro-3,3-dimetilhexà
- 3-Bromo-3-etilpentà
- 1-Bromo-5-cloro-3-metilhexà

#### 4.2.5.2. Propietats físiques

Si bé en algun cas el punt d'ebullició és força baix, la majoria dels haloalcans són líquids a temperatura ambient (Taula 4.5). El punt d'ebullició augmenta en augmentar el nombre atòmic de l'halogen. Tot i que els halurs d'alquil són polars, no ho són suficientment per ser solubles en aigua (no poden formar-hi ponts d'hidrogen eficientment) i, per tant, són immiscibles en aigua. A més, a diferència de la gran majoria de compostos orgànics que són menys densos que l'aigua, degut a la presència dels halògens que són àtoms pesats són més densos que l'aigua. D'altra banda, els halurs d'alquil tendeixen a ser solubles en les grasses (liposolubles).

**Taula 4.5.** Comparació dels punts d'ebullició de diferents halurs d'alquil.

Halur d'alquil	Fórmula	Peb (°C)
Clorometà (clorur de metil)	CH <sub>3</sub> Cl	-24
Bromometà (bromur de metil)	CH <sub>3</sub> Br	5
Iodometà (iodur de metil)	CH <sub>3</sub> I	42
Cloroetà (clorur d'etil)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	13
Bromoetà (bromur d'etil)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	38
Iodoetà (iodur d'etil)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	72

**Exercici 4.15.** Indiqueu per a les mescles de dissolvents llistades a continuació, si seran o no miscibles i, en el cas que siguin immiscibles, com s'ordenaran les diferents fases en un recipient que les contingui.

- Hexà i aigua
- Diclorometà i aigua
- Etanol i aigua

### 4.2.5.3. Aplicacions dels halurs d'alquil

Els halurs d'alquil tenen aplicacions molt importants. Algunes d'elles es llisten a continuació:

a) Dissolvents i neteja: els clorurs d'alquil són àmpliament utilitzats per treure taques en la neteja en sec i altres neteges domèstiques. Antigament s'utilitzava principalment el tetraclorur de carboni però degut a la seva elevada toxicitat progressivament s'ha substituït per l' 1,1,1-tricloroetà, especialment en la neteja en sec. El cloroform i el diclorometà s'utilitzen com a dissolvents per netejar i desengreixar.

b) Anestèsics: el cloroform va ser la primera substància utilitzada per produir una anestèsia general, obrint noves possibilitats per operacions doloroses amb pacients inconscients i relaxats. El cloroform és tòxic i cancerigen per la qual cosa ha estat substituït per altres anestèsics més segurs, com per exemple el  $\text{CF}_3\text{-CHClBr}$  amb nom comercial *halothane*. El clorur d'etil s'utilitza com a anestèsic tòpic per procediments menors.

c) Refrigerants: els freons són haloalcans que es varen desenvolupar per substituir l'amoníac com a gas refrigerant. El freon-12,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  és un dels refrigerants més utilitzat. Ara bé, l'expulsió dels freons a l'atmosfera és controvertida ja que reaccionen amb l'ozó. Sembla ser que el freon-12 es difon a l'estratosfera on els àtoms de clor catalitzen la descomposició de l'ozó ( $\text{O}_3$ ) en oxigen molecular ( $\text{O}_2$ ). Actualment es tendeix a utilitzar hidrofluorocarbons, els quals sembla ser que no afecten la capa d'ozó.

d) Pesticides: els halurs d'alquil han contribuït al benestar dels humans amb el seu ús com a insecticides. El DDT (DicloroDifenilTricloroetà / 1,1,1-tricloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)età) és un pesticida descobert el 1939 que fa uns anys era àmpliament emprat per controlar les plagues en els cultius i controlar els insectes transmissors de malalties com el tifus o la malària. Inicialment es creia que el DDT presentava baixa toxicitat pels mamífers però a partir del anys 50 es va descobrir que la seva lenta conversió en substàncies no tòxiques (amb un període mitja de latència activa de vuit anys), la seva poca solubilitat en aigua (que fa que no s'elimini en l'orina) i la gran solubilitat en grasses, feia que s'acumulés en els teixits. Actualment el seu ús està prohibit en alguns països, tot i que en d'altres continua essent utilitzat.

**Exercici 4.16.** Dibuixa l'estructura dels següents halurs d'alquil: tetraclorur de carboni, l'1,1,1-tricloroetà, el cloroform, el diclorometà i l'1,1,1-tricloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)età.

## 4.2.6 Alcohols

### 4.2.6.1. Definició i característiques generals

Els alcohols, compostos de fórmula general  $\text{R-OH}$ , són compostos orgànics que contenen el grup hidroxil ( $-\text{OH}$ ) unit a un àtom de carboni saturat. Si substituïm, per

exemple, un hidrogen en el metà per un grup hidroxil obtenim l'alcohol metílic  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Els alcohols es classifiquen en alcohols primaris, secundaris i terciaris, depenent de si l'àtom de carboni que conté el grup  $-\text{OH}$  està unit a un, dos o tres àtoms de carboni, respectivament (Figura 4.11).

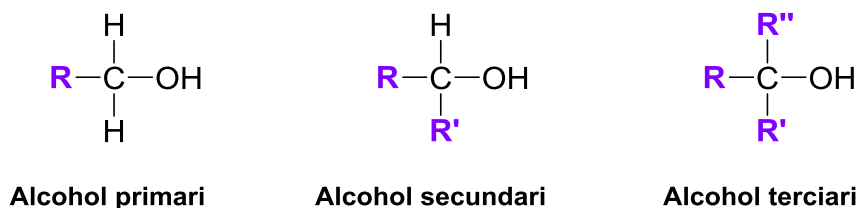


Figura 4.11. Tipus d'alcohols.

En els alcohols, l'oxigen de la funció hidroxil té una geometria angular, mentre que el carboni unit a la funció alcohol té una geometria tetraèdrica quan és un alcohol alifàtic (Figura 4.12).

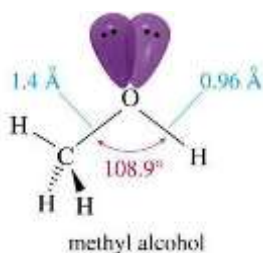
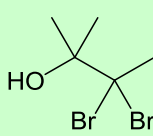
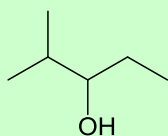


Figura 4.12. Paràmetres estructurals del metanol.

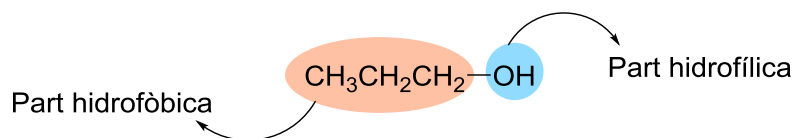
**Exercici 4.17.** Anomena els alcohols que es mostren a continuació i indica per a cadascun d'ells si és primari, secundari o terciari. Quin és el grau d'oxidació dels carbonis directament units a l'oxigen?



#### 4.2.6.2. Propietats físiques

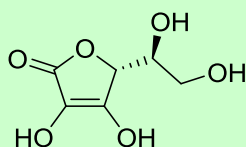
Els alcohols de fins a 12 àtoms de carboni són líquids a temperatura ambient. Mentre que el metanol i l'etanol són líquids volàtils, els alcohols de 4 a 12 àtoms de carboni són líquids viscosos. Els alcohols de cadena més llarga o ramificats són sòlids. En general, els alcohols tenen punts d'ebullició elevats a causa de les interaccions per pont d'hidrogen. La solubilitat dels alcohols en aigua depèn del balanç entre la seva part hidrofòbica (formada per la cadena hidrocarbonada) i la seva part hidrofílica (formada pel grup hidroxil) (Figura 4.13). Així, els alcohols de cadena alquílica petita són solubles en aigua. Aquesta solubilitat en aigua disminueix quan augmenta la mida de la cadena alquílica, donat que disminueix la

porció de la molècula capaç d'interaccionar amb l'aigua mitjançant ponts d'hidrogen.

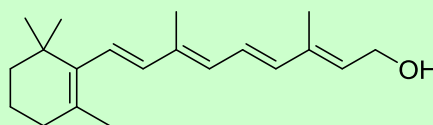


**Figura 4.13.** Parts hidrofílica i hidrofòbica dels alcohols.

**Exercici 4.18.** Les vitamines es poden classificar segons siguin hidrosolubles (solubles en aigua) o liposolubles (solubles en greix). Si considerem els greixos com un dissolvent apolar hidrofòbic, classifica cada una de les vitamines que es mostren a continuació com a hidrosoluble o liposoluble.



Vitamina C  
(àcid ascòrbic)



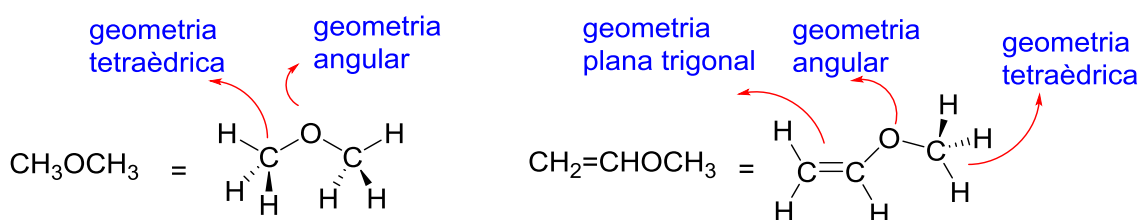
Vitamina A  
(retinol)

## 4.2.7 Èters

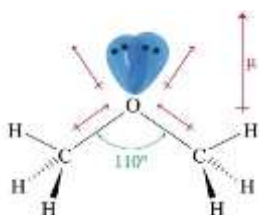
### 4.2.7.1. Definició i característiques generals

Els èters tenen la fórmula general  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ . Els grups R i R' poden ser derivats d'hidrocarburs saturats, insaturats o aromàtics i per a un determinat èter poden ser iguals (èters simètrics) o diferents (èters asimètrics).

Igual com els alcohols, l'oxigen de la funció èter té una geometria angular (Figura 4.14) i un moment dipolar ( $\mu$ ) no nul (Figura 4.15).



**Figura 4.14.** Geometria dels diferents àtoms en molècules contenint un grup èter.



**Figura 4.15.** Paràmetres estructurals per al dimetil èter.



**Exercici 4.19.** Dibuixa en fórmula estructural i línies i angles els compostos següents:

- a) *tert*-butil etil èter
- b) èter diisopropílic
- c) 1-etoxi-2-metilpropà

Quin és el grau d'oxidació dels carbonis directament units a l'oxigen en aquests compostos?

#### 4.2.7.2. Propietats físiques

Els èters formen interaccions dipol-dipol entre ells i això els confereix punts d'ebullició baixos. També formen interaccions amb l'aigua per pont d'hidrogen (poden actuar com a acceptors de ponts d'hidrogen però no com a donadors) i això els confereix una certa solubilitat en aquest dissolvent.

**Exercici 4.20.** A continuació es mostren les principals propietats físiques de l'èter dietílic, l' *n*-pentà i l'1-butanol. Raona les diferències en els punts d'ebullició i la solubilitat en aigua d'aquestes molècules en funció de les forces intermoleculars que estableixen.

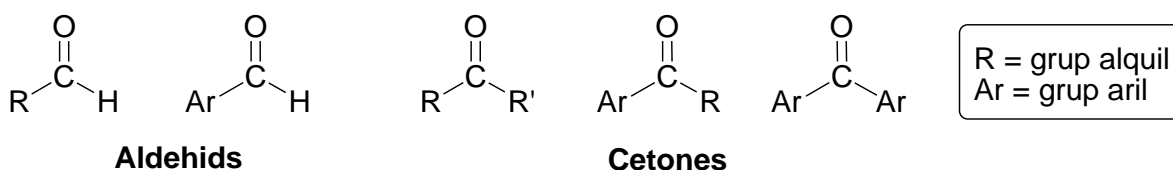
Compost	Èter dietílic	<i>n</i> -Pentà	1-Butanol
PM (g mol <sup>-1</sup> )	74	72	74
Peb (°C)	35	36	118
Solubilitat en H <sub>2</sub> O	7.5 g / 100 mL	Insoluble	9 g / 100 mL

Els èters, a causa de la seva baixa reactivitat, es fan servir com a dissolvents. L'èter dietílic i el metil propil éter han estat molt utilitzats també en anestèsia general.

#### 4.2.8 Aldehids i cetones

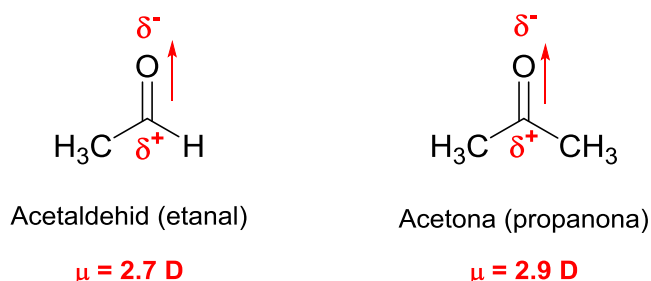
##### 4.2.8.1. Definició i característiques generals

Els aldehids i les cetones són un tipus de compostos molt relacionats. Les seves estructures contenen el grup carbonil (C=O), un carboni que forma un doble enllaç amb l'oxigen. Mentre que en els aldehids el grup carbonil es troba en un extrem de la cadena de carbonis, en les cetones el carbonil s'ubica en una posició interna (Figura 4.16). El carboni carbonílic d'aldehids i cetones té una geometria plana trigonal degut a l'hibridació  $sp^2$  que presenta.



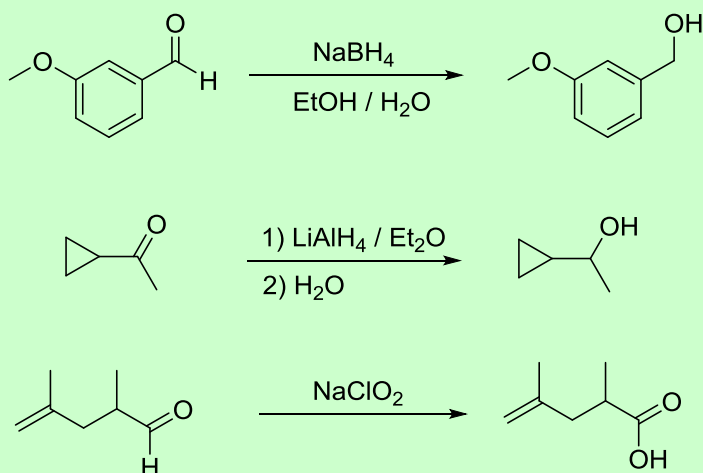
**Figura 4.16.** Estructures generals d'aldehids i cetones.

El grup carbonil està fortament polaritzat, més que un enllaç simple carboni-oxigen. L'oxigen és un àtom molt més electronegatiu que el carboni per tant els carbonils tenen densitat de càrrega positiva sobre el carboni i densitat de càrrega negativa sobre l'oxigen. En conseqüència, els aldehids i les cetones presenten un moment dipolar no nul i poden establir interaccions dipol-dipol (Figura 4.17).



**Figura 4.17.** Polaritat del grup carbonil.

**Exercici 4.21.** A continuació es mostren una sèrie de reaccions d'oxidació o reducció. En base al grau d'oxidació de cada compost indica si es tracta d'una oxidació o d'una reducció.



Les cetones són més difícils d'oxidar que els aldehids. Quina característica estructural d'aquests compostos permet explicar aquest fet?

#### 4.2.8.2. Propietats físiques i principals usos

Els punts d'ebullició d'aldehids i cetones són més alts que els dels hidrocarburs anàlegs perquè són compostos més polars (Taula 4.6). En canvi, tenen punts d'ebullició menors que els alcohols perquè no poden formar ponts d'hidrogen entre ells. Poden formar ponts d'hidrogen amb l'aigua (actuen com a acceptors de ponts d'hidrogen), i això els confereix una certa solubilitat en aquest dissolvent, especialment els de baix pes molecular.

**Taula 4.6.** Comparació de les propietats físiques dels alquens, els aldehids i els alcohols.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-Butè	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ Propanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 1-Propanol
Punt d'ebullició	-6 °C	49 °C	97 °C
Solubilitat en aigua	Insoluble	20 g / 100 ml	Miscible

L'acetona és la més important de les cetones. És un líquid volàtil, molt inflamable, que és un bon dissolvent de molts compostos orgànics. S'utilitza molt en dissolvents per a vernissos, laques i plàstics. Contràriament a molts dels altres dissolvents orgànics, l'acetona és miscible amb l'aigua en totes les proporcions.

La formalina, el líquid que s'utilitza per conservar mostres biològiques, és una solució aquosa de formaldehid ( $\text{HCHO}$ ). El fum de la fusta conté també formaldehid, i l'efecte destructiu del formaldehid sobre les bacteries és una explicació de perquè el fum dels aliments contribueix a la seva preservació.

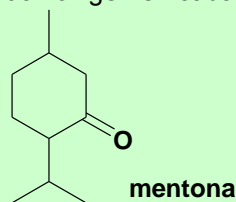
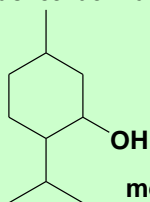
Els aldehids es troben de forma natural en els olis essencials i contribueixen a l'aroma de fruits i perfums.

**Exercici 4.22.** La major part d'aigua que resta en el material de vidre del laboratori es pot eliminar esbandint el material amb acetona. Explica com funciona aquest procés.

**Exercici 4.23.** Explica perquè el formaldehid es pot preparar com a un solució al 37% en aigua (formalina) i en canvi no es poden preparar solucions similars amb el decanal.

**Exercici 4.24.** La mentona i el mentol són substàncies fragants presents en els olis essencials que s'obtenen de la menta. En forma pura, una d'aquestes substàncies d'olor agradable és un líquid a temperatura ambient, mentre que l'altra és sòlida. Identifica el sòlid i el líquid tot raonant la teva resposta.

Quin és el grau d'oxidació del carboni directament unit a l'oxigen en cada un dels compostos?

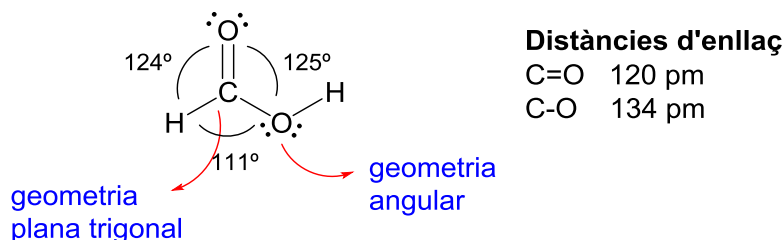


## 4.2.9 Àcids carboxílics

### 4.2.9.1. Definició i característiques generals

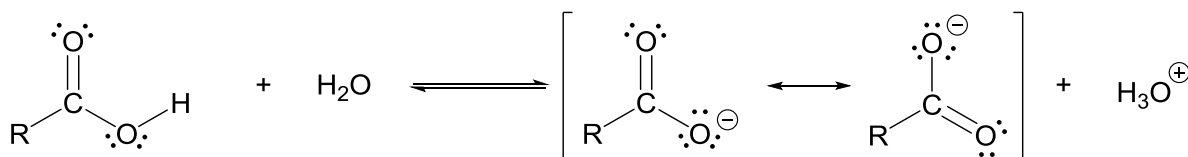
Els àcids carboxílics són una família de compostos orgànics que es caracteritzen per contenir el grup funcional anomenat *grup carboxílic* ( $\text{COOH}$  o  $\text{CO}_2\text{H}$ ).

Les característiques estructurals del grup carboxílic es mostren a la Figura 4.18 prenent l'àcid fòrmic com a exemple. El carboni carboxílic té hibridació  $sp^2$  i, per tant, geometria plana trigonal. Un dels enllaços carboni-oxigen és més curt que l'altre degut a la diferència d'ordre d'enllaç. Els angles també es desvien dels  $120^\circ$  degut a la major repulsió dels parells no compartits i el doble enllaç.



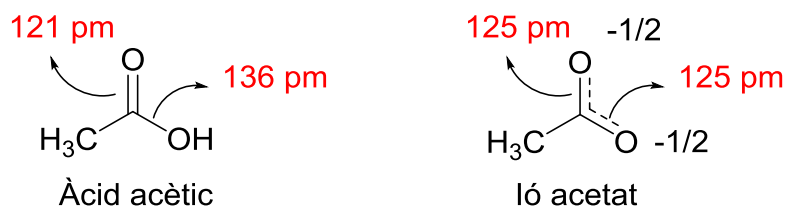
**Figura 4.18.** Paràmetres estructurals dels àcids carboxílics.

Els àcids carboxílics són els compostos orgànics més àcids ( $K_a \sim 10^{-5}$ ). Tanmateix, són àcids molt més febles que la majoria d'àcids inorgànics i, per tant, estableixen un equilibri de transferència de protons amb l'aigua (Figura 4.19) formant el ió carboxilat (veure bloc 8).



**Figura 4.19.** Equilibri de transferència de protons entre un àcid carboxílic i l'aigua.

L'ió carboxilat presenta formes ressonants equivalents i això es reflecteix en el valor de les seves longituds d'enllaç carboni-oxigen que són iguals (Figura 4.20).



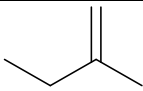
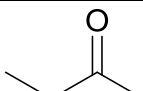
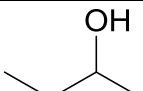
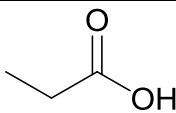
**Figura 4.20.** Longitud d'enllaç C-O en l'àcid acètic i en l'anió acetat.

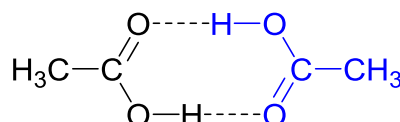
#### 4.2.9.2. Propietats físiques

Els àcids carboxílics tenen punts de fusió i ebullició molt elevats, fet indicatiu de forces intermoleculars fortes (Taula 4.7). De fet els àcids carboxílics poden formar ponts d'hidrogen molt forts i tenen tendència a formar dímers (Figura 4.21).

La seva solubilitat en aigua és semblant a la dels alcohols. Els àcids carboxílics de fins a 4C són miscibles en aigua completament i, a partir de 5C, la solubilitat en aigua va disminuint.

**Taula 4.7.** Comparació de les propietats físiques dels àcids carboxílics amb altres compostos.

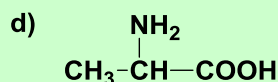
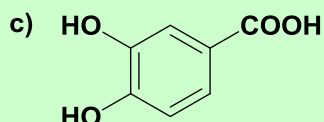
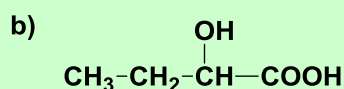
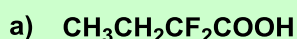
				
	2-metil-1-butè	2-butanona	2-butanol	Àcid propanoic
PM (uma)	70	72	74	74
Peb (°C)	31	80	99	141



**Figura 4.21.** Formació de dímers per ponts d'hidrogen en l'àcid acètic.

Els àcids carboxílics de fórmula general  $\text{RCOOH}$  on R és una cadena alifàtica llarga s'anomenen àcids grassos ja que es poden obtenir de forma fàcil a partir de les grasses i els olis naturals.

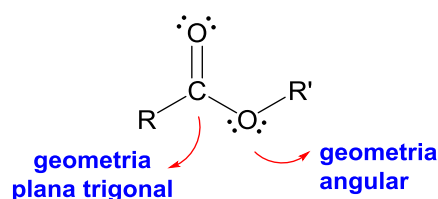
**Exercici 4.25.** Anomena els àcids carboxílics que es mostren a continuació. Per al primer d'ells escriu la reacció que té lloc quan es tracta amb hidròxid sòdic i dona el nom del producte que es forma.



## 4.2.10 Èsters

### 4.2.10.1. Definició i característiques generals

Els èsters són derivats de l'àcid carboxílic en els quals l'hidrogen àcid de l'àcid carboxílic és reemplaçat per una cadena hidrocarbonada. En forma lineal els èsters es representen per  $\text{R-COOR}'$  o bé  $\text{R-CO}_2\text{R}'$  i la seva geometria és plana trigonal al voltant del carboni que suporta els dos oxígens amb angles aproximats de  $120^\circ$  (Figura 4.22).

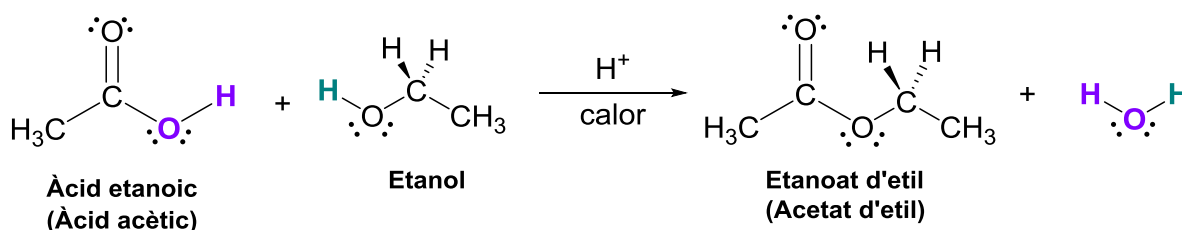


en forma lineal  $\text{R-COOR}'$  o bé  $\text{R-CO}_2\text{R}'$

**Figura 4.22.** Representacions dels èsters.

**Exercici 4.26.** Els èsters estan entre els components més importants per determinar el gust de la cervesa. Els èsters més abundants en la cervesa són l'acetat d'etil, l'acetat d'isoamil (també anomenat acetat d'isopentil), l'acetat d'isobutil, el caproat d'etil (també anomenat hexanoat d'etil) i l'acetat de 2-feniletíl. Dibuixeu l'estructura d'aquests èsters en línies i angles.

Els èsters es solen formar per reacció entre un àcid carboxílic i un alcohol en una reacció on s'elimina una molècula d'aigua (Figura 4.23). Aquest tipus de reacció és una reacció de condensació, reacció en la que dues molècules es combinen per eliminació d'una molècula petita (en aquest cas una molècula d'aigua).



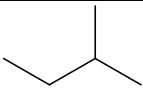
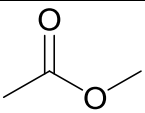
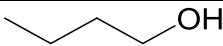
**Figura 4.23.** Formació d'un èster per reacció d'un àcid carboxílic i un alcohol.

**Exercici 4.27.** (a) Escriu la fórmula estructural condensada de l'èster format com a resultat de la reacció entre l'àcid fòrmic i l'etanol. (b) Escriu les fórmules estructurals condensades de l'àcid i l'alcohol que reaccionen per formar el butanoat de metil, que contribueix al gust de les pomes.

## 4.2.10.2. Propietats físiques

Els èsters no poden formar entre ells enllaços intermoleculars per pont d'hidrogen i, per tant, només presenten interaccions dipol-dipol. Això fa que tinguin punts d'ebullició majors que els hidrocarburs de forma i pes molecular similars, però menors que els alcohols de pes molecular comparable (Taula 4.8). Tanmateix, els èsters poden formar enllaços per pont d'hidrogen amb altres substàncies que continguin grups hidroxil (aigua, alcohols, àcids carboxílics). Això els dona una certa solubilitat en aigua, especialment els èsters de baix pes molecular. La solubilitat en aigua disminueix segons va augmentant el nombre de carbonis de l'èster.

**Taula 4.8.** Propietats físiques dels èsters en comparació amb altres compostos.

			
	2-Metil-1-butà	Acetat de metil	1-Butanol
PM (g mol <sup>-1</sup> )	72	74	74
Peb (°C)	28	57	117
Solubilitat en aigua	insoluble	24 g / 100 ml	8 g / 100 ml

Els èsters de baix pes molecular són bastant volàtils i molts tenen aromes agradables. Això fa que s'utilitzin en perfums i en la fabricació de substàncies per donar gust en les indústries de pastisseria i refrescos.

Els èsters del glicerol, anomenats també triglicèrids, són productes naturals abundants. Les grasses i els olis són mescles de trièsters de glicerol d'origen natural.

## 4.2.11 Amines

### 4.2.11.1. Definició i característiques generals

Les amines es consideren derivats de l'amoniac ( $\text{NH}_3$ ), en els quals un o més àtoms d'hidrogen es reemplacen per grups alquil o aril. Per exemple, en la metilamina, un grup metil reemplaça un àtom d'hidrogen de l'amoniac. L'enllaç amb dos grups metil proporciona la dimetilamina i amb tres, la trimetilamina.

Les amines es classifiquen, de manera similar als alcohols, en funció del nombre d'àtoms de carboni directament units al nitrogen (Taula 4.9). En una amina primària tenim un sol enllaç C–N, en una de secundària, dos i en una de terciària, tres.

Taula 4.9. Classificació de les amines.

Amoniàc	Amina primària	Amina secundària	Amina terciària
$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} - \ddot{\text{N}} - \text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ Metilamina	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Dimetilamina	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \ddot{\text{N}} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Trimetilamina

El nitrogen de les amines, com el nitrogen de l'amoniac, té hibridació  $sp^3$ . Tres dels orbitals híbrids formen enllaços  $\sigma$  donant molècules amb geometria piramidal. En el quart orbital híbrid hi ha un parell d'electrons no compartit (Figura 4.24).

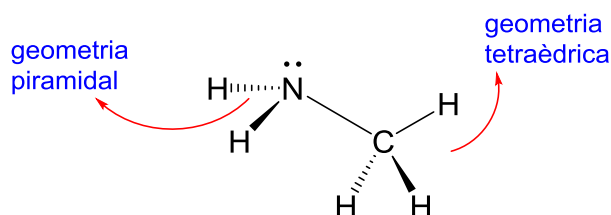


Figura 4.24. Estructura geomètrica de les amines.

### 4.2.11.2. Propietats físiques

Les amines primàries i secundàries tenen un enllaç N–H polaritzat. Poden, per tant, formar ponts d'hidrogen, però més febles que els que formen els alcohols degut a la menor electronegativitat del nitrogen en comparació amb la de l'oxigen (Taula 4.10).

**Taula 4.10.** Propietats físiques de les amines en comparació amb altres compostos.

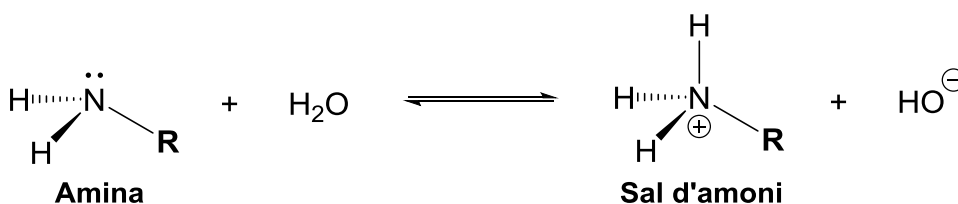
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Propà	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Etilamina	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH Etanol
μ (D)	0,0	1,2	1,7
Peb (°C)	–42	17	78

Les amines terciàries no poden establir ponts d'hidrogen entre elles. Per això, tenen punts d'ebullició més baixos que els d'aminas primàries o secundàries d'igual fórmula molecular (Taula 4.11).

**Taula 4.11.** Punts d'ebullició de les amines primàries, secundàries i terciàries.

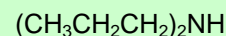
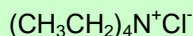
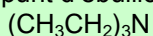
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Propilamina	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> N-Metiletilamina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N Trimetilamina
Peb (°C)	50	34	3

Les amines de fins a 6-7 àtoms de carboni són solubles en aigua degut a què poden formar ponts d'hidrogen. De fet, les amines de baix pes molecular són gasos que es dissolen fàcilment en aigua proporcionant dissolucions bàsiques. En presència d'aigua les amines estableixen un equilibri de transferència de protons degut a què el parell d'electrons no compartit sobre el nitrogen pot formar un nou enllaç amb un protó formant les corresponents sals d'amoni i alliberant hidroxils al medi (Figura 4.25). Per tant, les amines, com l'amoniac, **són bàsiques**.



**Figura 4.25.** Equilibri de transferència de protons entre una amina i l'aigua.

**Exercici 4.28.** Anomeneu cadascuna de les següents amines o derivats i ordeneu-les segons el seu punt d'ebullició:



Escriu la reacció que es donarà quan cadascun dels compostos anteriors es tracti amb àcid clorhídric.



## 4.2.12 Amides

### 4.2.12.1. Definició i característiques generals

Les amines, anàlogament als alcohols, poden condensar amb els àcids carboxílics donant uns compostos que s'anomenen amides (Figura 4.26).

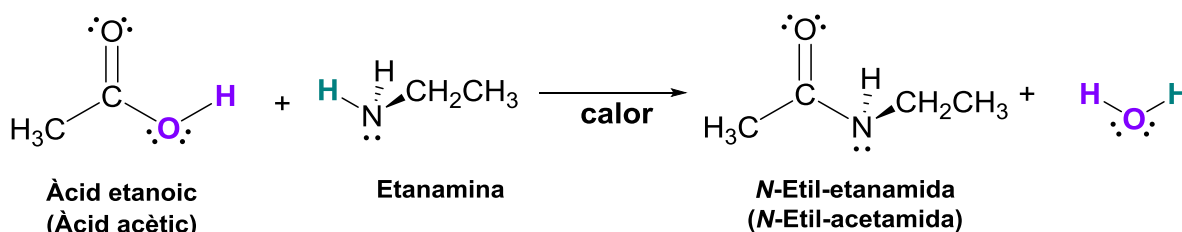


Figura 4.26. Reacció de condensació per formar una amida.

### 4.2.12.2. Propietats físiques

Les amides són una família de compostos que es poden classificar entre les més polars. Així, típicament, les amides tenen moments dipolars que van de 3.8D a 4.4D, mentre que el de l'àcid acètic és de 1.9D (Taula 4.12). Aquesta elevada polaritat condueix a què tinguin forces intermoleculars d'atracció majors i, per tant, els punts d'ebullició de les amides són comparativament més alts que els d'altres famílies de compostos. Les amines que contenen enllaços N-H poden, a més a més, formar ponts d'hidrogen entre elles, fet que augmenta encara més les forces intermoleculars i, per tant, els respectius punts d'ebullició i de fusió. Anàlogament als àcids carboxílics, les amides amb enllaços N-H poden formar dímers per pont d'hidrogen.

Taula 4.12. Propietats físiques de les amides en comparació amb altres compostos.

	Àcid acètic	N,N-dimetilacetamida	N-metilacetamida	Acetamida
Moment dipolar (D)	1.9	3.8	4.4	3.9
Peb (°C)	118	165	206	221

Les amides presenten propietats excel·lents com a dissolvents degut a la seva baixa reactivitat, elevada polaritat i elevat punt d'ebullició. Donat que el nitrogen és menys electronegatiu que l'oxigen, el grup N-H d'una amida és un àcid més dèbil que l'O-H d'un àcid carboxílic. Les amides típiques tenen valors de pKa propers a 16, de manera que tenen una acidesa molt similar a la de l'aigua.

**Exercici 4.29.** Quin compost té el punt d'ebullició més elevat, la pentanamida o l'acetat de propil?  
Escriu en forma estructural condensada i dóna el nom dels dos compostos a partir dels quals es pot formar la pentanamida.

A continuació teniu tres exercicis de revisió de varis dels conceptes que s'han treballat en tot aquest apartat:

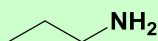
**Exercici 4.30.** Tenint en compte que un compost alifàtic és un compost orgànic cíclic o acíclic, saturat o insaturat i que, per tant, el terme s'oposa a compost aromàtic, doneu un exemple de cada un dels següents tipus de compostos:

- amina alifàtica
- clorofenol
- diol alifàtic
- cetona cíclica
- compost carbonílic alifàtic
- compost carboxílic aromàtic

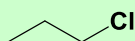
**Exercici 4.31.** Dibuixa un exemple (hi ha múltiples resultats correctes) d'un compost que respongui a la descripció donada, utilitzant la representació amb línies i angles:

- una molècula de 8 àtoms de carboni amb un alcohol secundari, una amina primària, una amida i un alquè amb configuració *cis*.
- una molècula amb 9 àtoms de carboni amb un ciclopentà, un alquè trans, un grup èter i un grup aldehyd.

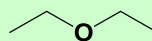
**Exercici 4.32.** Dels quatre compostos representats a continuació



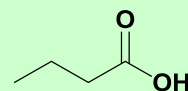
I



II



III



IV

Quins compleixen les condicions que es llisten tot seguit? Escriviu les reaccions que siguin possibles.

- neutralitza l'àcid clorhídric
- neutralitza l'hidroxid sòdic
- forma una amida amb l'àcid etanoic

### 4.3 Nucleòfil/electròfil i moviment d'electrons

En les reaccions entre molècules orgàniques es formen i es trenquen enllaços covalents. Si entenem l'enllaç covalent com una compartició d'electrons, aquest procés de trencament i formació d'enllaços es pot considerar com una redistribució d'electrons en les molècules o entre molècules. En Química Orgànica s'utilitzen les **fletxes corbes** per expressar la manera en que aquesta redistribució d'electrons té lloc, definint possibles mecanismes per la reacció global.<sup>5</sup>

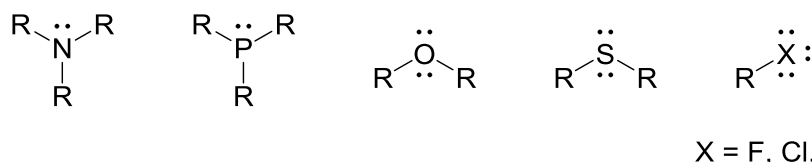
Per tal de poder proposar un mecanisme de reacció, el primer pas consisteix en determinar la distribució electrònica en les molècules reactives, per veure com aquesta distribució influencia la reactivitat. Alguns àtoms en les molècules són relativament rics en electrons i, com a tal, es defineixen com a **nucleòfils**. Pel contrari, d'altres àtoms en la mateixa molècula o en altres molècules són pobres en electrons i es defineixen com a **electròfils**. La majoria de reaccions que estudia la química orgànica es poden entendre per l'atac d'un nucleòfil a un electròfil.

Anem a veure una sèrie de consideracions que ens permetran determinar quan un centre és nucleòfil o electròfil.

1. Considerem la part de la taula periòdica més rellevant en química orgànica (Figura 4.27). Els elements situats més a la dreta dels del Grup IV generalment presenten parells d'electrons no compartits en la seva forma neutra. Aquests elements, per tant, són centres rics en electrons i, per tant, punts nucleòfils (Figura 4.28). Els elements a l'esquerra dels del grup IV (exceptuant l'hidrogen) presenten en la seva forma neutra orbitals *p* buits de baixa energia que poden acceptar parells d'electrons. Són, per tant, punts electròfils (per exemple  $R_3B$ ).

GRUP IV						
H						
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K						Br
						I

**Figura 4.27.** Fragment de la Taula Periòdica més rellevant en Química Orgànica.

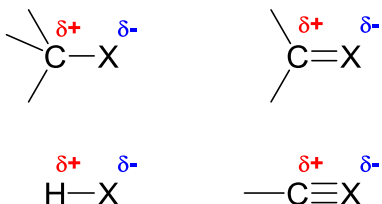
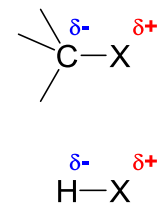


**Figura 4.28.** Molècules neutres que presenten heteroàtoms amb parells d'electrons no compartits com a punts nucleòfils.

<sup>5</sup> El mecanisme de la reacció descriu els diferents processos elementals successius que componen una reacció química complexa.

2. Els elements també es poden convertir en punts electròfils o nucleòfils per efecte de la diferència d'electronegativitat entre dos àtoms directament units. L'electronegativitat dicta quin dels dos elements units mitjançant un enllaç covalent atreu més els electrons d'aquest enllaç. Aquest fet resulta en una polarització de l'enllaç que dictaminarà quin àtom és relativament deficient en electrons ( $\delta+$ , electròfil) o ric en electrons ( $\delta-$ , nucleòfil) (Taula 4.13).

**Taula 4.13.** Exemples de nucleòfils i electròfils típics en química orgànica.

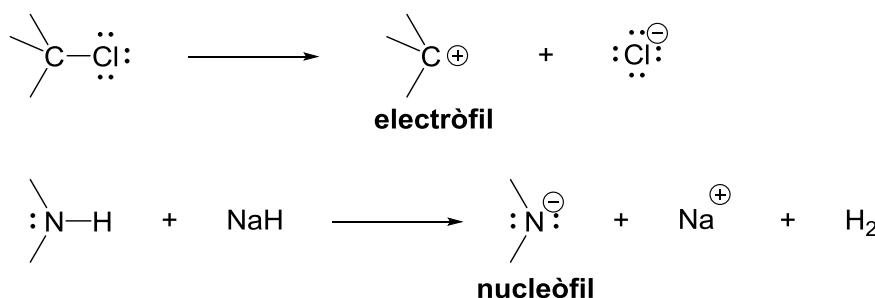
X més electronegatiu que C o X	X menys electronegatiu que C o X
	

3. Els àtoms carregats degut a què tenen un enllaç covalent datiu no són ni electròfils ni nucleòfils però indueixen una deficiència electrònica relativa o un excés electrònic relatiu als àtoms que tenen units directament (Figura 4.29).



**Figura 4.29.** Molècules amb enllaços covalents datius.

4. Els àtoms que estan carregats perquè han perdut un àtom adjacent són electròfils quan han perdut aquest àtom i el corresponent parell d'electrons enllaçant (per exemple  $\text{Cl}^+$  o  $\text{R}_3\text{C}^+$ ) o nucleòfils quan han perdut l'àtom però retingut el parell d'electrons enllaçant ( $\text{R}_2\text{N}^-$  o  $\text{I}^-$ ) (Figura 4.30).



**Figura 4.30.** Àtoms carregats que han perdut un àtom adjacent.

5. Els dobles enllaços  $\pi$  aïllats representen centres electrònics relativament rics en electrons degut a què els electrons en els orbitals  $\pi$  estan menys atrets que els electrons en orbitals de tipus  $\sigma$ . Així un enllaç de tipus  $\pi$  és un exemple de centre nucleofílic no associat directament a cap àtom en particular.

En resum:

- Un **nucleòfil** és aquella espècie amb tendència a donar electrons. Poden ser espècies amb càrrega o densitat de càrrega negativa o espècies neutres que tenen parells d'electrons no compartits.
- Un **electròfil** és aquella espècie amb tendència a acceptar electrons. Poden ser espècies amb càrrega o densitat de càrrega positiva o espècies que disposen d'orbitals que són capaços d'acceptar parells d'electrons.

El producte més probable d'una reacció serà el que provindrà de l'atac de la millor font d'electrons (millor nucleòfil) que ataqüi al millor acceptor d'electrons (electròfil).

Un cop definit el nucleòfil i l'electròfil, anem a veure com es representen els moviments d'electrons. Les fletxes corbes s'utilitzen per indicar el moviment d'un parell d'electrons localitzat en una reacció. Per definició la fletxa va des del donador d'electrons (nucleòfil) fins a l'acceptor d'electrons (electròfil) (Figura 4.31).

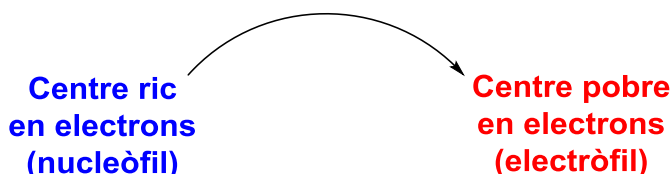


Figura 4.31. Fletxa corba indicant el moviment d'electrons.

Les fletxes corbes descriuen la formació o el trencament d'enllaços covalents. Un enllaç covalent (els més típics en química orgànica) es forma per la compartició d'un parell d'electrons entre dos àtoms. Per tant, la formació d'un enllaç d'aquest tipus s'indica amb una fletxa que va des del centre o àtom que aporta els electrons fins a l'espai entre els dos àtoms que s'enllaçaran (Figura 4.32). Cal que l'àtom que rebi el parell d'electrons tingui un orbital buit que el pugui acceptar. Pel contrari, el trencament d'un enllaç s'indica amb una fletxa que comença al centre de l'enllaç entre els àtoms i acaba a l'àtom que se'ls queda.

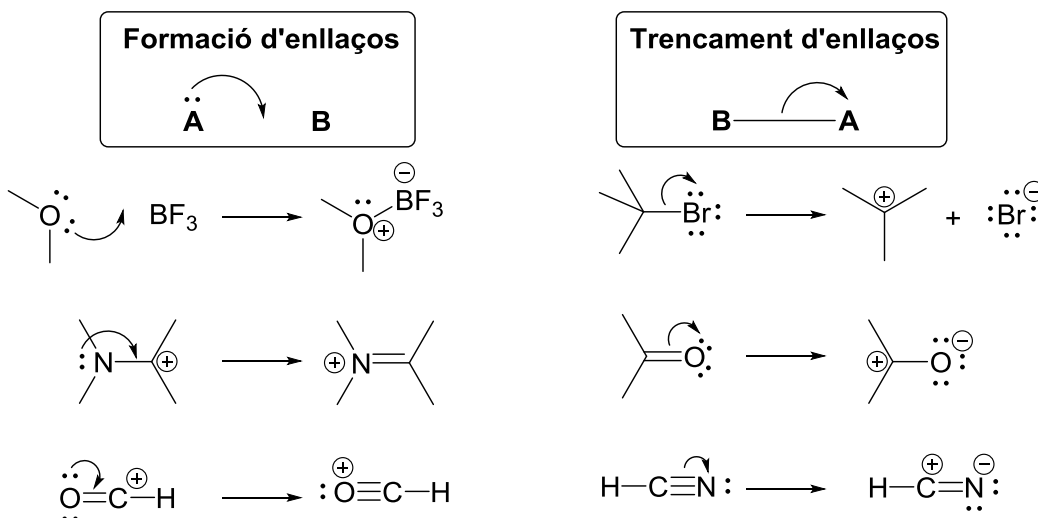
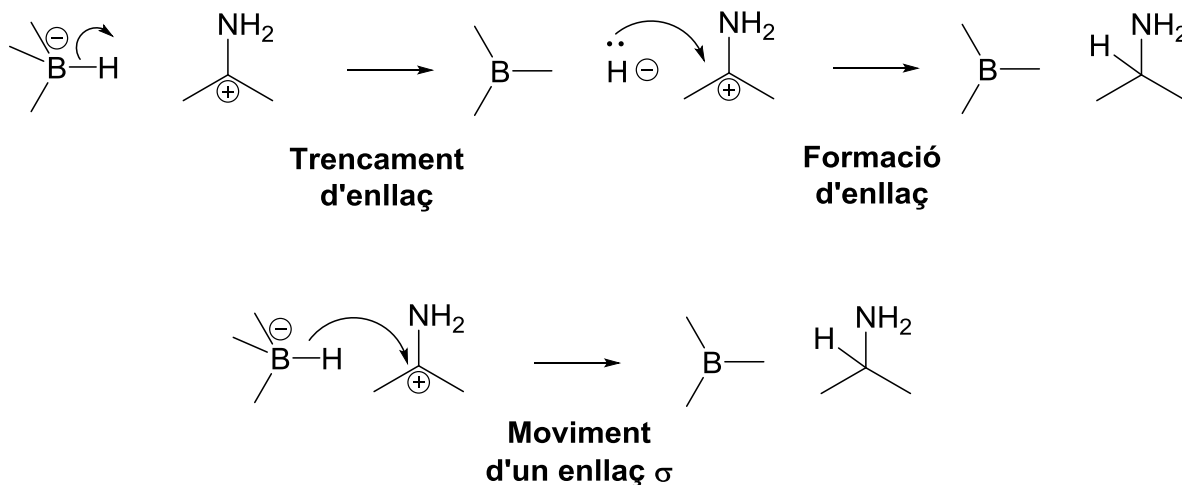


Figura 4.32. Fletxa corba indicant la formació o el trencament d'un enllaç covalent.

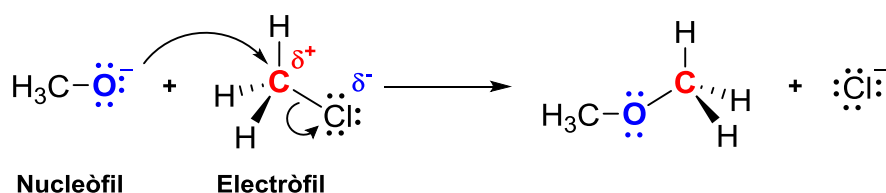
En cada cas, la càrrega formal esdevé una unitat més positiva en l'àtom inicial i una unitat més negativa en l'àtom final.

Tanmateix en molts casos, el trencament d'un enllaç té lloc simultàniament o consecutivament a la formació d'un altre enllaç. En aquests casos, el moviment dels electrons es pot indicar amb una única fletxa que comença a l'enllaç  $\sigma$  o  $\pi$  que es trenca i acaba entre els dos àtoms que s'acaben enllaçant (Figura 4.33).



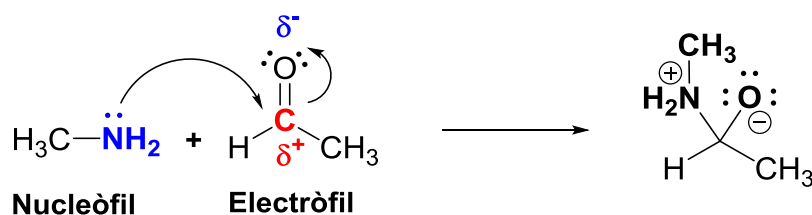
**Figura 4.33.** Fletxa corba indicant el trencament i formació consecutius d'enllaç (superior) o el moviment d'un enllaç covalent (inferior).

Quan la formació o moviment d'un enllaç acaba a un àtom que té l'octet complet, un trencament d'enllaç o un segon moviment electrònic ha de tenir lloc perquè es segueixi complint la regla de l'octet. Per exemple, els halurs d'alquil tenen un carboni electrofílic que pot ser atacat per un nucleòfil però ha de sortir l'halur perquè el C segueixi complint la regla de l'octet (Figura 4.34). Així els halurs d'alquil són uns substrats excel·lents per a les reaccions de substitució nucleòfila.



**Figura 4.34.** Reacció de substitució nucleòfila típica dels halurs d'alquil.

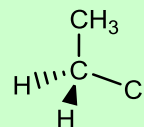
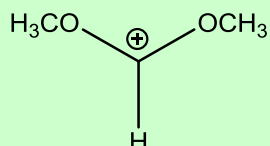
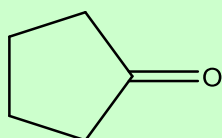
D'altra banda, la polarització del grup carbonil explica el caràcter electròfil del carboni carbonílic que pot ser atacat fàcilment per un nucleòfil, però cal trencar la component  $\pi$  del doble enllaç perquè després de l'addició el C continui complint la regla de l'octet (Figura 4.35).



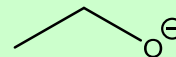
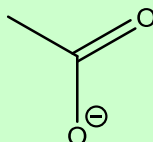
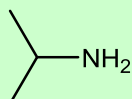
**Figura 4.35.** Atac nucleofílic sobre un compost carbonílic.

**“Cal tenir sempre en compte que tant l’estructura inicial com la final han de complir la regla de l’octet. Si no es pot complir, el moviment electrònic representat no és viable.”**

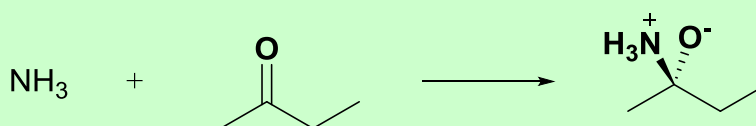
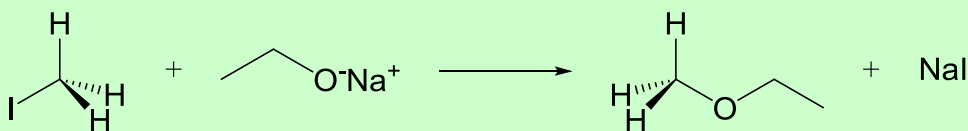
**Exercici 4.33.** Les molècules que es mostren a continuació poden actuar com a electròfils. Identifica l'àtom que reaccionaria amb un nucleòfil (considera el  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) i dibuixa l'estructura que es formaria.



**Exercici 4.34.** Les molècules que es mostren a continuació poden actuar com a nucleòfils. Identifica l'àtom que reaccionaria amb un electròfil (considera el  $\text{H}^+$ ) i dibuixa l'estructura que es formaria.



**Exercici 4.35.** Identifiqueu el nucleòfil i l'electròfil i dibuixeu les fletxes que senyalen els moviments d'electrons en les dues reaccions que es mostren a continuació.



## 4.4 Isòmers

### 4.4.1 Definició i classificació dels isòmers

Els isòmers són dos o més compostos diferents amb la mateixa fórmula molecular (nombre i tipus d'àtoms) però diferent estructura química. L'estructura d'un compost orgànic es defineix de forma completa determinant:

- la seva **constitució**, és a dir, la descripció de la naturalesa dels àtoms i la connectivitat entre ells (incloent la multiplicitat d'enllaç) en la molècula.
- la seva **configuració**, és a dir, la disposició en l'espai dels àtoms, que dona l'estructura tridimensional de la molècula.

Segons difereixin en la seva constitució o configuració els isòmers es poden diferenciar entre isòmers constitucionals i estereoisòmers, respectivament.

**a) Isòmers constitucionals (o estructurals):** tenen la mateixa fórmula molecular però difereixen en la constitució. Poden ser:

**Isòmers constitucionals de posició:** difereixen en la posició que té un mateix grup funcional en un compost (Figura 4.36). Els isòmers constitucionals de cadena són un cas particular d'isòmers constitucionals de posició, on el que varia és la posició d'un radical alquílic en una cadena.

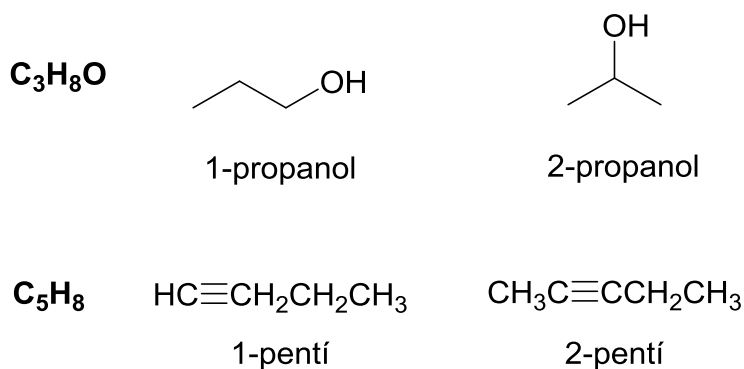


Figura 4.36. Exemples d'isòmers constitucionals de posició.

**Isòmers constitucionals de grup funcional:** els àtoms es connecten de diferent manera donant lloc a diferents grups funcionals (Figura 4.37).

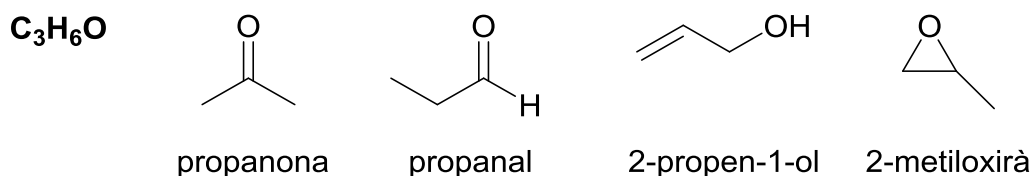


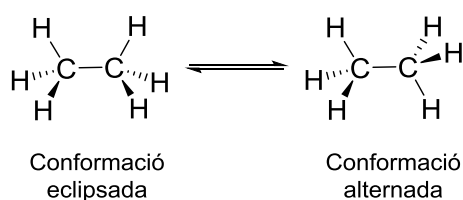
Figura 4.37. Exemples d'isòmers constitucionals de grup funcional.



**Exercici 4.36.** Escribe las fórmulas estructurales y condensadas de cinco isómeros constitucionales con fórmula molecular  $C_6H_{10}O_2$ . Indica si son isómeros constitucionales de posición o de grupo funcional.

**b) Estereoisòmers:** Son isómers amb la mateixa connectivitat que només es diferencien en la disposició dels seus àtoms a l'espai, és a dir en la configuració. Poden ser:

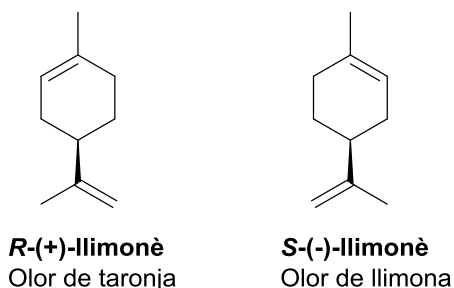
**Estereoisòmers conformacionals:** Estereoisòmers que presenten diferents disposicions a l'espai generades per la rotació al voltant d'un enllaç senzill (Figura 4.38). Es poden interconvertir ràpidament a temperatura ambient i no es poden separar.



**Figura 4.38.** Exemple d'estereoisòmers conformacionals.

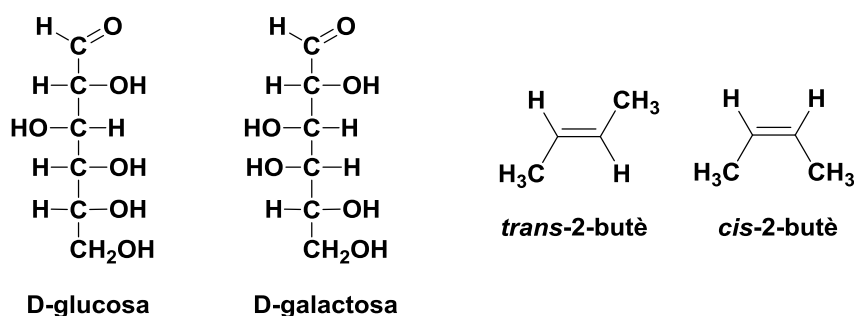
**Estereoisòmers configuracionals:** No poden interconvertir-se uns en els altres i, per tant, poden separar-se. Es poden dividir en dues classes:

Estereoisòmers òptics o enantiòmers: parella d'espècies moleculars que són imatges especulars l'una de l'altra i no són sobreposables (Figura 4.39)



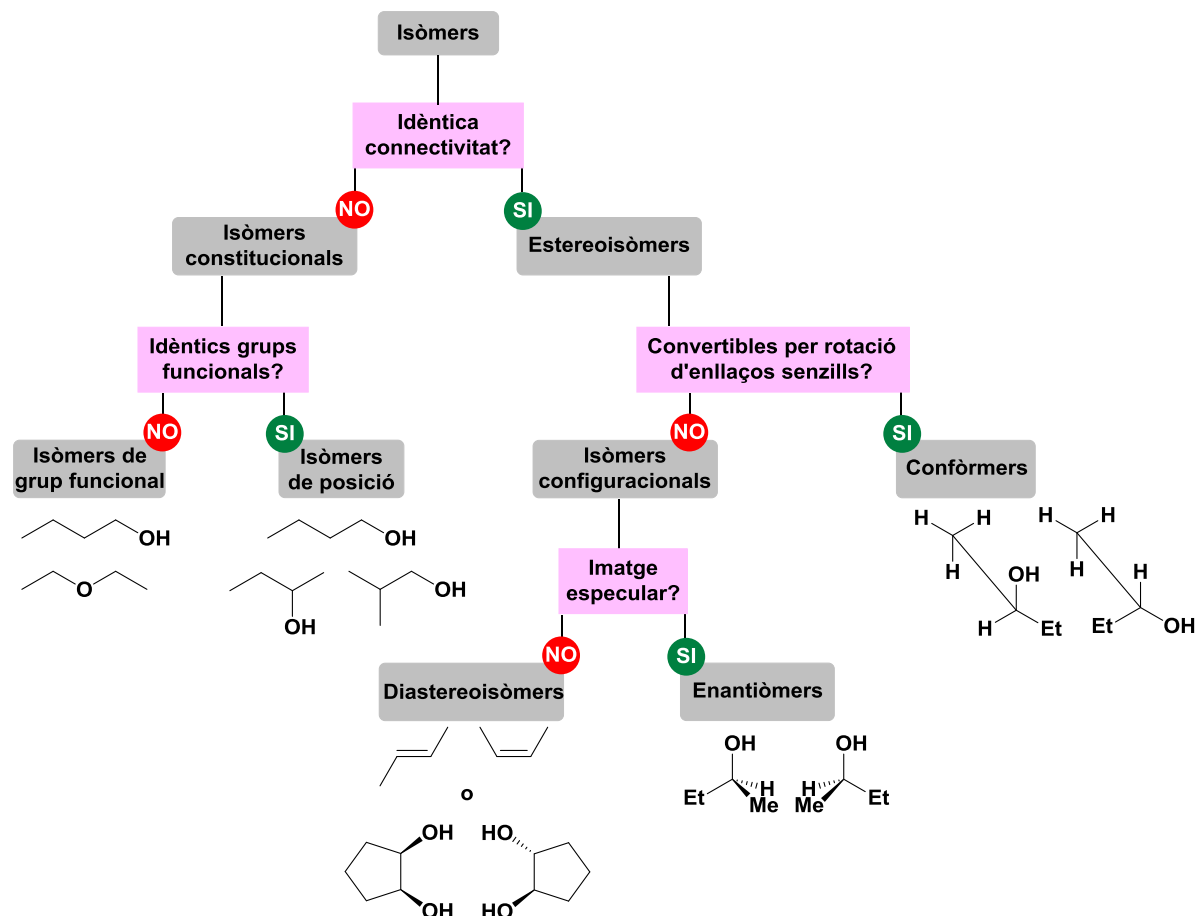
**Figura 4.39.** Exemple d'estereoisòmers òptics o enantiòmers.

Diastereoisòmers: estereoisòmers que no es relacionen entre ells com a imatges especulars (Figura 4.40).



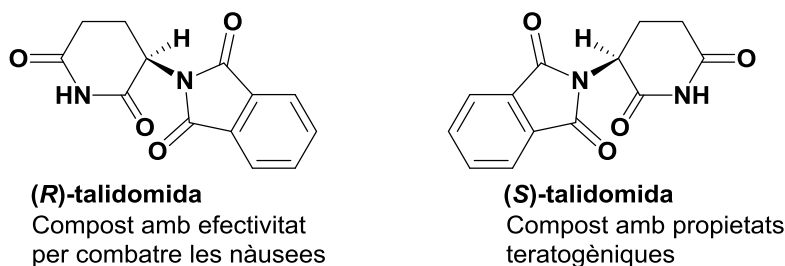
**Figura 4.40.** Exemple de diastereoisòmers.

A continuació, es mostra un quadre de decisió que facilita la identificació dels diferents tipus d'isòmers (Figura 4.41).



**Figura 4.41.** Quadre de decisió per a la determinació dels diferents tipus d'isomeria.

Les diferències en l'orientació espacial poden semblar poc importants, però els estereoisòmers sovint tenen diferències remarcables en les seves propietats químiques i/o biològiques. Un exemple punyent és el cas de la talidomida (Figura 4.42). La talidomida és un fàrmac que fou desenvolupat per l'empresa alemanya Grünenthal sota el nom comercial de Contergan en les dècades del 1950 i 60, i que s'usava per combatre les náusees en dones embarassades. S'administrava una mescla racèmica (mescla dels dos enantiòmers possibles) del fàrmac i, malauradament, mentre que un dels enantiòmers tenia propietats ideals per combatre les náusees, l'altre enantiòmer presentava uns efectes teratogènics molt potents, provocant deformacions molt importants en els fetus. Així van néixer un nombre considerable de nadons amb les extremitats molt curtes o inexistents. Aquest fet va marcar un punt clau en farmacologia i, actualment, s'estudia abastament els efectes de tots els isòmers i la seva possible interconversió en medi fisiològic abans d'aprovar l'ús d'un fàrmac.

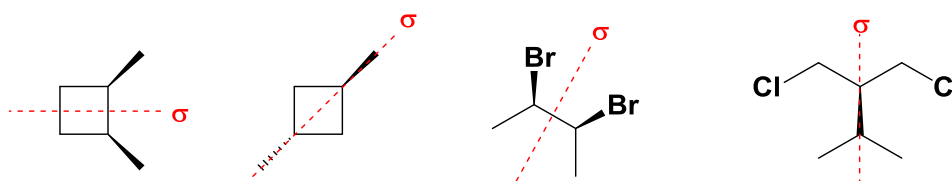


**Figura 4.42.** Estructura dels dos enantiòmers de la talidomida.

#### 4.4.2 Estereoisòmers òptics o enantiòmers i quiralitat

Tots els objectes tenen una imatge especular però, per alguns objectes, aquesta imatge especular es pot superposar a l'original mentre que per d'altres no.<sup>6</sup> El 1894 William Thomson va encunyar una paraula per aquesta propietat. Va establir que un objecte és **quiral** si no es pot superposar a la seva imatge especular. Aplicant el terme de Thomson a la química, es diu que una molècula és **quiral** si quan es representa en forma tridimensional, la molècula no es pot superposar a la seva imatge especular. Contràriament, quan una molècula es pot superposar a la seva imatge especular es diu que és **aquiral**.

Tot i que la forma més segura per comprovar la quiralitat és examinar acuradament les imatges especulars des del punt de vista de la superposició,<sup>7</sup> certes característiques estructurals relacionades amb la simetria molecular poden ajudar-nos a determinar si una molècula és quiral o aquiral. Concretament, una molècula que tingui un pla de simetria o un centre d'inversió serà superposable a la seva imatge especular i, per tant, serà aquiral (Figura 4.43). Tanmateix, si una molècula no té ni pla de simetria ni centre d'inversió, és probable que sigui quiral, però caldrà aplicar la prova de la superposició per assegurar-se de que així sigui. Cal tenir en compte que quan es determina si una molècula té un pla de simetria o un centre d'inversió s'ha de considerar la molècula en la seva conformació més simètrica (no la més estable).



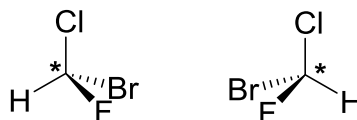
**Figura 4.43.** Molècules amb pla de simetria (aquirals).

<sup>6</sup> Les tasses, els plats, els llits o les cadires són objectes que es poden superposar a la seva imatge especular. En canvi, la mà dreta i la mà esquerra, són exemples d'objectes pels quals la seva imatge especular no és superposable a l'estructura inicial. La relació entre les dues és que són dues imatges especulars (s'interconverteixen com si hi hagués un mirall enmig) no superposables. El mateix passa amb els peus, no et pots canviar una sabata d'un peu a l'altre.

<sup>7</sup> Treballar amb models proporciona una gran ajuda en el tractament de les molècules com a objectes tridimensionals.

En química orgànica, la característica més comuna (però no l'única) que aporta quiralitat a una molècula és un àtom de carboni unit a quatre grups diferents. Els carbonis  $sp^3$  tenen geometria tetraèdrica i només existeixen dues maneres diferents de col·locar quatre substituents a les puntes d'un tetraedre. Les dues formes resultants són imatges especulars no superposables. Per passar d'una forma a l'altra només cal intercanviar la posició de dos dels substituents. L'àtom de carboni tetraèdric que té els quatre substituents diferents pot ser anomenat carboni quiral o asimètric i es sol assenyalar mitjançant un asterisc.

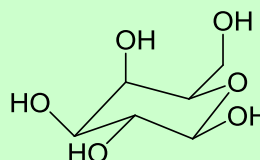
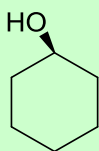
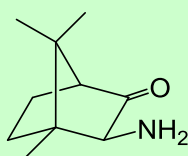
Un exemple de molècula quiral amb un estereocentre és el bromoclorofluorometà. Les dues imatges especulars del bromoclorofluorobutà tenen la mateixa constitució però difereixen en com es disposen els àtoms en l'espai, són per tant estereoisòmers. Però, a més, donat que es relacionen com un objecte i la seva imatge especular no superposable, es classifiquen com a **enantiòmers** (Figura 4.44).



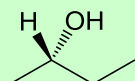
**Figura 4.44.** Estructura dels dos enantiòmers del bromoclorofluorometà.

La presència de 1 centre quiral en una molècula converteix la molècula en quiral. Tanmateix, tal i com veurem més detalladament a l'apartat 4.4.3, la presència de 2 o més centres quirals pot resultar en una molècula que sigui quiral o aquiral.

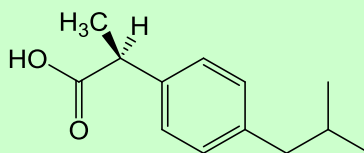
**Exercici 4.37.** Marca amb un asterisc tots els estereocentres de les molècules que es mostren a continuació:



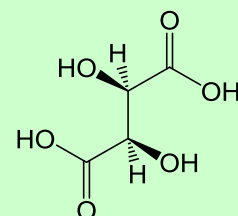
**Exercici 4.38.** Dibuixa i anomena l'enantiòmer de cada una de les estructures següents:



(S)-2-butanol



(S)-Ibuprofè (forma activa)



àcid (2*R*,3*R*)-tartàric

Els enantiòmers es caracteritzen per tenir idèntiques propietats físiques (punt de fusió, punt d'ebullició, densitat, etc.) excepte l'activitat òptica. L'**activitat òptica** és

la capacitat d'una substància quiral per girar el pla de la llum polaritzada i es mesura mitjançant un instrument anomenat polarímetre (Figura 4.45).

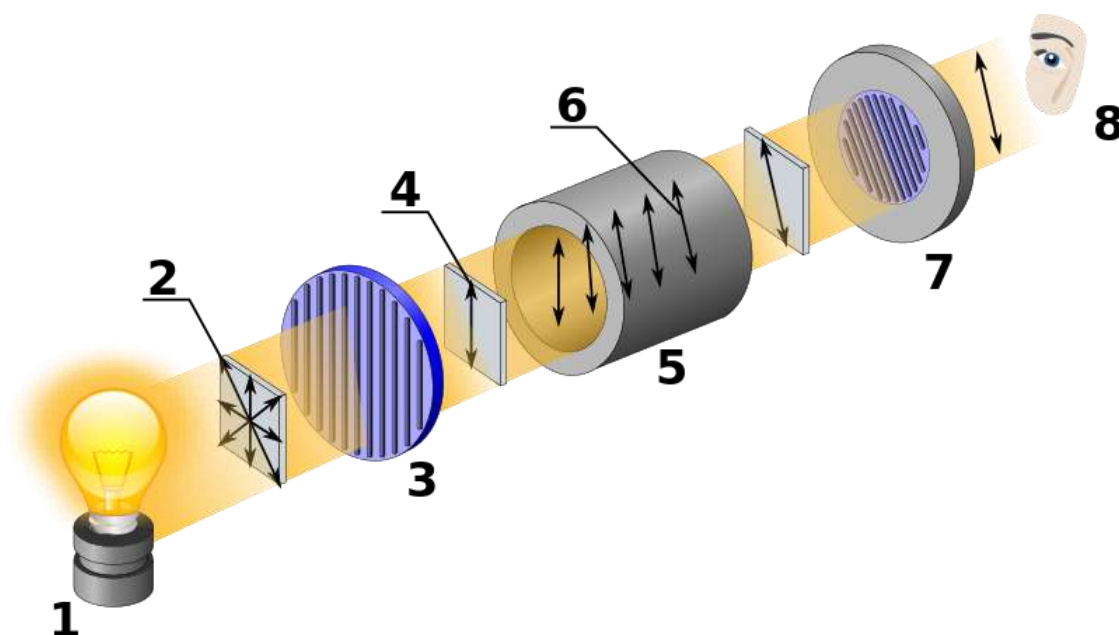


Figura 4.45. Representació esquemàtica d'un polarímetre.

La llum utilitzada per mesurar l'activitat òptica té dues propietats: consta d'una única longitud d'ona i està polaritzada en un pla. La longitud d'ona utilitzada més habitualment és la de 589 nm (línia D, làmpada de sodi, 1). La llum surt no polaritzada de la làmpada, és a dir, el pla del seu vector de camp elèctric pot tenir qualsevol orientació al llarg de la línia de propagació (2). El raig de llum no polaritzada es transforma en llum polaritzada en un pla fent-lo passar a través d'un filtre polaritzador (3) que elimina totes les ones, excepte aquelles que tenen el seu vector de camp elèctric en un pla determinat. La llum polaritzada (4) passa a través d'un tub que conté la mostra (5) en fase líquida o dissolta en un dissolvent adequat (generalment aigua, etanol o cloroform). La mostra és òpticament activa si rota el pla de la llum polaritzada. La direcció i la magnitud de la rotació es mesuren utilitzant un segon filtre polaritzador (l'analitzador, 7). Si el pla de polarització pateix rotació, el filtre polaritzador analitzador (7) ha de ser girat respecte el filtre polaritzador inicial (3) per poder transmetre el raig de llum. La mesura d'aquest angle de la rotació observada és la **rotació òptica observada  $\alpha$**  de la mostra.<sup>8</sup>

<sup>8</sup> La rotació de la llum polaritzada per un compost òpticament actiu és una propietat física característica del compost estudiat. La rotació òptica observada al polarímetre,  $\alpha$ , depèn de la concentració de la solució de la mostra (quantes molècules es troba la llum en el seu camí), la llargada de la cel·la (quan llarg és el camí) i la capacitat del compost per rotar el pla de la llum. Una mostra el doble de concentrada ens donarà una rotació doble, i una cel·la amb doble llargada ens donarà també una rotació doble. Per tal d'utilitzar la rotació òptica com a una propietat característica del compost, ens cal definir unes condicions estàndard per la mesura. Es defineix la **rotació específica d'un compost  $[\alpha]$**  com la rotació mesurada utilitzant una cel·la de 10 cm de longitud i una concentració de mostra d'1 g/mL. Així es troba la següent relació:

$$[\alpha] = \frac{\alpha(\text{observada})}{c \cdot l}$$

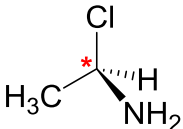
En analitzar una substància amb el polarímetre ens podem trobar amb els següents casos:

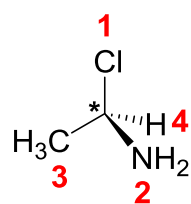
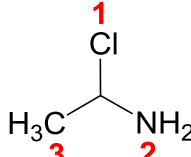
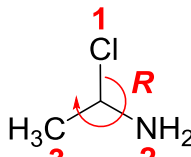
- Si la substància és aquiral és òpticament inactiva i, per tant, no gira el pla de la llum polaritzada. La rotació òptica observada serà  $\alpha=0$ .
- Si tenim una mostra d'una substància quiral en forma enantiomèricament pura o enantiopura (només hi ha present un dels dos enantiòmers) observarem una rotació òptica diferent de zero que serà característica del compost. Els compostos que roten el pla de la llum polaritzada cap a la dreta (en el sentit de les agulles del rellotge) s'anomenen **dextrorotatòries** i s'utilitza el símbol **d** o **(+)** per indicar-ho. Pel contrari aquelles substàncies que provoquen una rotació cap a l'esquerra (en el sentit contrari de les agulles del rellotge) s'anomenen **levorotatòries** i es simbolitzen amb **l** o **(-)**.
- Si tenim una mescla racèmica d'una substància quiral (és a dir, una mostra que contingui quantitats iguals dels dos enantiòmers) la rotació òptica observada serà  $\alpha=0$  perquè els dos enantiòmers d'una substància causen una rotació del pla de polarització en magnituds exactament iguals però en direccions oposades.
- Si tenim una mostra d'una substància quiral que presenta els dos enantiòmers però en quantitats diferents observarem una rotació en la direcció de l'enantiòmer majoritari però en un grau menor que si estigués present en forma pura. Mitjançant aquesta mesura i, si es coneix la rotació òptica de la substància pura es pot determinar en quines quantitats relatives es troben presents els dos enantiòmers en la mescla.

#### 4.4.2.1. Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers

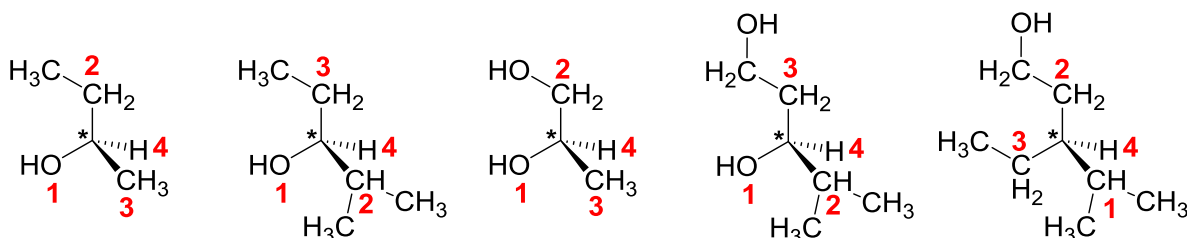
La configuració absoluta és la disposició exacta dels substituents al voltant d'un estereocentre. El sistema més àmpliament acceptat per anomenar la configuració absoluta d'un centre quiral és la convenció de Cahn-Ingold-Prelog, en la que s'assigna a cada carboni asimètric la lletra *R* o *S* depenent de com estiguin col·locats els seus substituents (Taula 4.14).

**Taula 4.14.** Passos a seguir en la determinació de la configuració absoluta d'acord amb el sistema de Cahn-Ingold-Prelog.

<p>1. Identifiqueu el/s estereocentre/s de la molècula</p> <p><i>El fet que s'indiqui la disposició tridimensional dels substituents en una molècula no implica necessàriament que contingui estereocentres.</i></p>	
--	---

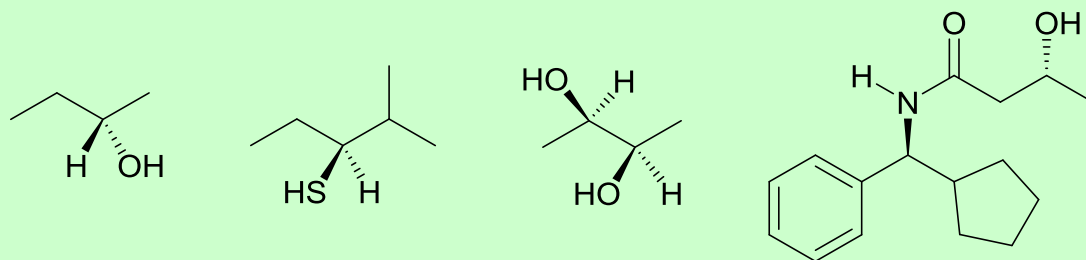
<p>2. Assigneu prioritats als àtoms directament units al centre quiral. La major prioritat és per l'àtom amb el major nombre atòmic. En el cas que hi hagi isòtops d'un mateix element, cal utilitzar el nombre màssic per assignar-los prioritats.</p> <p><i>Donat que el nombre atòmic de l'hidrogen és 1, sempre que aquest àtom estigui present com a substituent de l'estereocentre, serà el substituent de menor prioritat.</i></p>	
<p>3. Orienteu la molècula de manera que l'àtom o grup de menor prioritats es dirigeixi el més lluny possible de l'observador.</p> <p><i>Ajudeu-vos dels models moleculars si us costa la visió tridimensional.</i></p>	
<p>4. Determineu quin és l'ordre de prioritats dels substituents: si s'ordenen en ordre decreixent de prioritats (1→2→3) en el sentit de les agulles del rellotge la configuració absoluta és R, si l'ordre de prioritats 1→2→3 segueix el sentit contrari de les agulles del rellotge, la configuració absoluta és S.</p>	

Si en el pas 2 hi ha dos o més àtoms del mateix tipus directament units al centre quiral, caldrà mirar quin d'ells té àtoms directament units a aquests primers amb major nombre atòmic per fer un desempat (Figura 4.46). El procés es repeteix fins que l'empat es trenca. Si la molècula conté dobles o triples enllaços, els substituents es contenen dobles o triples, respectivament.



**Figura 4.46.** Exemples de prioritats en casos en els quals cal utilitzar el desempat.

**Exercici 4.39.** Determina la configuració absoluta dels carbonis quirals en les següents molècules:



Cal tenir en compte que ni el signe ni la magnitud de la rotació òptica donen informació sobre la configuració absoluta de les substàncies. Per tant, no hi ha cap



relació entre la nomenclatura *R* o *S* (que ens indica un paràmetre estructural com és la configuració absoluta) i el fet que una substància sigui levorotatòria o dextrorotatòria (que ens indica informació sobre una de les propietats físiques de les molècules, l'activitat òptica).

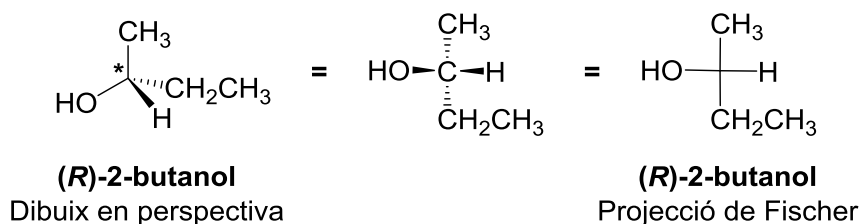
Per tal de determinar la configuració absoluta d'un compost és generalment necessari obtenir l'estructura de raig-X del mateix.

**Exercici 4.40.** Indica si les frases a continuació són certes o falses:

- Els enantiòmers tenen el mateix punt d'ebullició
- L'enantiòmer amb configuració *R* d'una molècula quiral és sempre dextrògir
- Els enantiòmers poden presentar diferent activitat biològica degut a la quiralitat del centre actiu receptor
- Els enantiòmers tenen la mateixa densitat
- Els enantiòmers roten el pla de la llum polaritzada amb magnitud i signe diferent

#### 4.4.2.2. Projeccions de Fischer

Projectar consisteix en dibuixar una molècula intrínsecament tridimensional en dues dimensions. Fins aquí hem utilitzat les fórmules en perspectiva per dibuixar l'estereoquímica dels compostos quirals. Ara bé, també és possible comunicar informació estereoquímica utilitzant un mètode ideat pel químic alemany Emil Fischer, que actualment es coneix com a fórmules de projecció de Fischer. Per representar una molècula mitjançant una projecció de Fischer els quatre substituents del carboni es dibuixen en forma de creu amb el carboni quiral en el punt de intersecció. Les línies horitzontals representen els enllaços dirigits cap a l'observador, mentre que les línies verticals apunten cap a fora.



**Figura 4.47.** Conversió de l'estructura en perspectiva a la projecció de Fischer de l'(*R*)-2-butanol.

Per determinar la configuració absoluta en una projecció de Fischer, es pot fer directament en la projecció però cal tenir en compte que si el substituent de menor prioritat està en alguna de les posicions horitzontals, la configuració absoluta del compost serà la contrària a la que hem llegit a la projecció (Figura 4.47).<sup>9</sup>

<sup>9</sup> Aquest fet es deu a que per tal de determinar la configuració absoluta cal que el substituent de menor prioritat estigui en la posició més allunyada possible de l'observador.



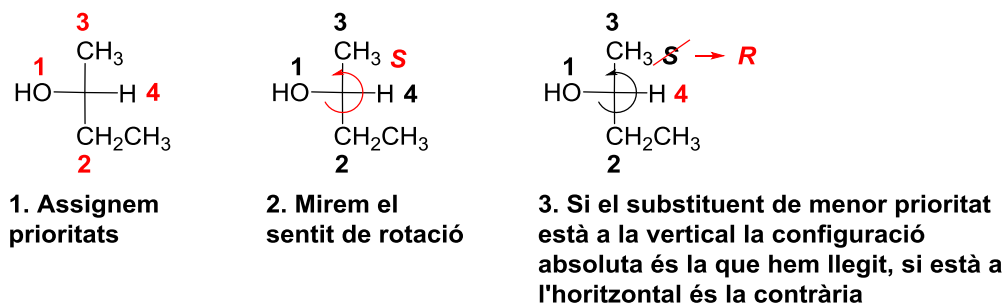


Figura 4.48. Determinació de la configuració absoluta en la projecció de Fischer de l'(*R*)-2-butanol.

### 4.4.3 Diastereoisòmers i formes meso

En aquest punt analitzarem el nombre i tipus d'estereoisòmers que poden existir quan una molècula conté més d'un centre quiral. Comencem pel cas més senzill, quan una molècula conté dos centres quirals, com en el cas de l'àcid 2,3-dihidroxibutanoic (Figura 4.49). Cada un dels centres quirals pot tenir configuració absoluta *R* o *S*, per tant tenim quatre combinacions possibles.

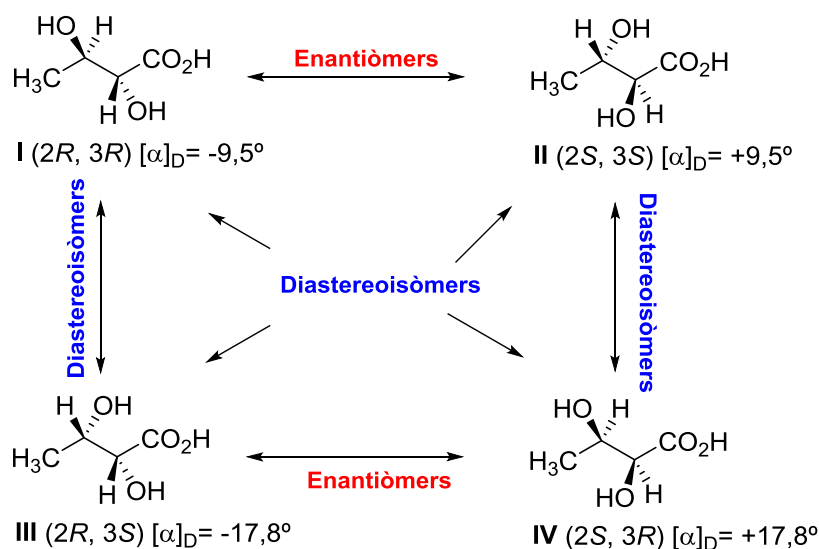


Figura 4.49. Estereoisòmers de l'àcid 2,3-dihidroxibutanoic.

Els compostos **I-IV** tenen la mateixa constitució però difereixen en la disposició dels seus àtoms en l'espai, per tant són tots ells estereoisòmers. Anem a analitzar-los amb més detall:

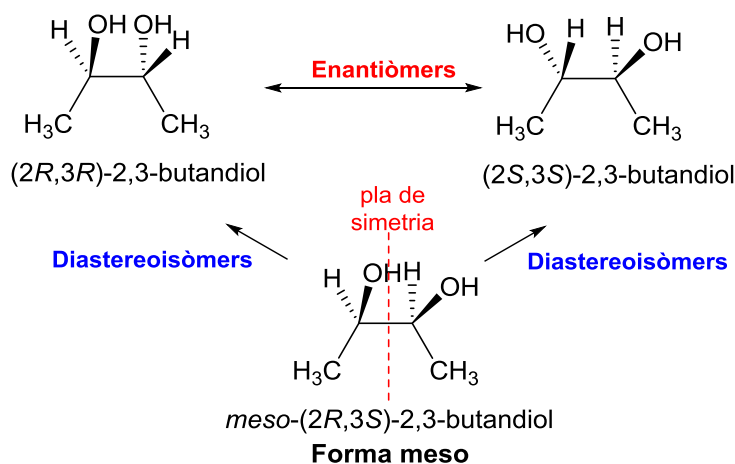
- Els estereoisòmers **I** i **II** són enantiòmers entre sí (imatge especular no superposable). L'enantiòmer de l'*R,R* és l'*S,S*: per convertir una molècula amb dos centres estereogènics en el seu enantiòmer, s'ha de canviar la configuració dels dos centres. Similarment, **III** i **IV** són enantiòmers entre si.
- L'estereoisòmer **I** no és imatge especular ni de **III** ni de **IV** i, per tant, no són enantiòmers entre sí. Els estereoisòmers que no es relacionen com un objecte i la seva imatge especular s'anomenen **diastereoisòmers**. Així, **I** i **III**

són diastereoisòmers i **I** i **IV** també. Similarment, **II** és diastereoisòmer de **III** i de **IV**. Canviant la configuració absoluta d'un sol estereocentre d'una molècula amb dos centres quirals obtenim una estructura diastereoisomèrica a l'inicial.

Els enantiòmers han de tenir rotacions específiques d'igual magnitud però signe oposat, la resta de propietats físiques són idèntiques. Les substàncies diastereoisomèriques poden tenir rotacions diferents, tant en magnitud com en signe i, a més, la resta de propietats físiques poden ser marcadament diferents.

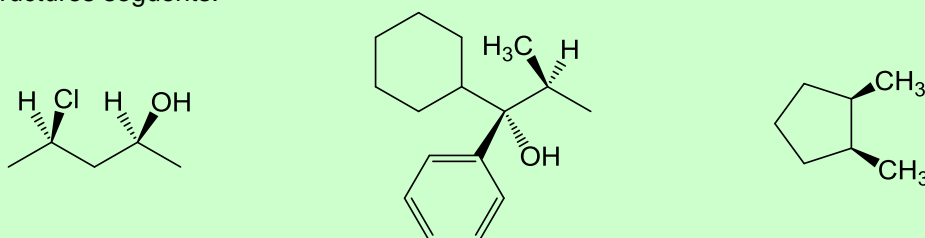
**En general, el nombre màxim d'estereoisòmers per una determinada constitució és  $2^n$  on  $n$  és igual al nombre d'estereocentres.**

En la definició que acabem de veure, cal destacar que parlem del *nombre màxim d'estereoisòmers* per una determinada constitució. Hi ha casos en que el nombre màxim d'estereoisòmers queda reduït perquè la molècula presenta simetria. Aquest és el cas del 2,3-butandiol que té dos centres estereogènics igualment substituïts (Figura 4.50). En aquest cas només existeixen tres estereoisòmers. Les formes (2*R*,3*R*) i (2*S*,3*S*) són enantiòmers entre sí i tenen rotacions òptiques iguals però de signe oposat. Ara bé, una tercera combinació de centres estereogènics, (2*R*,3*S*) dona una estructura aquiral, superposable amb la seva imatge especular i, per tant, òpticament inactiva. Una manera de veure-ho també és que té un pla de simetria perpendicular a l'enllaç C2-C3. Les molècules aquirals que tenen centres estereogènics però on aquests centres s'interconverteixen mitjançant un pla de simetria s'anomenen **mesoformes** o **formes meso**. La presència de formes meso disminueix el nombre màxim d'estereoisòmers.

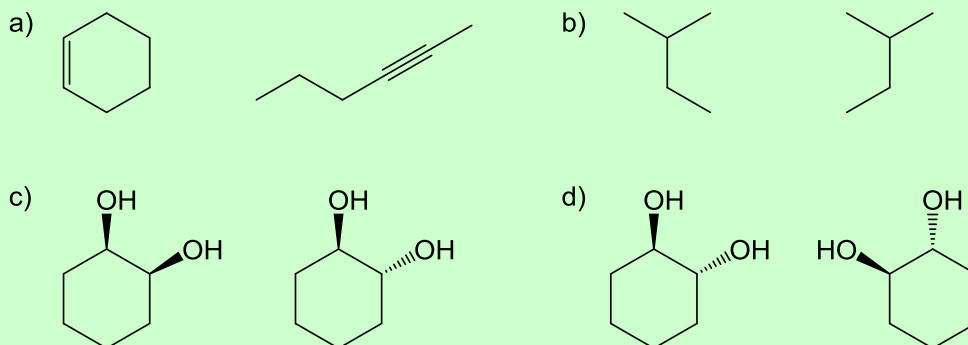


**Figura 4.50.** Estereoisòmers del 2,3-butandiol.

**Exercici 4.41.** Dibuixa, en cas que existeixin, l'enantiòmer i un diastereoisòmer de cada una de les estructures següents:



**Exercici 4.42.** Indica la relació d'isomeria que tenen els compostos a continuació (isòmers constitucionals, enantiòmers, diastereoisòmers, el mateix o cap):



A mode de resum, teniu a continuació les definicions dels termes més rellevants discutits a l'apartat 4.4.

**Estereoisòmers** – Compostos que tenen la mateixa fórmula molecular i connectivitat però diferent disposició dels àtoms en l'espai tridimensional. Els estereoisòmers no es poden convertir uns en altres sense trencar i reformar enllaços.

**Enantiòmers** – Imatges especulars no superposables o molècules quirals que són imatge especular.

**Carboni quiral o asimètric** – Carboni tetraèdric amb quatre substituents diferents.

**Centre quiral o estereocentre** – Àtom asimètricament substituït en una estructura molecular. El tipus d'estereocentre més comú en aquest curs serà el carboni quiral descrit a sobre.

**Diastereoisòmers** – Estereoisòmers que no són enantiòmers (o imatge especular).

**Compostos meso o mesoformes** – Molècules simètriques o aquirals que contenen estereocentres. Els compostos meso i les seves imatges especulars no són estereoisòmers sinó que són idèntics.

**Activitat òptica** – Habilitat que tenen les substàncies quirals de rotar el pla de la llum polaritzada un angle específic.

**Rotació específica** – Angle de rotació de la llum polaritzada mesurat per una substància quiral pura en unes condicions estàndard especificades.

**Mescla racèmica o racemat** – Mescla constituïda per dos enantiòmers en igual quantitat. Una mescla racèmica no exhibeix activitat òptica perquè les activitats òptiques dels enantiòmers individuals són iguals en valor però de signe contrari i per tant es cancel·len entre elles.

**Configuració absoluta** – Descripció precisa de la topografia tridimensional d'una molècula.

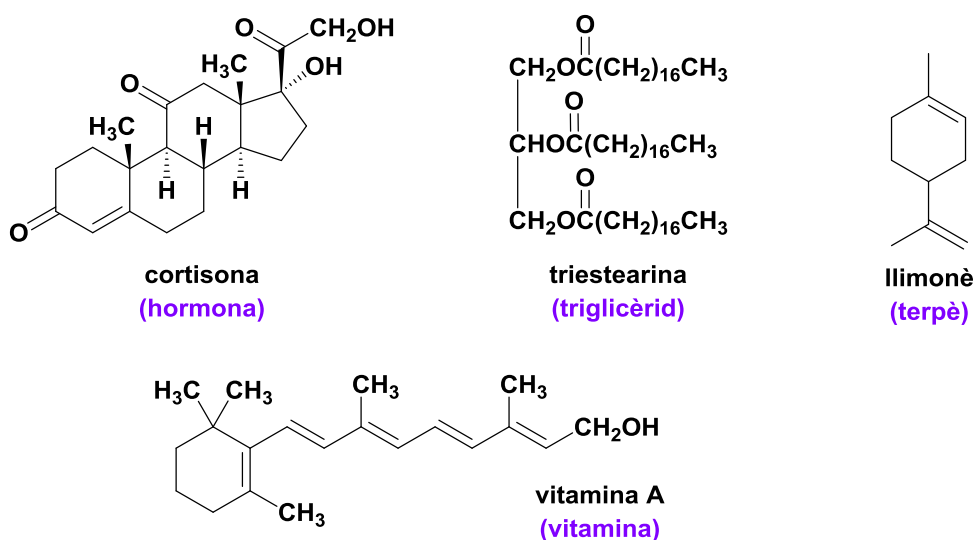
## 4.5 Introducció a l'estructura de les biomolècules

Totes les formes de vida de la Terra utilitzen els mateixos tipus d'estructures complexes per a realitzar funcions especialitzades. En aquesta secció ens fixarem en les estructures de les substàncies macromoleculares comuns a tots els organismes. Quatre elements, l'oxigen, el carboni, l'hidrogen i el nitrogen, suposen en conjunt el 96% de la massa del cos humà. Les estructures complexes de la matèria viva es sintetitzen en varies etapes a partir d'uns pocs precursors ambientals senzills com són  $N_2$ ,  $H_2O$  i  $CO_2$ .

Juntament amb l'aigua, que és el compost més abundant en la majoria dels organismes vius, altres constituents importants són els lípids, els hidrats de carboni i les proteïnes. A continuació, analitzarem aquests tres tipus de macromolècules.

### 4.5.1 Els lípids

Els lípids són compostos orgànics que es troben en els organismes vius i que són solubles en un dissolvent de baixa polaritat tal com el cloroform, el tetraclorur de carboni, l'èter dietílic o el benzè. Donat que els compostos es classifiquen com a lípids en base a una propietat física (la seva solubilitat en un dissolvent no polar), i no en base a la seva estructura, els lípids presenten una gran varietat d'estructures i funcions (Figura 4.51). En aquest curs ens fixarem només en els triglicèrids.



**Figura 4.51.** Exemples de lípids i les seves corresponents funcions.

**Exercici 4.43.** Justifiqueu la solubilitat dels exemples de la Figura 4.40 en dissolvents no polars en base a la seva estructura.

### 4.5.1.1. Els triglicèrids

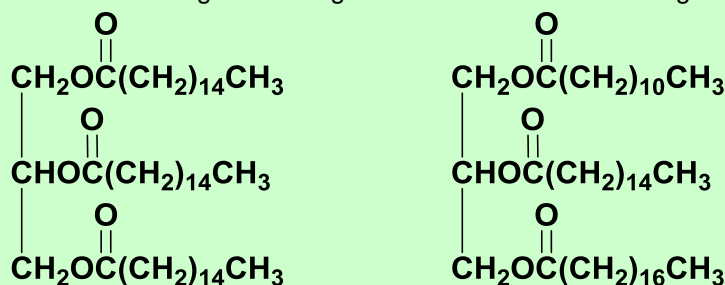
Els **triglicèrids** són èsters de la glicerina (1,2,3-propantriol), que proporciona l'esquelet de tres carbonis, i d'àcids monocarboxílics de cadena llarga (àcids grassos) que proporcionen els grups acil. Els àcids grassos més comuns es mostren a la taula 4.15.

Taula 4.15. Àcids grassos més freqüents.

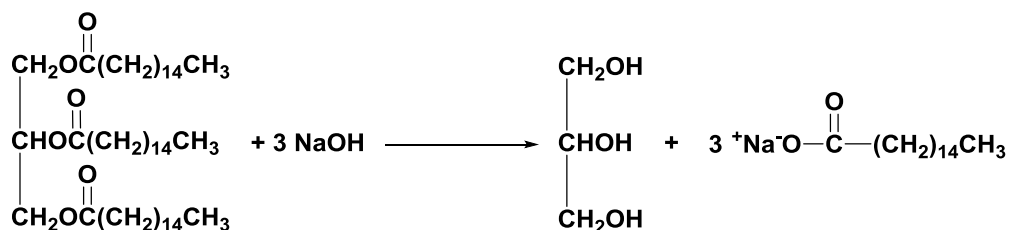
Nom comú	Nom IUPAC	Fórmula
<b>Àcids grassos saturats</b>		
Àcid làuric	Àcid dodecanoic	$C_{11}H_{23}CO_2H$
Àcid mirístic	Àcid tetradecanoic	$C_{13}H_{27}CO_2H$
Àcid palmític	Àcid hexadecanoic	$C_{15}H_{31}CO_2H$
Àcid esteàric	Àcid octadecanoic	$C_{17}H_{35}CO_2H$
<b>Àcids grassos <i>insaturats</i></b>		
Àcid oleic	Àcid 9-octadecenoic	$C_{17}H_{33}CO_2H$
Àcid linoleic	Àcid 9,12-octadecadienoic	$C_{17}H_{31}CO_2H$
Àcid linolènic	Àcid 9,12,15-octadecatrienoic	$C_{17}H_{29}CO_2H$
Àcid eleosteàric	Àcid 9,11,13-octadecatrienoic	$C_{17}H_{29}CO_2H$

Per anomenar un triglicèrid en primer lloc cal distingir si es tracta d'un triglicèrid simple, és a dir, que té tres grups acil iguals, o un triglicèrid mixt, que conté grups acil diferents. El nom sistemàtic es construeix anomenant primer els grups acil amb la terminació *-at* seguit de la paraula gliceril. Si el triglicèrid és senzill s'utilitza el prefix *tri-*. Si el triglicèrid és mixte, els grups acil s'anomenen en l'ordre en que s'uneixen a l'esquelet de glicerina i només a l'últim se li afegeix la terminació *-at*.

**Exercici 4.44.** Anomena els dos triglicèrids següents i dibuixa el trioleat de gliceril o trioleïna.



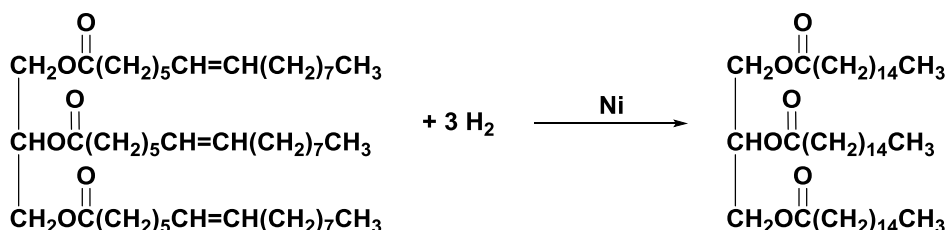
Els triglicèrids poden hidrolitzar-se en dissolució bàsica per produir glicerina i sals dels àcids grassos (Figura 4.52). Aquest procés d'hidròlisi es pot anomenar també saponificació i les sals formades es coneixen com a sabons.



**Figura 4.52.** Exemple de reacció de saponificació d'un triglicèrid.

**Exercici 4.45.** Escriu la reacció d'hidròlisi del triestearat de gliceril amb hidròxid potàssic en dissolució aquosa i descriu breument quin és el mecanisme d'acció d'un sabó.

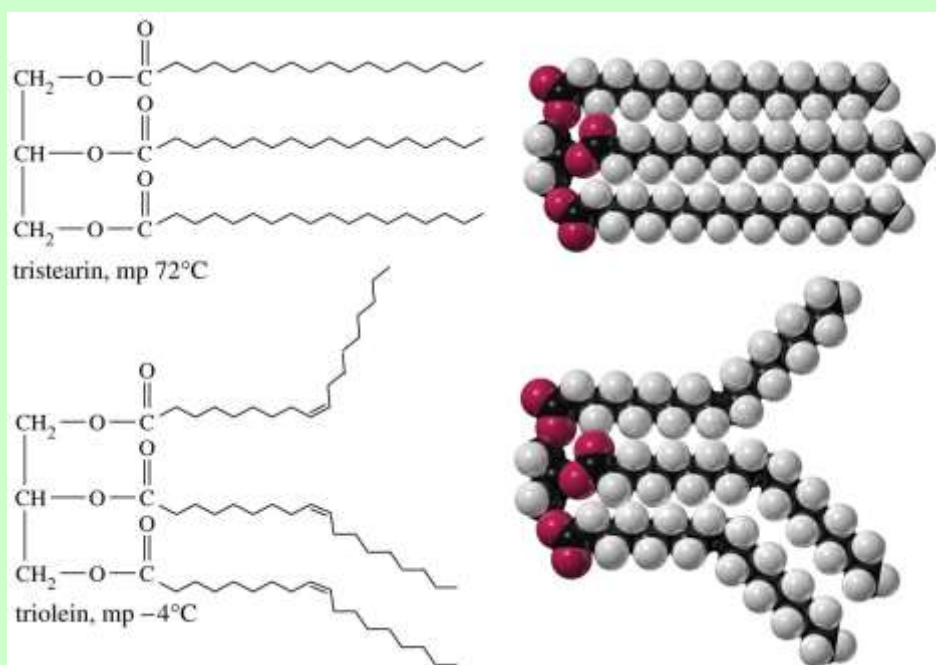
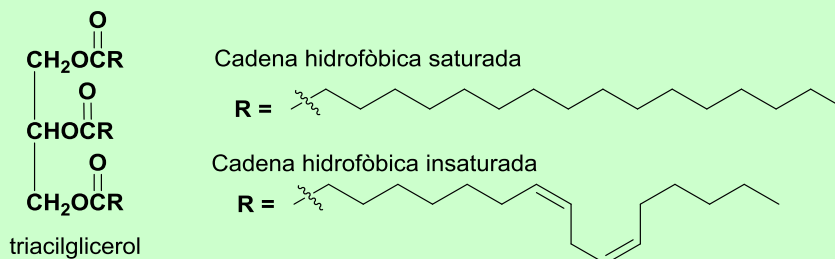
Les grasses o olis insaturats poden convertir-se en saturats per addició catalítica d'hidrogen (hidrogenació).<sup>10</sup> Així, els olis o grasses de punt de fusió baix poden transformar-se en grasses de punt de fusió més alt (Figura 4.53). Aquestes grasses de punt de fusió elevat, quan es barregen amb llet desnatada enriquida amb vitamina A i s'hi afegeixen colorants, formen el producte que coneixem com a margarina. La insaturació d'una grassa o un oli s'elimina també quan es descompon. Les grasses i els olis comestibles s'hidrolitzen i es trenquen els dobles enllaços per oxidació quan s'exposen a la calor, l'aire i la llum. Quan això té lloc les grasses es tornen rànries. Els àcids grassos de massa molecular baixa que es formen per aquesta ruptura tenen olors desagradables, com l'àcid butanoic en la mantega rànria. Freqüentment, s'afegeixen antioxidants als olis quan s'utilitzen per cuinar a alta temperatura per tal de retardar aquest procés.



**Figura 4.53.** Hidrogenació d'un triglicèrid insaturat.

<sup>10</sup> En els processos industrials que s'utilitzaven antigament per a obtenir margarines mitjançant hidrogenació catalítica s'obtenia una mescla semisòlida de greixos saturats i insaturats, però la tècnica presentava l'inconvenient que la majoria dels àcids grassos insaturats que restaven al producte canviaven la configuració dels seus dobles enllaços de *cis* a *trans*. Els àcids grassos *trans* en quantitats elevades han demostrat tenir efectes adversos sobre la salut, per això s'han millorat els processos per disminuir el contingut d'àcids grassos *trans* en aquests productes.

**Exercici 4.46.** Un exemple de caire biològic que mostra la relació entre l'estructura molecular i el punt de fusió és la diferent forma física que presenten les grasses animals (com la mantega o el llard) que són sòlides a temperatura ambient, i els olis vegetals que són líquids.<sup>11</sup> Tant les grasses (sòlides) com els olis (líquids) presenten una estructura de triacilglicerol amb tres cadenes hidrocarbonades hidrofòbiques de llargada variable que estan enllaçades a la unitat de glicerol a través d'un grup èster. En els olis vegetals, les cadenes hidrofòbiques són insaturades (és a dir tenen almenys un doble enllaç) mentre que les grasses animals contenen cadenes hidrocarbonades saturades. Explica la raó d'aquesta diferència en la forma física a temperatura ambient.



### 4.5.2 Els hidrats de carboni

Els hidrats de carboni tenen la fórmula general  $C_x(H_2O)_y$  i es poden classificar estructuralment com a polihidroxialdehids o polihidroxiketones. Els seus derivats i aquelles substàncies que per hidròlisi produeixen hidrats de carboni també s'estudien dins d'aquesta categoria de compostos. També es coneixen com a sacàrids.

<sup>11</sup> Hem vist que la una reactivitat típica dels alquens és l'addició d'hidrogen al doble enllaç, mitjançant l'ús d'un catalitzador, per formar alcans. Aquesta reacció s'utilitza en la indústria alimentària per convertir els olis vegetals en matèria grassa.

Els hidrats de carboni es poden classificar segons el nombre d'unitats com a:

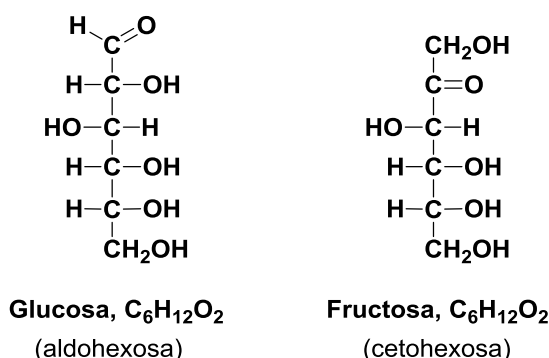
- monosacàrids (constituïts per una única unitat)
- disacàrids (constituïts per la unió de dos monosacàrids)
- oligosacàrids (constituïts per la unió de 3 a 10 monosacàrids)
- polisacàrids (constituïts per la unió de molts monosacàrids)

Els monosacàrids són els carbohidrats més simples i constitueixen els blocs de síntesi a partir dels quals es construeixen la resta de carbohidrats. Tenen la fórmula general  $(CH_2O)_n$  on  $n$  pot prendre valors entre 3 i 7, tot i que els valors més habituals són 3, 5 o 6. Els monosacàrids es classifiquen segons el nombre de carbonis tal i com es mostra en la Taula 4.16.

**Taula 4.16.** Classificació dels sucres segons el nombre de carbonis.

Nombre de C	Classificació	Exemples
3	Trioses	Gliceraldehid
5	Pentoses	Ribosa i desoxiribosa
6	Hexoses	Fructosa, glucosa i galactosa

Els monosacàrids també es poden classificar segons el tipus de grup carbonil que presenten. Així, els monosacàrids amb un grup al·dehid es classifiquen com a aldoses mentre que els que contenen un grup cetona s'anomenen cetoses. Dues hexoses freqüents són la glucosa i la fructosa, una aldosa i una cetosa, respectivament (Figura 4.54).



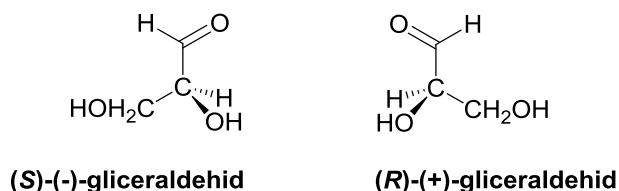
**Figura 4.54.** Estructura oberta de la glucosa i la fructosa.

Les característiques estructurals que més condicionen les seves propietats físiques i químiques són la presència de múltiples grups hidroxil que permeten que puguin formar nombrosos ponts d'hidrogen entre sí i amb l'aigua així com el fet de presentar múltiples estereocentres.

#### 4.5.2.1. Estructura dels monosacàrids. Projeccions de Fischer. Nomenclatura L,D

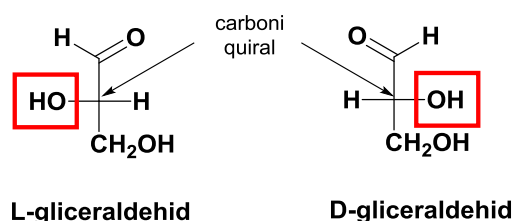


La glicosa més senzilla és el 2,3-dihidroxiopropanal o gliceraldehid. L'àtom de carboni central del gliceraldehid té quatre grups diferents units directament a ell i és, per tant, un carboni quiral. En conseqüència, existeixen dos enantiòmers del gliceraldehid i actualment es coneix que l'enantiòmer amb configuració absoluta *S* és levogir i el de configuració absoluta *R* és dextrogir (Figura 4.55).<sup>12,13</sup>



**Figura 4.55.** Enantiòmers del gliceraldehid en fórmules en perspectiva.

Emil Fischer va estudiar els hidrats de carboni a finals del segle XIX quan no s'havien desenvolupat les tècniques per a determinar la configuració absoluta dels compostos. Fischer va assignar **arbitràriament** la configuració que actualment sabem que és de l'enantiòmer *S* a l'enantiòmer que rotava el pla de la llum polaritzada de forma levògira i la va anomenar L-(-)-gliceraldehid, a l'altre enantiòmer, que és dextrògir, el va anomenar D-(+)-gliceraldehid (Figura 4.56). Aquest sistema, ampliat a altres estructures quirals, s'anomena nomenclatura L,D.

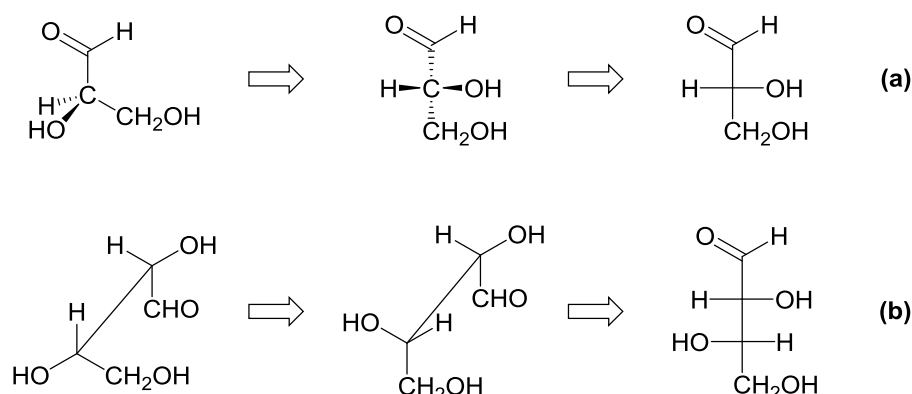


**Figura 4.56.** Enantiòmers del gliceraldehid en fórmules de projecció de Fischer i amb la nomenclatura L,D.

Recordeu que Emil Fischer també va desenvolupar les projeccions de Fischer (apartat 4.4.5). Aquestes projeccions són molt utilitzades per a la representació de carbohidrats. Quan s'utilitzen les projeccions de Fischer en carbohidrats, cal tenir en compte un parell d'aspectes més que en altres tipus de molècules. En primer lloc, l'esquelet de la cadena de carboni s'ordena en el pla de la pàgina de manera que el carboni amb major grau d'oxidació es col·loca a la part superior i el CH<sub>2</sub>OH més allunyat del carbonil a la part inferior (Figura 4.57, a). D'altra banda, si la molècula presenta dos o més centres quirals, es representa en conformació eclipsada, a partir de la qual es fa la projecció de Fischer (Figura 4.57, b).

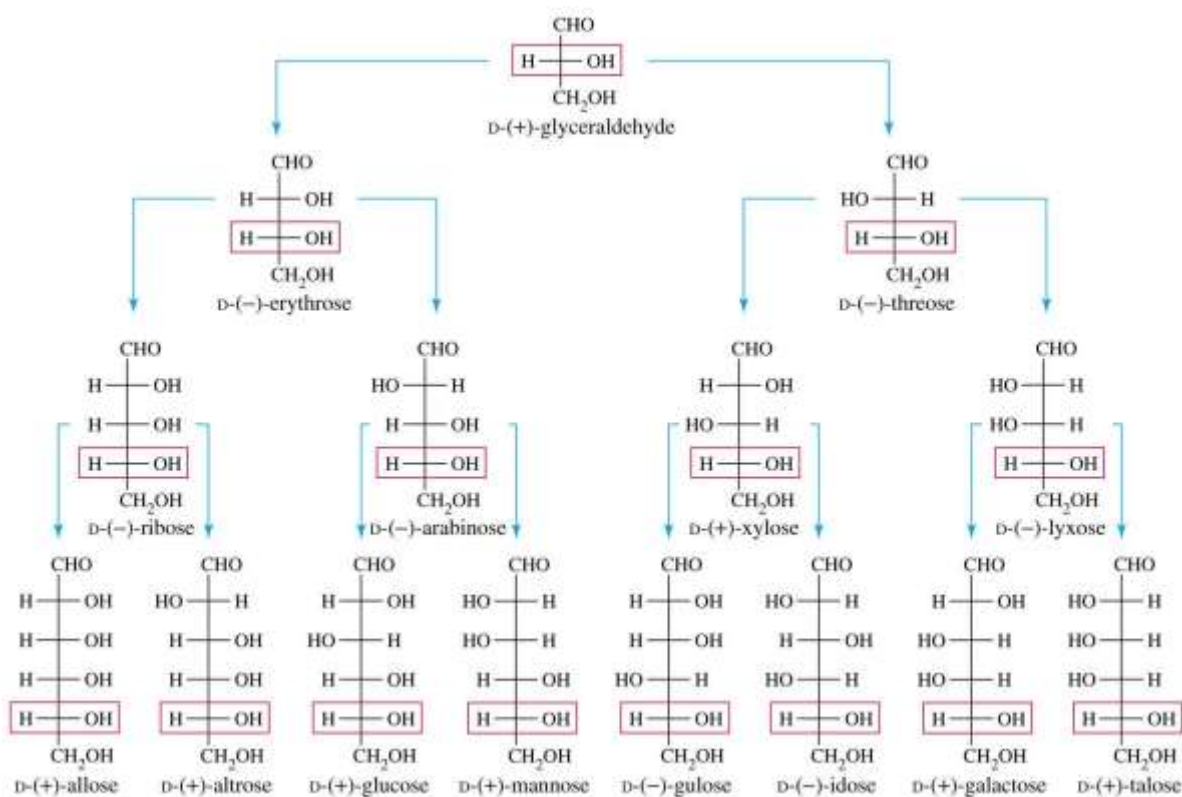
<sup>12</sup> La configuració absoluta dels enantiòmers del gliceraldehid va ser possible gràcies a la difracció de raigs-X.

<sup>13</sup> Cal recordar que no existeix cap relació entre la configuració absoluta de les molècules i la direcció en la que giren el pla de la llum polaritzada.



**Figura 4.57.** Conversió de l'estructura en perspectiva a la projecció de Fischer de l'(*R*)-gliceraldehid (a) i del (2*R*,3*S*)-2,3,4-trihidroxibutanol (b).

A partir de la projecció de Fischer es pot determinar la nomenclatura L,D dels monosacàrids. Un cop s'ha representat el monosacàrid en projecció de Fischer, el carboni quiral que està situat en una posició més llunyana en relació al grup carbonil (per tant el carboni quiral que es troba més avall en la projecció de Fischer) s'utilitza per determinar la nomenclatura L,D per comparació amb el gliceraldehid. Si el grup –OH es troba a la dreta, la configuració és de tipus D, si es troba a l'esquerra és de tipus L. Així, tots els sucres D tenen la mateixa configuració en aquest penúltim àtom de carboni (Figura 4.58).



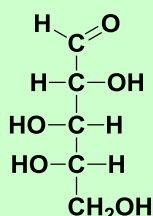
**Figura 4.58.** Projeccions de Fischer de la família d'aldoses D.

En la química dels carbohidrats es defineix com a epímers a aquells diastereoisòmers que difereixen només en la configuració absoluta d'un dels seus centres estereogènics. Per exemple, la D-glucosa i la D-manosa són epímers ja que només es diferencien en la configuració absoluta del carboni C-2 (Figura 4.58).

Tal i com es pot observar no hi ha cap relació entre la nomenclatura L,D (que es refereix a un paràmetre estructural, en concret la configuració absoluta del carboni quiral més allunyat del carbonil) i la nomenclatura *l* (levogir) i *d* (dextrògir) (que es refereix a una propietat física, la direcció en que la molècula rota el pla de la llum polaritzada).

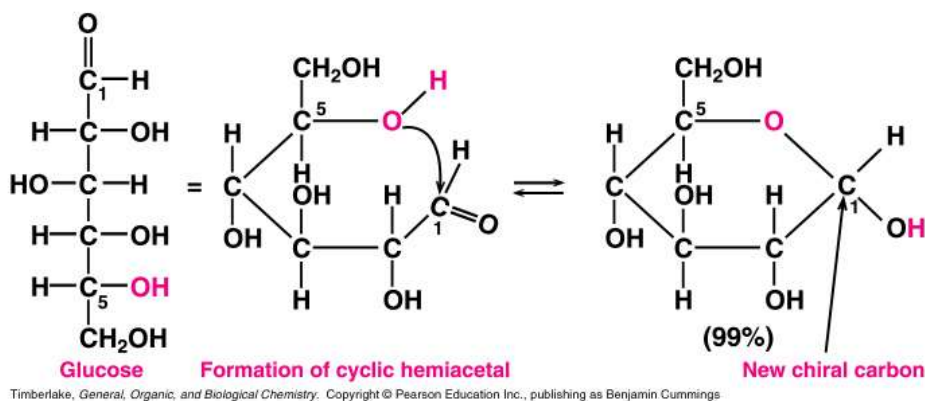
**Exercici 4.47.** Dibuixeu els diferents isòmers òptics possibles de les aldoses de quatre àtoms de carboni en projecció de Fischer. Determineu la relació estereoquímica entre elles (enantiòmer / diastereoisòmer) i assigneu-los la nomenclatura L,D.

**Exercici 4.48.** L'estructura que es mostra a continuació correspon a la L-(+)-arabinosa. Dibuixeu la D-(-)-arabinosa i l'estructura d'un epímer de la L-(+)-arabinosa.



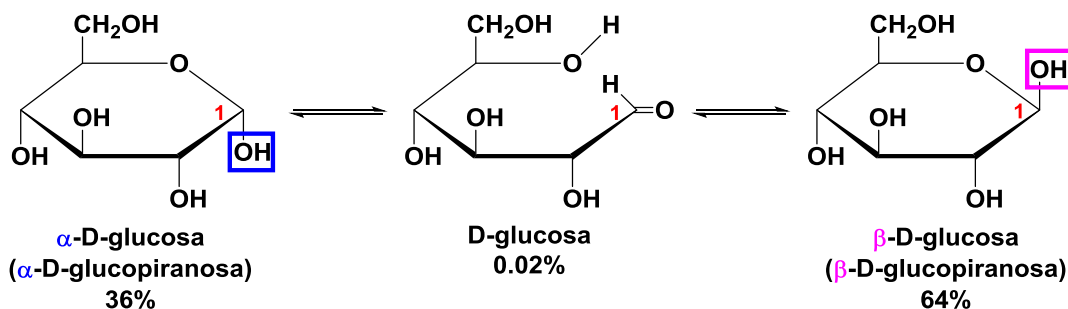
L-(+)-arabinosa

De les 16 aldohexoses possibles, només tres es troben en gran quantitat en la naturalesa: la D-glucosa, la D-manosa i la D-galactosa. Només una molt petita quantitat (menys del 0,5%) d'aquestes molècules de sucre existeixen en forma de cadenes lineals. La forma predominant per aquests compostos és la cíclica. En el cas de la D-glucosa es forma un anell de 6 baules (Figura 4.59). Per a la formació del cicle, el grup -OH del cinquè àtom de carboni (C-5) forma un hemiacetal amb el carboni carbonílic (C-1). Cal remarcar que en aquest procés es genera un nou carboni quiral que es coneix com a carboni anomèric.



**Figura 4.59.** Representació del tancament d'anell en la glucosa.

Si tenim en compte que el carboni en el grup carbonil té hibridació  $sp^2$ , la seva geometria és plana trigonal. En aquesta reacció de ciclació el grup hidroxil del C-5 pot atacar al C-1 del carbonil per les dues cares d'aquest pla format pel carbonil donant lloc a dos diastereoisòmers diferents que s'anomenen  $\alpha$  o  $\beta$  depenent de l'orientació que prengui el nou grup hidroxil que es forma sobre el carboni C-1 (Figura 4.60).



**Figura 4.60.** Formació de les formes  $\alpha$  i  $\beta$  de la D-glucosa cíclica.

**Exercici 4.49.** Les formes  $\alpha$  i  $\beta$  pures de la D-glucosa giren el pla de la llum polaritzada  $112^\circ$  i  $18.7^\circ$ , respectivament (el que s'indica generalment com  $+112$  i  $+18.7$ ). Aquestes dues formes de la glucosa són enantiòmers o diastereoisòmers?

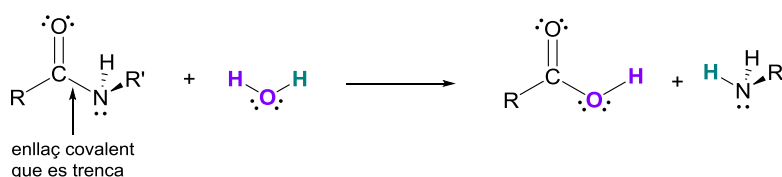
Els di-, oligo- i polisacàrids es formen per condensació de monosacàrids. Dos monosacàrids poden unir-se entre ells eliminant una molècula d'aigua.

### 4.5.3 Les proteïnes

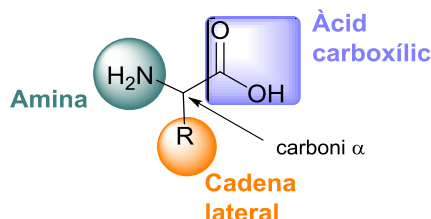
Quan s'hidrolitza<sup>14</sup> una proteïna mitjançant l'acció d'un àcid, una base o enzimàticament, s'obté una mescla d' $\alpha$ -aminoàcids. Per tant, les proteïnes són polímers de massa molecular elevada formats per la condensació de molts  $\alpha$ -aminoàcids.

#### 4.5.3.1. Aminoàcids

<sup>14</sup> En química orgànica la hidròlisi és una reacció oposada a la condensació. En aquest context, reaccionen una molècula orgànica i una molècula d'aigua trencant un enllaç covalent de la molècula orgànica per a formar dues noves molècules amb grups funcionals diferents que inclouen els àtoms de la molècula d'aigua.

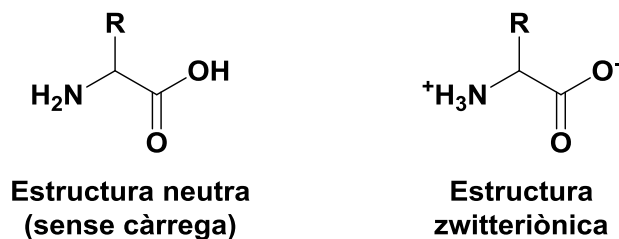


Els  $\alpha$ -aminoàcids són compostos orgànics que contenen un grup àcid carboxílic i un grup amina units al mateix carboni, anomenat carboni  $\alpha$ . Els aminoàcids difereixen un de l'altre pel substituent que presenten en el carboni  $\alpha$ , anomenat cadena lateral (R) (Figura 4.61).



**Figura 4.61.** Estructura general d'un  $\alpha$ -aminoàcid.

Els aminoàcids contenen un grup bàsic ( $-\text{NH}_2$ ) i un grup àcid ( $-\text{COOH}$ ) en la mateixa molècula. En solució aquosa, a pH pròxim a 7, els aminoàcids es troben en forma de zwitterió (Figura 4.62).



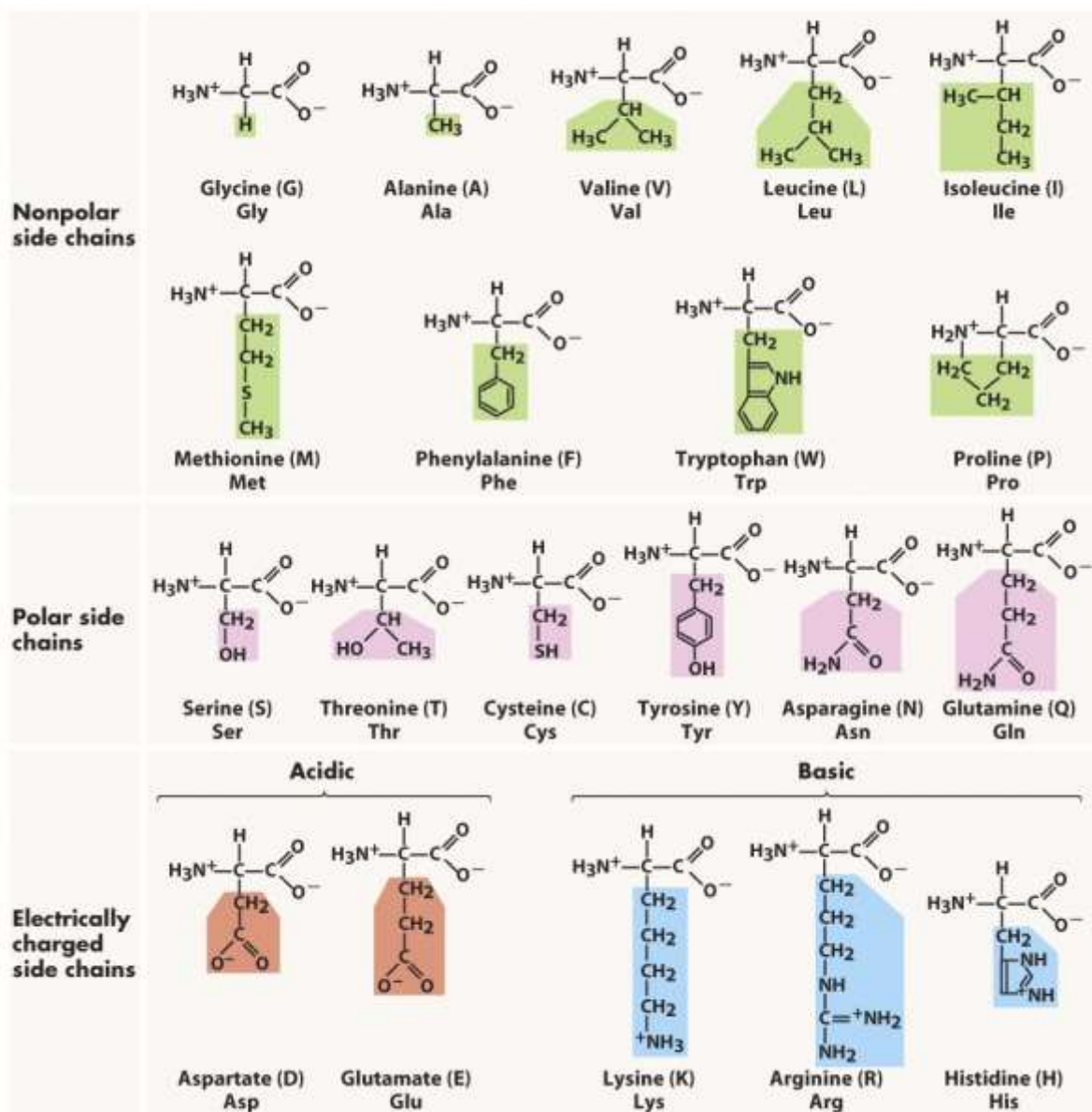
**Figura 4.62.** Comparació de l'estructura neutra i zwitteriònica d'un  $\alpha$ -aminoàcid.

**Exercici 4.50.** Dibuixeu la forma química en que es trobarà un aminoàcid en una dissolució fortament àcida (pH baix) i en una dissolució fortament bàsica (pH alt).

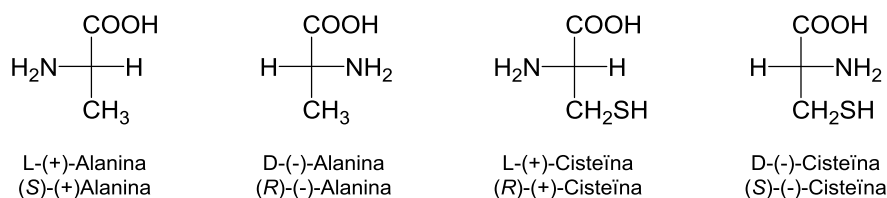
*Nota:* considera que la cadena lateral R no té cap grup amb comportament àcid/base.

Dels  $\alpha$ -aminoàcids coneguts, al voltant de 20 han estat identificats com a blocs de construcció de les proteïnes d'animals i plantes (Figura 4.63). Aquests aminoàcids reben el nom de proteinogènics.

Exceptuant la glicina, tota la resta d'aminoàcids proteinogènics són òpticament actius ja que el carboni  $\alpha$  és quiral. La configuració absoluta de l'aminoàcid es pot anomenar utilitzant el sistema de Cahn-Ingold-Prelog (assignant el descriptor *R* o *S*), però anàlogament als carbohidrats és molt habitual l'ús del sistema de nomenclatura L,D. Per assignar aquesta nomenclatura es representa l'aminoàcid en projecció de Fischer, amb el grup amb major grau d'oxidació directament unit al carboni quiral a la part superior ( $\text{COOH}$ ), i la cadena lateral a la part interior. Si el grup amina queda a l'esquerra en la projecció de Fischer s'assigna la configuració L. Si pel contrari queda a la dreta, se li assigna la configuració D (Figura 4.64). Els aminoàcids amb configuració L són els únics que s'han trobat presents en les proteïnes. Tal i com es pot veure en la Figura 4.64 no hi ha relació directa entre les configuracions *R,S* i L,D.



**Figura 4.63.** Aminoàcids proteinogènics, amb el seu nom i les abreviatures d'una i tres lletres corresponents, ordenats segons la polaritat de la cadena lateral.



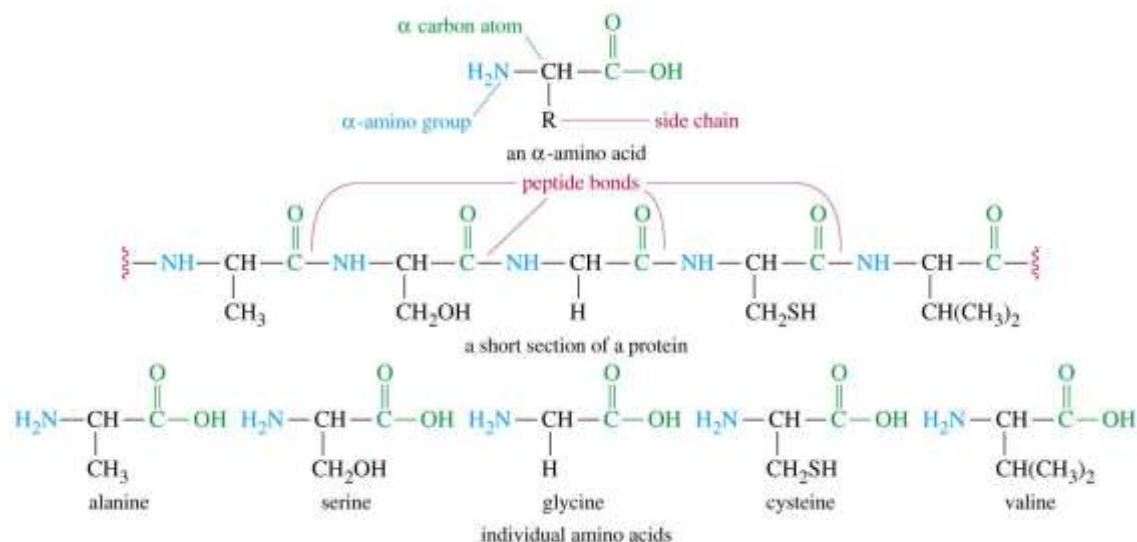
**Figura 4.64.** Projeccions de Fischer i nomenclatura L,D per als aminoàcids.

**Exercici 4.51.** Dibuixa en projecció de Fischer els estereoisòmers de la treonina.



### 4.5.3.2. L'enllaç peptídic

Dues molècules d'aminoàcid es poden unir en una reacció de condensació que elimina aigua per formar un dipèptid que conté un nou grup funcional amida. L'enllaç que es forma de nou s'anomena enllaç peptídic (Figura 4.65).



**Figura 4.65.** Els enllaços peptídics en les proteïnes.

Una molècula formada per la condensació de dos aminoàcids s'anomena dipèptid. Si són tres aminoàcids els que formen el pèptid, aquest rep el nom de tripèptid i una molècula constituïda per múltiples aminoàcids s'anomena polipèptid. Per tant, les proteïnes són polipèptids.

La unitat d'aminoàcid present en l'extrem de l'esquerra de la cadena polipeptídica té un grup amina lliure i es coneix com l'extrem *N*-terminal. Quan s'enumeren i/o s'anomenen els aminoàcids es comença sempre per l'extrem *N*-terminal. L'altre extrem de la cadena, el de la dreta, té un grup àcid carboxílic lliure i es coneix com a extrem *C*-terminal.

**Exercici 4.52.** Escribe les estructures dels tripèptids que es poden obtenir a partir d'una combinació d'alanina, serina i lisina. Indica per a cadascuna d'elles els extrems *N*- i *C*-terminals.

## APÈNDIX I

### Què cal saber?

- Que la química orgànica estudia els compostos constituïts principalment per àtoms de C i H.
- Que hi ha una infinitat de compostos orgànics amb una àmplia diversitat molecular.
- Que la teoria d'orbitals híbrids és la millor per descriure l'enllaç químic dels compostos orgànics.
- Que en funció del tipus d'enllaç simple, doble o triple de l'àtom de carboni aquest presentarà una geometria tetraèdrica, trigonal plana o lineal, respectivament
- Que les molècules orgàniques es poden representar de diferents maneres: en estructures de Lewis, fórmules condensades i fórmules en línies i angles.
- Que els compostos orgànics es classifiquen en funció de les seves característiques estructurals en hidrocarburs i derivats d'hidrocarburs.
- Que els hidrocarburs són compostos formats únicament per àtoms de C i H
- Quins són els diferents tipus d'hidrocarburs.
- Què són els grups funcionals i quins són els principals grups funcionals.
- Que les propietats físiques i químiques dels compostos orgànics depenen de les seves característiques estructurals.
- Quines són les principals propietats físiques i químiques de les diferents famílies de compostos orgànics.
- Què és un nucleòfil i un electròfil.
- Que la majoria de reaccions orgàniques es poden descriure com l'atac d'un nucleòfil a un electròfil.
- Que els isòmers són compostos amb la mateixa fórmula molecular però que difereixen en la forma d'unió dels seus àtoms (configuració) o la seva disposició en l'espai (conformació).
- Quins són els diferents tipus d'isomeria que poden presentar els compostos orgànics.
- Que els estereoisòmers són isòmers que només difereixen en la disposició dels seus àtoms a l'espai.
- Quin és el concepte de quiralitat.
- Que els enantiòmers són estereoisòmers que es relacionen com un objecte i la seva imatge especular no superposable.
- Que un carboni quiral o asimètric és un carboni tetraèdric enllaçat a quatre grups diferents.
- Que l'activitat òptica és una propietat física derivada de la quiralitat.
- Que els compostos quirals tenen una gran importància biològica.



- Que els diastereoisòmers són estereoisòmers que no es relacionen com un objecte i la seva imatge especular.
- Què és una forma *meso*.
- Quins són els principals descriptors de la configuració absoluta (R/S i L,D) i els principals descriptors de la rotació òptica d/l i (+)/(-).
- Que les projeccions de Fischer són una representació molt utilitzada en molècules que presenten múltiples estereocentres.
- Que els triglicèrids estan formats per la condensació del glicerol i àcids grassos de cadena llarga.
- Que les propietats físiques dels triglicèrids depenen fonamentalment de les insaturacions que presenten les cadenes dels àcids grassos.
- Que els triglicèrids pateixen la reacció de saponificació per tractament amb una base.
- Que els hidrats de carboni es poden classificar segons els àtoms de carboni que tenen, els grups funcionals que presenten i el nombre de monosacàrids que els constitueixen.
- Que els monosacàrids presenten múltiples carbonis estereogènics que generalment es representen mitjançant fórmules de projecció de Fischer.
- Que els monosacàrids es troben majoritàriament en forma cíclica i que en el procés de ciclació es genera un nou estereocentre.
- Que les proteïnes estan constituïdes per múltiples  $\alpha$ -aminoàcids.
- Que els  $\alpha$ -aminoàcids es diferencien per la cadena lateral que presenten i que les propietats de la cadena lateral determinen les propietats de l'aminoàcid.
- Que els aminoàcids existeixen generalment en forma zwitteriònica.
- Que els aminoàcids carbonis estereogènics que generalment es representen mitjançant fórmules de projecció de Fischer.
- Que els aminoàcids s'uneixen entre sí mitjançant enllaços peptídics.

## Què cal saber fer?

- Anomenar i formular compostos orgànics senzills.
- Reconèixer els grups funcionals dels compostos orgànics.
- Representar els compostos orgànics en estructures de Lewis, fórmules condensades i estructures de línies i angles.
- Identificar el tipus d'hibridació i la geometria dels àtoms de carboni.
- Predir les propietats físiques dels compostos orgànics en funció de la seva estructura.
- Dibuixar les fletxes que indiquen els moviments d'electrons en una reacció donada.
- Reconèixer les relacions d'isomeria entre compostos orgànics.
- Identificar els carbonis asimètrics i determinar-ne la configuració absoluta.
- Reconèixer els compostos quirals.

- Dibuixar formes enantiomèriques i diastereoisomèriques d'una molècula donada.
- Anomenar i formular triglicèrids senzills.
- Dibuixar la reacció de saponificació i hidrogenació dels triglicèrids.
- Identificar els grups funcionals i els estereocentres en els hidrats de carboni.
- Aplicar la nomenclatura L,D a hidrats de carboni representats en projecció de Fischer.
- Dibuixar els estereoisòmers dels aminoàcids utilitzant projeccions de Fischer.
- Dibuixar polipèptids a partir d' $\alpha$ -aminoàcids.

## Altres lectures recomanades

### Llibres de text

Campos Rosa, J.; Gómez Vidal, J. A. *Ideas básicas de química orgánica*. Anaya, 2004. (Base Universitaria) Consulteu el capítol 1 («Estructuras Orgánicas»), especialment com construir les estructures de Lewis dels compostos orgànics.

Timberlaken, K. *Chemistry: an introduction to general, organic and biological chemistry*. Pearson Benjamin Cummings, 2006. Consulteu els capítols 10-18. Llibre molt visual amb molts exemples de la vida quotidiana.

Bruice, P. Y. *Organic chemistry*. Pearson Educación, 2007. Consulteu els capítols d'introducció a les biomolècules.

### Material adicional

Exercicis d'autoavaluació: consulteu els apartats «General Questions» i «Nomenclature» a <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Questions/problems.htm>