

ESTRUCTURA DE COMPOSTOS ORGÀNICS I BIOMOLÈCULES

Josep Joan Centelles Serra
Jaume Farràs Soler
Santiago Imperial Ródenas
M. Dolors Velasco Castrillo

Departament de Bioquímica i Biologia Molecular
Departament de Química Orgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



TEXTOS DOCENTS

348

ESTRUCTURA DE COMPOSTOS ORGÀNICS I BIOMOLÈCULES

Josep Joan Centelles Serra
Jaume Farràs Soler
Santiago Imperial Ródenas
M. Dolors Velasco Castrillo

Departament de Bioquímica i Biologia Molecular
Departament de Química Orgànica

Publicacions i Edicions



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

INDEX

1. ESTRUCTURA DELS COMPOSTOS ORGÀNICS	9
1.1. Els enllaços de l'àtom de carboni	10
1.1.1. <i>Característiques dels enllaços de l'àtom de carboni</i>	12
1.1.1.1. Enllaços senzills	12
Enllaços carboni-hidrogen	13
Enllaços senzills carboni-carboni	15
Enllaços senzills carboni-heteroàtom	16
1.1.1.2. Enllaços dobles	20
Enllaços dobles carboni-carboni	21
Enllaços dobles carboni-heteroàtom	22
1.1.1.3. Enllaços triples	22
Enllaços triples carboni-carboni	23
Enllaços triples carboni-heteroàtom	24
1.1.1.4. Cumulens	24
1.1.1.5. Sistemes conjugats	25
1.1.1.6. Sistemes aromàtics	27
1.1.2. <i>Representació de les molècules orgàniques</i>	30
1.1.3. <i>Grups funcionals</i>	33
1.1.4. <i>Nomenclatura de les molècules orgàniques</i>	37
1.1.4.1. Nomenclatura dels hidrocarburs	37
Hidrocarburs saturats	37
Hidrocarburs insaturats	41
Compostos aromàtics	43
1.1.4.2. Nomenclatura de les molècules que contenen altres grups funcionals	45
2. ISOMERIA EN ELS COMPOSTOS ORGÀNICS	55
2.1. Isomeria constitucional	59
2.1.1. <i>Càlcul de les insaturacions</i>	60
2.2. Isomeria conformacional	64
2.2.1. <i>Conceptes bàsics</i>	64
Projeccions de Newman	65
Diagrames d'energia potencial. Equilibris conformacionals	66
Nomenclatura	69
2.2.2. <i>Equilibri conformacional en sistemes cíclics</i>	70
Ciclopropan	70
Ciclobutans	71
Ciclopentans	71
Ciclohexans	72
Representació de sistemes cíclics. Nomenclatura <i>cis/trans</i>	75
2.3. Isomeria configuracional	77
2.3.1. <i>El concepte de quiralitat</i>	77
Relacions d'isomeria en molècules quirals	80
L'origen de la quiralitat	83
Centres quirals i centres estereogènics	84
Formes meso	86
2.3.2. <i>Activitat òptica</i>	87
Rotació específica	88
Mescles racèmiques. Puresa òptica. Excés enantiomèric	89
Resolució de racèmics	90
2.3.3. <i>Nomenclatura de les substàncies quirals</i>	91
Nomenclatura D-L	91
Nomenclatura R-S	93
2.3.4. <i>Projeccions de Fischer</i>	96
2.3.5. <i>Equilibris conformacionals i activitat òptica</i>	99

2.3.6. <i>Isomeria geomètrica</i>	102
Nomenclatura	103
3. HIDRATS DE CARBONI: DEFINICIÓ, CLASSIFICACIÓ I PROPIETATS	105
3.1. Monosacàrids: nomenclatura, isomeria i estructura cíclica	107
3.1.1. <i>Estructura cíclica dels monosacàrids i mutarotació</i>	111
3.2. Propietats físiques i químiques dels monosacàrids	117
3.2.1. <i>Caràcter reductor dels monosacàrids</i>	117
3.2.2. <i>Caràcter oxidant dels monosacàrids</i>	119
3.2.3. <i>Acció dels àcids i de les bases sobre els monosacàrids</i>	119
3.3. Derivats dels monosacàrids	120
3.3.1. <i>Desoximonosacàrids</i>	120
3.3.2. <i>Aminomonosacàrids</i>	120
3.3.3. <i>Derivats mixtos</i>	120
3.3.4. <i>Metilmonosacàrids</i>	121
3.3.5. <i>Fosfats de monosacàrids</i>	121
3.3.6. <i>Poliols</i>	122
3.3.7. <i>Àcids dels monosacàrids</i>	123
3.3.8. <i>Lactones</i>	123
3.3.9. <i>Osazones</i>	124
3.4. Holosacàrids	124
3.4.1. <i>Disacàrids</i>	124
3.4.2. <i>Trisacàrids</i>	128
3.4.3. <i>Polisacàrids</i>	130
3.4.3.1. Homopolisacàrids	130
3.4.3.1.1. <u>Pentosans</u>	130
3.4.3.1.2. <u>Hexosans</u>	130
<u>Glucosans</u>	131
Midó	131
Glicogen	131
Cel·lulosa	131
Cal·losa	131
<u>Fructosans</u>	132
Inulines	132
Levans	132
3.4.3.1.3. <u>Altres homopolisacàrids</u>	133
3.4.3.2. Heteropolisacàrids	134
3.4.3.2.1. <u>Heteropolisacàrids no nitrogenats</u>	135
3.4.3.2.2. <u>Heteropolisacàrids nitrogenats</u>	135
3.5. Heterosacàrids	137
4. LÍPIDS: DEFINICIÓ, CLASSIFICACIÓ I PROPIETATS	139
4.1. Lípids simples	140
4.1.1. <i>Àcids grassos</i>	140
4.1.2. <i>Icosanoides</i>	144
4.1.2.1. <i>Prostaglandines</i>	144
4.1.2.2. <i>Prostaciclins</i>	145
4.1.2.3. <i>Tromboxans</i>	145
4.1.2.4. <i>Leucotriens</i>	146
4.1.2.5. <i>Lipoxines</i>	146
4.1.3. <i>Isoprenoides</i>	147
4.1.3.1. <i>Terpens senzills</i>	148
4.1.3.2. Esteroides i èsters d'esteroides	150
<u>Esteroides d'origen animal</u>	150
<u>Esteroides d'origen vegetal</u>	150
<u>Esteroides d'origen fúngic</u>	150
<u>Èsters d'esteroides</u>	152
4.1.3.3. <i>Carotenoides</i>	153

4.1.3.4. Politerpens	155
4.1.3.5. Altres terpens	155
4.1.4. Acilglicèrids. Reacció de saponificació	156
Reacció de saponificació	158
4.1.5. Èters alquilics dels acilglicèrids	158
4.1.6. Ceres o cèrids	159
4.2. Lípids complexos	160
4.2.1. Glicerolípids	160
4.2.1.1. Glicerofosfolípids	161
4.2.1.2. Gliceroglucolípids	166
4.2.2. Esfingolípids	167
4.2.2.1. Esfingofosfolípids	169
4.2.2.2. Esfingoglucolípids	169
5. AMINOÀCIDS, PÈPTIDS I PROTEÏNES: DEFINICIÓ, CLASSIFICACIÓ I PROPIETATS	173
5.1. Propietats físiques i químiques dels aminoàcids	176
5.2. Estructura de l'enllaç peptídic	183
5.3. Nivells d'estructura en l'arquitectura de les proteïnes	187
5.3.1. Estructura primària de les proteïnes	188
5.3.1.1. Hidròlisi de la proteïna per determinar la proporció dels aminoàcids presents	188
5.3.1.2. Reaccions per determinar l'aminoàcid C-terminal	188
5.3.1.3. Reaccions per determinar l'aminoàcid N-terminal	189
5.3.1.4. Reaccions dels grups laterals	192
5.3.2. Estructura secundària de les proteïnes	193
5.3.2.1. Conformació a l'atzar	193
5.3.2.2. Estructures helicoïdals	193
5.3.2.2.1. Hèlix α	194
5.3.2.2.2. Altres tipus d'hèlix	195
5.3.2.2.3. Hèlix del col·lagen	195
5.3.2.3. Plegament β	196
5.3.3. Estructura terciària de les proteïnes	198
5.3.3.1. Enllaços covalents	201
5.3.3.2. Interaccions electrostàtiques	201
5.3.3.3. Interaccions de ponts d'hidrogen	201
5.3.3.4. Interaccions hidrofòbiques	201
5.3.4. Estructura quaternària de les proteïnes	202
5.4. Classificació de les proteïnes	204
5.4.1. Proteïnes simples o holoproteïnes	204
5.4.2. Proteïnes conjugades o heteroproteïnes	205
6. NUCLEÒSIDS, NUCLEÒTIDS I ÀCIDS NUCLEICS: DEFINICIÓ, CLASSIFICACIÓ I PROPIETATS	207
6.1. Bases nitrogenades	208
6.2. Nucleòsids	211
6.3. Nucleòtids	213
6.3.1. Coenzims nucleotídics	216
6.4. Polinucleòtids	218
6.5. Àcids nucleics	221
6.5.1. Àcid desoxiribonucleic	222
6.5.2. Àcid ribonucleic	228
7. ALTRES BIOMOLÈCULES: COMPOSTOS FENÒLICS NATURALS, ALCALOIDES I VITAMINES	231
7.1. Compostos fenòlics naturals: definició, classificació i propietats	231
7.1.1. Fenols senzills (C6)	232
7.1.2. Àcids fenòlics (C6–C1)	232
7.1.3. Els compostos fenòlics (C6–C2)	234

7.1.4. Els compostos fenòlics (C6–C3)	234
7.1.4.1. Fenilpropanoides (C6–C3)	234
7.1.4.2. Cumarines (C6–C3)	236
7.1.5. Quinones: benzoquinones (C6), naftoquinones (C6–C4) i antraquinones (C6–C2–C6)	237
7.1.6. Els compostos fenòlics (C6–C5)	238
7.1.7. Xantones (C6–C1–C6) i estilbens (C6–C2–C6)	238
7.1.8. Lignans i neolignans (C6–C3) ₂ i lignines (C6–C3) _n	239
7.1.9. Flavonoides i isoflavonoides (C6–C3–C6)	243
7.1.9.1. Flavanols, leucoantocianidines, flavanones, dihidroflavonols, flavones i flavonols	245
7.1.9.2. Calcones i aurones	247
7.1.9.3. Isoflavonoides	248
7.1.9.4. Antocianidines i antocianines	249
7.1.10. Tanins hidrolitzables (C6–C1) _n i tanins condensats (C6–C3–C6) _n	250
7.2. Alcaloides: definició, classificació i propietats	253
7.2.1. Alcaloides de pirrolidina	254
7.2.2. Alcaloides de tropà i de peletierina	255
7.2.3. Alcaloides de piperidina	256
7.2.4. Alcaloides de pirrolizidina	257
7.2.5. Alcaloides de quinolizidina	258
7.2.6. Alcaloides de quinolina	260
7.2.7. Alcaloides d'isoquinolina	261
7.2.8. Alcaloides d'indole	264
7.2.9. Altres alcaloides	271
7.3. Vitamines: definició, classificació i propietats	273
7.3.1. Vitamines hidrosolubles	274
7.3.2. Vitamines liposolubles	286

1. ESTRUCTURA DELS COMPOSTOS ORGÀNICS

Existeixen moltes diferències entre les substàncies d'origen mineral i les substàncies d'origen animal o vegetal. Així, per exemple, molts compostos minerals són solubles en aigua i s'ionitzen en dissoldre'ls o fondre'ls, mentre que, d'altra banda, els compostos derivats dels éssers vius acostumen a ser insolubles i gairebé mai no es ionitzen. De la mateixa manera, els punts de fusió i d'ebullició dels primers solen ser molt elevats, mentre que els dels segons solen ser baixos o moderats. A més, les reaccions químiques entre substàncies d'origen mineral solen ser ràpides i completes, mentre que les reaccions entre substàncies d'origen animal o vegetal gairebé mai no són completes i solen transcórrer més lentament. Finalment, les substàncies que provenen dels éssers vius estan constituïdes fonamentalment per pocs elements (C, H, O, N, P, S...), mentre que en la composició de les que provenen del regne mineral pot predominar qualsevol element de la taula periòdica.

A principis del segle XIX, les diferències entre les substàncies d'origen mineral i les d'origen animal o vegetal eren tan evidents i sabudes que Berzelius, l'any 1807, va suggerir que les substàncies procedents dels organismes vius s'anomenessin *orgàniques* i la resta de substàncies conegudes s'anomenessin *inorgàniques*. Berzelius va proposar aquesta distinció en un context en el qual la teoria del vitalisme era àmpliament acceptada. El vitalisme suposava que la vida era un fenomen especial que no estava subjecte a les lleis que governen els objectes inanimats. Els vitalistes proposaven que la matèria que provenia dels éssers vius contenia una mena de força vital que mancava a les substàncies inorgàniques. Aquesta suposició es veia avalada per la impossibilitat amb què havien topat els químics de l'època per sintetitzar matèria orgànica en el laboratori a partir de productes inorgànics, impossibilitat que contrastava amb la relativa facilitat amb què es podia portar a terme la transformació contrària. Els vitalistes raonaven que l'escalfament, o altres tractaments més o menys enèrgics, provocava la pèrdua de la força vital i, per tant, la transformació de matèria orgànica en inorgànica. La transformació inversa era impossible, perquè el químic no podia generar «força vital» en el seu laboratori ni podia transferir-la a la matèria inanimada.

El vitalisme va entrar en crisi quan, l'any 1828, F. Wöhler va sintetitzar una substància típicament orgànica, la urea, a partir de cianat d'amoni, una substància inorgànica. A partir de llavors, els químics van multiplicar les temptatives de sintetitzar substàncies orgàniques a partir de substàncies inorgàniques. Cal destacar la feina de Kolbe, que l'any 1845 va demostrar que es podia sintetitzar àcid acètic, un compost definitivament orgànic, a partir dels elements inorgànics que el componen: carboni, hidrogen i oxigen. Cap al 1850, Berthelot va ser capaç d'atacar la síntesi de compostos orgànics, com el metà, el benzè, l'acetilè, el metanol i l'etanol. Actualment, la síntesi de substàncies orgàniques a partir de materials inorgànics ha deixat de ser un problema i ja ningú no defensa les hipòtesis del vitalisme.

En l'actualitat s'accepta que no existeix cap diferència fonamental entre matèria orgànica i matèria inorgànica i que tota substància està formada per agrupacions d'àtoms que es mantenen units entre si mitjançant enllaços químics. A més, les lleis químiques que s'apliquen a les substàncies inorgàniques s'apliquen igualment a les

substàncies orgàniques. Ara sabem que el que caracteritza realment les molècules procedents dels éssers vius és que, en general, són molt més grans i complexes que les procedents del regne mineral i que, a més, totes contenen àtoms de carboni en la seva estructura. Per tot això, una definició moderna i àmpliament acceptada de *química orgànica* és la següent:

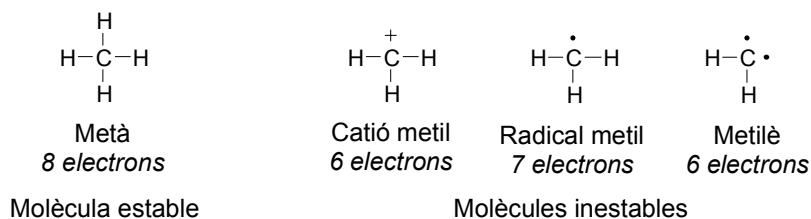
La química orgànica és la part de la química que estudia l'estructura, les propietats i la reactivitat dels compostos que contenen carboni.

Cal ressaltar que, amb aquesta definició, es consideren substàncies orgàniques tots els productes que contenen carboni, encara que es tracti de substàncies inèdites en la natura i sintetitzades artificialment en el laboratori. Els plàstics, les fibres sintètiques, les pintures, els detergents i, per descomptat, molts fàrmacs, són exemples de substàncies orgàniques. La quantitat de substàncies orgàniques conegudes, incloent-hi tant les d'origen natural com les sintètiques, és enorme i supera àmpliament la totalitat de substàncies inorgàniques catalogades fins ara.

La relació entre alguns dels camps de la biologia i la química orgànica és molt estreta. Els éssers vius estan constituïts per matèria i, en especial, per molècules orgàniques. La comprensió d'aquest complex i meravellós fenomen que anomenem *vida* passa necessàriament pel coneixement de l'estructura i les propietats d'aquestes molècules. En aquests primers capítols, es presentaran els fonaments de la química orgànica, tant pel que fa a les propietats de les molècules orgàniques com pel que fa a la seva estructura.

1.1. Els enllaços de l'àtom de carboni

La configuració electrònica de l'àtom de carboni és $1s^2 2s^2 2p^2$. Té quatre electrons a la seva capa de valència i li falten també quatre electrons per adquirir la configuració electrònica del neó, el següent gas noble de la taula periòdica. El carboni tendeix, doncs, a compartir els seus quatre electrons i a formar quatre enllaços covalents amb altres àtoms amb la finalitat de completar el seu octet. La **tetravalència** de l'àtom de carboni, és a dir, la seva tendència a formar quatre enllaços covalents, és una de les seves característiques més fonamentals i les molècules que no compleixen aquest requisit són, en general, molt inestables i de vida mitjana extremament curta. El catió metil, el radical metil i el metilè són exemples d'aquestes molècules inestables deficitàries d'electrons.



Un altre aspecte important de l'àtom de carboni és la seva tendència a compartir electrons amb altres àtoms de la seva mateixa espècie, cosa que dóna lloc a **enllaços carboni-carboni**. Les molècules orgàniques solen estar formades per **cadena**s

d'àtoms de carboni units entre si. Aquestes cadenes poden ser **lineals**, com en el cas del butà, o **ramificades**, com en el cas del 4-etil-3-metilheptà (vegeu la figura 1.1). Una cadena ramificada conté almenys un àtom de carboni unit a uns altres tres o quatre àtoms del mateix element. Els àtoms de carboni poden compartir un, dos o tres parells d'electrons entre si. Dos àtoms de carboni que comparteixen un únic parell d'electrons estan units per un **enllaç senzill**. Quan, per contra, comparteixen més d'un parell d'electrons, diem que estan units per un **enllaç múltiple**. Un enllaç múltiple pot ser **doble** o **triple**, depenent del nombre de parells d'electrons compartits. El 4-metil-2-hexen-5-í, per exemple, és una molècula que presenta dos enllaços múltiples (un de doble i un de triple).

Els enllaços carboni-carboni són relativament estables. És precisament l'estabilitat d'aquests enllaços l'origen de la gran quantitat de substàncies orgàniques que es troben en la natura. En unir-se entre si de mil i una maneres diferents, els àtoms de carboni poden generar una quantitat pràcticament il·limitada de molècules diferents. A més, cal tenir en compte que els àtoms de carboni també poden unir-se a altres àtoms que no siguin de la seva mateixa espècie, amb la qual cosa incrementen el nombre i la varietat de molècules orgàniques possibles. Cap altre element de la taula periòdica posseeix la capacitat de generar aquesta varietat d'estructures diferents. Teòricament, el silici, a causa de la seva similitud amb el carboni, també podria generar molècules similars, però, a la pràctica, la seva tendència a oxidar-se limita notablement la quantitat i la complexitat de les molècules que el contenen. La majoria del silici del nostre planeta està formant els silicats.

El lector podrà fer-se una idea d'aquesta varietat considerant la molècula del *p*-acetamidobenzoat d'isopropil, la fórmula de Lewis de la qual es mostra en la figura 1.1. En aquesta molècula existeixen tres enllaços dobles carboni-carboni i una ramificació. Igualment, alguns àtoms de carboni s'han unit i formen un anell. D'altra banda, a més d'àtoms de carboni i hidrogen, la molècula presenta àtoms de nitrogen i oxigen, alguns dels quals fan de pont d'unió entre dues cadenes carbonades. Si es considera, a més, que aquesta molècula és relativament petita, hauria de resultar obvi que el nombre d'estructures possibles és enorme. Les molècules orgàniques poden arribar a posseir centenars, inclús milers, d'àtoms de carboni en la seva estructura.

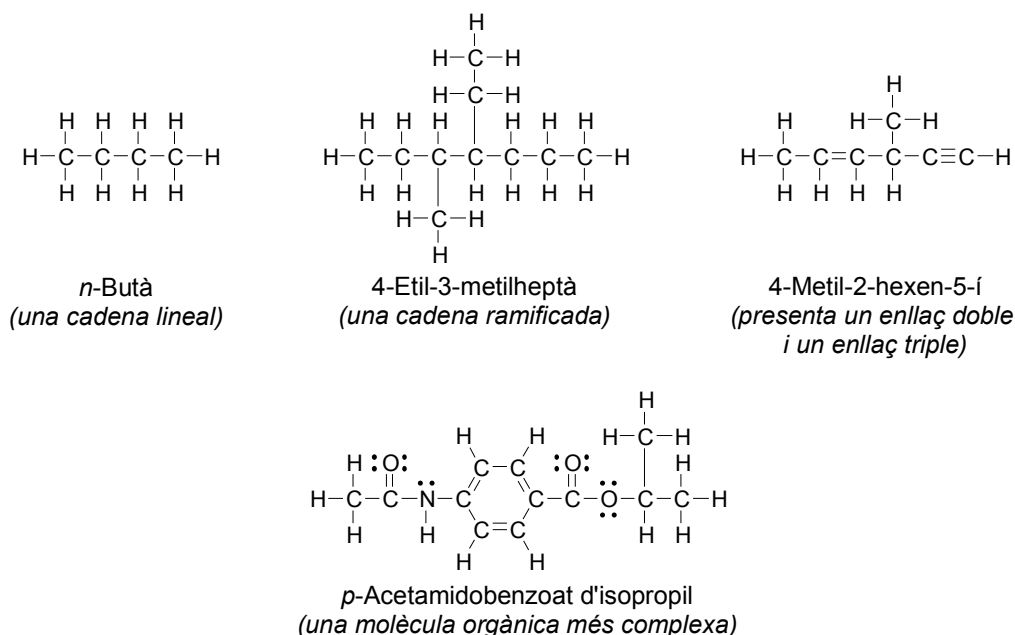


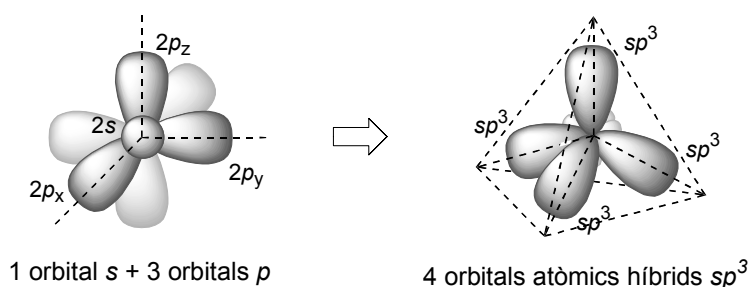
FIGURA 1.1. Exemples d'algunes molècules orgàniques senzilles. La varietat i l'estabilitat dels enllaços carboni-carboni dona lloc a una enorme diversitat d'estructures.

1.1.1. Característiques dels enllaços de l'àtom de carboni

Des d'un punt de vista mecano-quàntic, la descripció *qualitativa* dels enllaços d'una molècula pot basar-se en l'aproximació OM-CLOA (orbitals moleculars per combinació lineal d'orbitals atòmics), que proporciona orbitals moleculars deslocalitzats, o bé en l'aproximació dels electrons de valència (EV), que proporciona orbitals moleculars localitzats. Encara que ambdós tractaments, quan s'apliquen rigorosament, condueixen als mateixos resultats, a la pràctica, quan només es pretén una descripció qualitativa de l'enllaç, és important escollir el que resulti més apropiat a cada cas concret. En aquest sentit, la descripció qualitativa dels enllaços de les molècules orgàniques mitjançant orbitals moleculars localitzats ha demostrat que és extremament útil i, solament en uns pocs casos, és necessari recórrer a descripcions que involucrin orbitals moleculars deslocalitzats.

1.1.1.1. Enllaços senzills

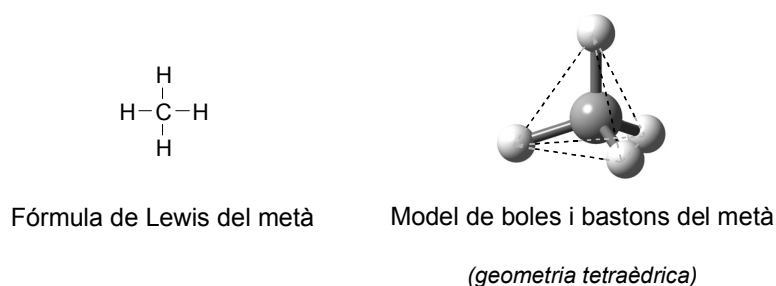
En les molècules orgàniques abunden els àtoms de carboni que estan units a uns altres quatre àtoms mitjançant enllaços senzills. En aquests casos, els àtoms tendeixen a adoptar una disposició tetraèdrica al voltant de l'àtom central, per minimitzar les repulsions entre els parells d'electrons dels enllaços. Els àtoms de carboni adopten aquesta geometria combinant els seus tres orbitals $2p$ i l'orbital $2s$ per donar quatre **orbitals atòmics híbrids** de tipus sp^3 dirigits cap als vèrtexs d'un tetraèdre.



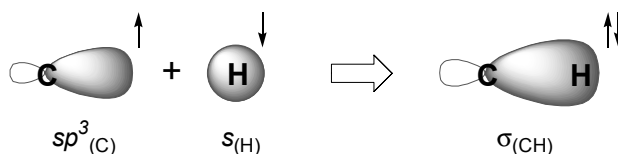
Els quatre enllaços senzills d'un àtom de carboni provenen del solapament de cada un dels seus orbitals sp^3 amb els orbitals d'un altre àtom. Cada orbital sp^3 , en combinar-se amb els orbitals de l'altre àtom, dóna lloc a un **orbital molecular localitzat** que conté el parell d'electrons de l'enllaç format. Naturalment, els àtoms enllaçats es col·loquen en els vèrtexs del tetràedre definit pels quatre orbitals sp^3 amb l'objecte d'assolir el màxim solapament. La **geometria tetraèdrica** dels àtoms de carboni és una de les seves característiques més importants i el factor que més influeix en la forma global que adopten les molècules orgàniques.

Enllaços carboni-hidrogen

El metà, un dels components del temut gas grisú de les mines de carbó, és la substància orgànica més senzilla que existeix. Les seves molècules estan formades per un únic àtom de carboni que està unit a uns altres quatre àtoms d'hidrogen mitjançant enllaços senzills i la seva geometria és tetraèdrica:



En el metà, l'àtom de carboni aconsegueix l'octet compartint cada un dels seus electrons amb un àtom d'hidrogen que aporta un altre electró per formar un enllaç covalent. Cada un dels parells d'electrons compartits està albergat en un orbital molecular que es genera en combinar un orbital sp^3 del carboni amb l'orbital atòmic $1s$ de l'àtom d'hidrogen corresponent (en la figura, els electrons es representen amb fletxes i el sentit indica l'*spin* relatiu). Des d'un punt de vista geomètric, l'orbital molecular té simetria cilíndrica i ocupa una regió de l'espai *localitzada* entre l'àtom de carboni i l'àtom d'hidrogen. Els orbitals que presenten simetria cilíndrica es defineixen com a **orbitals σ** (sigma) i, per extensió, els enllaços carboni-hidrogen es defineixen també com a **enllaços σ** .



Tal com s'indica en la figura 1.2, en combinar dos orbitals atòmics s'obtenen dos orbitals moleculars. Un d'aquests orbitals té una energia més baixa que la dels orbitals atòmics originals i per això, en allotjar el parell d'electrons en aquest orbital, la molècula esdevé més estable que el sistema original amb els àtoms separats. L'altre orbital molecular té una energia més elevada que la dels orbitals atòmics originals i si el parell d'electrons s'allotgés en aquest orbital, el sistema esdevindria més inestable. A més, la màxima densitat de l'orbital de més baixa energia es troba situada en una zona de l'espai compresa entre els dos nuclis i, en conseqüència, els electrons situats en aquest orbital tendeixen a compensar les repulsions electrostàtiques dels nuclis i a mantenir-los units. En canvi, l'orbital molecular d'energia més elevada presenta una considerable densitat en la zona més exterior de l'enllaç i tendeix a separar els nuclis. Per tot això, l'orbital molecular de més baixa energia es considera un **orbital enllaçant** (σ), ja que els electrons col·locats en aquest orbital estabilitzen la molècula i tendeixen a mantenir els àtoms enllaçats. L'orbital molecular d'energia més elevada és un **orbital antienllaçant** (σ^*), ja que els electrons situats en aquest orbital desestabilitzen la molècula i tendeixen a separar els seus àtoms.

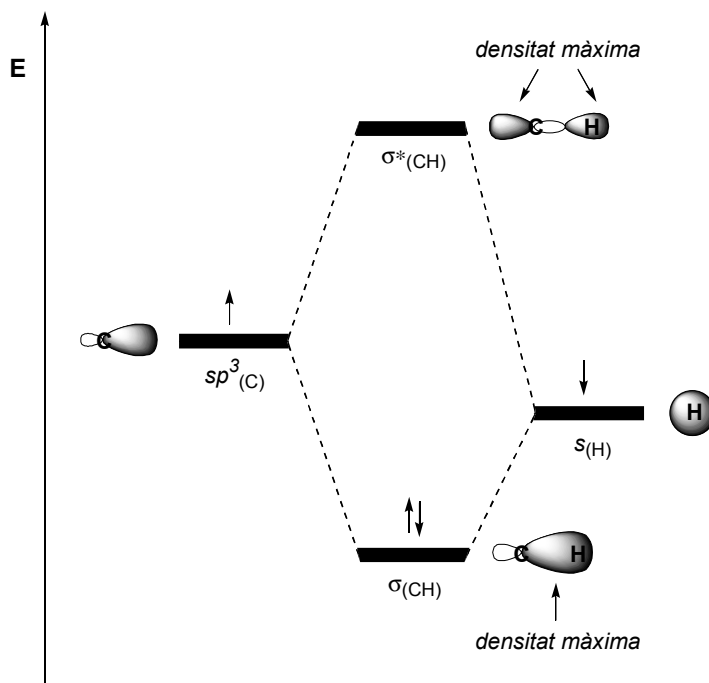
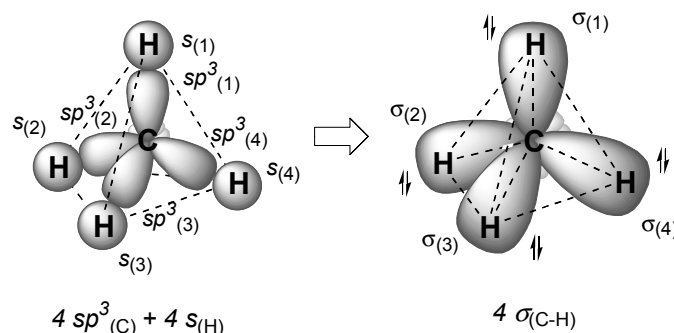


FIGURA 1.2. Diagrama d'orbitals moleculars d'un enllaç C–H.

En el metà es formen en total quatre enllaços σ , un per cada orbital sp^3 de l'àtom de carboni, i els àtoms d'hidrogen adopten una disposició tetraèdrica al voltant de l'àtom de carboni central. Cada parell d'electrons ocupa un dels quatre orbitals σ

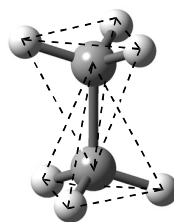
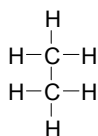
enllaçants, mentre que els quatre orbitals σ antienllaçants romanen buits. El quatre orbitals enllaçants són **degenerats**, és a dir, tenen exactament la mateixa energia, i només es diferencien per la seva orientació en l'espai. Els quatre orbitals antienllaçants, que no s'han representat en la figura, també estan degenerats:



La majoria dels enllaços carboni-hidrogen presents en les molècules orgàniques es formen de manera anàloga als del metà. Són enllaços σ que provenen del solapament dels orbitals sp^3 dels àtoms de carboni amb els orbitals $1s$ dels diversos àtoms d'hidrogen. En general, la longitud d'aquests enllaços ronda els 1,1 Å i els angles H–C–H s'acosten als d'un tetraèdre regular ($109,5^\circ$).

Enllaços senzills carboni-carboni

Els enllaços senzills carboni-carboni també són enllaços de tipus σ . Considerem, per exemple, l'età. L'età és la molècula més simple que conté un enllaç senzill carboni-carboni:



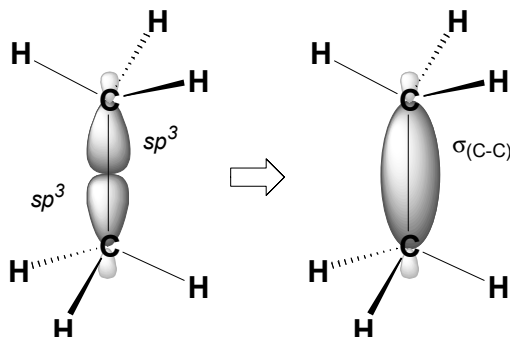
Fórmula de Lewis de l'età

Model de boles i bastons de l'età

(fixeu-vos en la geometria tetraèdrica de cada un dels àtoms de carboni)

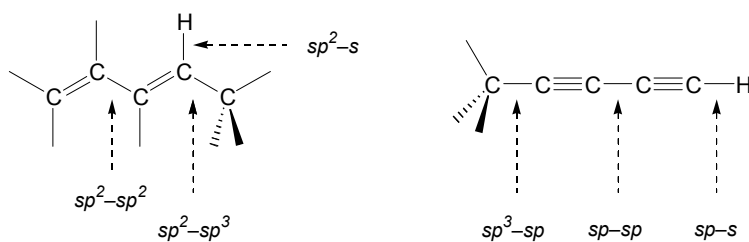
En aquest cas, el parell d'electrons de l'enllaç es troba en un orbital localitzat σ que es forma en combinar entre si un dels orbitals sp^3 de cada àtom de carboni. La molècula també conté diversos enllaços σ carboni-hidrogen, els orbitals dels quals no s'han representat en la figura. Cal destacar que cada àtom de carboni està envoltat de tres àtoms d'hidrogen i un altre àtom de carboni. Igual que en el metà, aquests àtoms adopten una disposició tetraèdrica al voltant de l'àtom de carboni

central, encara que, en aquest cas, com que els quatre àtoms no són iguals, el tetràedre resultant està lleugerament deformat.



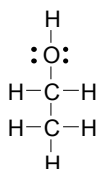
L'enllaç carboni-carboni de l'età il·lustra els enllaços senzills carboni-carboni de moltes altres molècules orgàniques. Aquests enllaços són de tipus σ i, en la majoria dels casos, es formen en solapar-se els orbitals sp^3 d'un parell d'àtoms de carboni. La longitud dels enllaços carboni-carboni és superior a la dels enllaços carboni-hidrogen i oscil·la al voltant dels 1,54 Å. Els angles C–C–H, igual que els H–C–H, solen ser molt semblants als d'un tetràedre ($109,5^\circ$).

A més dels enllaços $C_{sp^3}-C_{sp^3}$, també es poden donar enllaços senzills carboni-carboni entre àtoms que formen part d'enllaços dobles o triples. Com es veurà més endavant, els àtoms que participen en enllaços múltiples presenten hibridacions sp^2 (enllaços dobles) i sp (enllaços triples). En aquests casos, depenent de les hibridacions, podem trobar enllaços senzills $C_{sp^3}-C_{sp^2}$, $C_{sp^3}-C_{sp}$, $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, $C_{sp^2}-C_{sp}$ i $C_{sp}-C_{sp}$. Tots aquests són enllaços σ i es diferencien en les distàncies i els angles d'enllaç. Les hibridacions sp^2 donen lloc a distàncies d'enllaç més curtes que les de les hibridacions sp^3 i les hibridacions sp encara generen enllaços més curts que les de les hibridacions sp^2 .

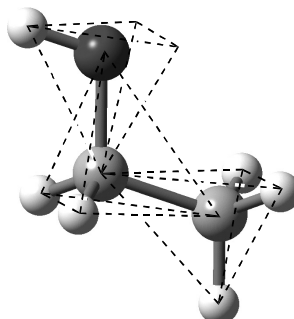


Enllaços senzills carboni-heteroàtom

Els àtoms de carboni també poden formar enllaços senzills amb altres àtoms de la taula periòdica. Considerem, per exemple, una molècula d'etanol, l'alcohol que prové de la fermentació del vi.



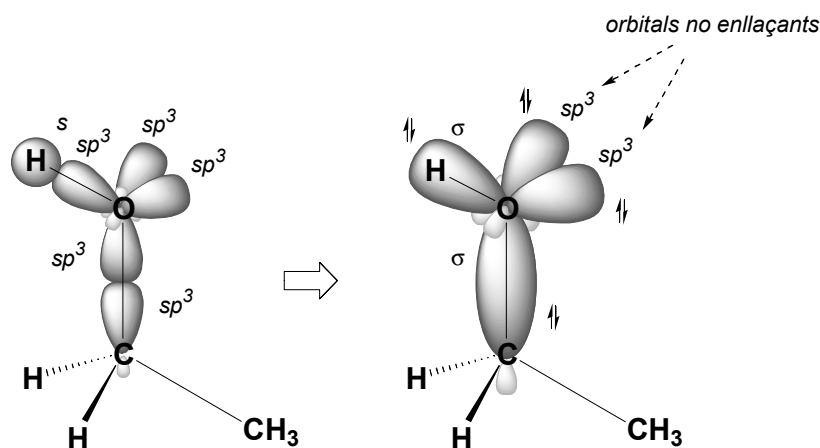
Fórmula de Lewis de l'etanol



Model de boles i bastons de l'etanol

(fixeu-vos en la geometria tetraèdrica al voltant de cada àtom i en les dues posicions vacants del tetraèdre associat a l'oxigen)

L'àtom d'oxigen, que està envoltat de quatre parells d'electrons (dos dels quals són no enllaçants), presenta una hibridació de tipus sp^3 per minimitzar les repulsions entre els electrons. Cada un dels parells d'electrons no enllaçants ocupa un orbital híbrid sp^3 . El solapament del tercer orbital sp^3 de l'oxigen amb un dels orbitals sp^3 del carboni condueix a un orbital molecular localitzat de tipus σ capaç d'albergar els dos electrons de l'enllaç senzill carboni-oxigen. El quart orbital sp^3 de l'oxigen es combina amb l'orbital $1s$ de l'àtom d'hidrogen per formar l'orbital molecular σ associat a l'enllaç oxigen-hidrogen. La longitud dels enllaços σ carboni-oxigen oscil·la al voltant dels 1,4 Å i els angles C–O–H són lleugerament inferiors als d'un tetraèdre perquè, en general, les repulsions associades als parells d'electrons no enllaçants són superiors a les que exerceixen els parells d'electrons enllaçants i, per tant, tendeixen a «tancar» l'angle C–O–H.



En els enllaços carboni-heteroàtom s'ha de tenir en compte que pot arribar a existir una diferència notable d'electronegativitat entre els àtoms que formen l'enllaç. En aquests casos, es produeix una «compartició desigual» dels electrons pel fet que l'àtom més electronegatiu, és a dir, el que té una afinitat més gran pels electrons, tendeix a «retenir-los» en una proporció superior a la de l'àtom menys electronegatiu. Des del punt de vista dels orbitals moleculars, aquesta compartició