

PRÀCTICA 2.1

ISOMERIA CONSTITUCIONAL: BUTANOLS

– Introducció teòrica

Els isòmers constitucionals són compostos que tenen la mateixa fórmula molecular però una estructura plana diferent. És a dir, que representats en forma semidesenvolupada donen agrupacions atòmiques no iguals.

Els alcohols de quatre carbonis poden existir amb quatre constitucions distintes:

Cadascun d'ells mostra propietats diferents i tots ells mostren propietats comunes, ja que tots ells contenen el grup alcohol. En aquesta pràctica s'estudiaran aquestes propietats.

– Fonaments

Com a fonaments de la pràctica podriem explicar els punts de **fusió** i **ebullició**, la **espectroscopia en IR**, ..., però aquests conceptes ja estan explicats a pràctiques anteriors, i tornar a repetir-se seria allargar més l'informe sense cap tipus de justificatiu, per tant recomano la lectura d'aquests fonaments a pràctiques anteriors per tal de poder comprendre el contingut d'aquesta.

– Objectius

Com a objectiu ens marquem el conèixer la relació entre la isomeria constitucional dels butanols i les seves semblances i diferències en les propietats físiques, químiques i d'espectres infraroig.

– Material – Reactius

- 5 tubs d'assaig – 1, butanol
- termòmetre – isobutanol
- placa calefactora – sec-butanol
- manta calefactora – aigua destil·lada
- probeta de 10ml – CrO_3
- refrigerant de reflux petit – H_2SO_4
- baló de 50ml
- recipient metàl·lic

– Metodologia

Pel que fa al procediment de la pràctica, hem decidit explicar apartat per apartat tal com ens proposa la pauta a seguir.

- Punt de fusió:

Agafem un dels quatre alcohols i posem 10ml d'aquest en un baló de 50ml (els petits), i a sobre d'ell un refrigerant de reflux petit. Procedim ara a escalfar el baló a la manta calefactora fent passar aigua pel refrigerant, i quan el sistema arriba al reflux introduïm un termòmetre pel refrigerant abans esmentat fins que toqui el front del reflux. Esperem una mica fins a que el termòmetre s'atemperi, aprofitant per netejar i ordenar una mica el material, i mesurem la temperatura.

Seguidament apaguem la manta i esperem a que el baló estigui fred, ja que si l'agafem ràpidament ens quedarem sense mans. Tot seguit agafem el baló i recuperem el butanol en un recipient per a posteriors assaigs.

- Solubilitat en aigua:

Barrejem 2ml d'un butanol amb 4ml d'aigua en un tub d'assaig gran i agitem molt bé. Sense perdre ni un segon traspassem el contingut del tub d'assaig a una probeta de 10ml i esperem a que es separin les fases. Ara doncs estimem la solubilitat de cada compost pel volum de la fase alcohòlica. I això ho fem per cadascun dels butanols.

- Reactivitat (assaig d'oxidació amb CrO_3)

Primer de tot és important en aquest procediment portar guants i ulleres, ja que utilitzarem compostos que requereixen una mínima mesura de seguretat. Una vegada entès això, preparem el reactiu de Jones dissolent 1g de CrO_3 en 1ml d'àcid sulfúric concentrat, i afegim després de forma molt lenta 3ml d'aigua i deixem refredar.

Paral·lelament, en un tub d'assaig petit col·loquem 1 ml d'acetona de la millor qualitat i afegim una gota del butanol que volem analitzar. Ara afegim una gota de reactiu de Jones, i si apareix una coloració verda o blava en pocs segons és que s'ha produït una oxidació de l'alcohol.

- Espectroscopia IR:

Per saber com obtenir els espectres de IR de cada butanol només cal terocedir unes pàgines i llegir-lo a la pràctica 1.5.

– Resultats i discussió

.- Punts d'ebullició de cada butanol

	Temperatura mesurada (°C)	Temperatura teòrica (°C)
Isobutanol	102	105~108
Butanol	113	116~118
Sec-butanol	98	99~100
Tert-butanol	95	83~83

.- Proves d'oxidació de cada alcohol

	Color final	Resultat
Isobutanol	verd	s'oxida
Butanol	verd	s'oxida
Sec-butanol	verd	s'oxida

Tert-butanol	vermell	no s'oxida
--------------	---------	------------

.- Solubilitat de cada butanol en aigua

1,8ml alcohol

1 butanol 6ml

4,2ml H₂O

1,2ml alcohol

2 butanol 6ml

(sec-butanol) 4,8ml H₂O

1,8ml d'alcohol

2-metil-1-propanol 6ml

(isobutanol) 4,2ml H₂O

2-metil-2-propanol 6ml totalment miscible.

(tertbutanol)

.- Identificació de les bandes de IR en els espectres de cada compost; relació amb la seva estructura.

	n-buanol	Isobutanol	Sec-butanol	Tertbutanol
A ---- Enllaç O-H				
B ---- Enllaç C-H				
C ---- Enllaç C-C				
D ---- Enllaç C-O				

- Qüestions

Relacioneu el resultat de cada prova amb l'estructura de cada butanol.

Punt d'ebullició:

El punt d'ebullició serà major com majors siguin les forces d'unió entre molècules. Aquestes són de dos tipus: ponts d'hidrogen (més importants), que s'estableixen entre un àtom molt electronegatiu (O,N,F,Cl) i un hidrogen; i les forces de Van der Waals.

La força d'unió del pont d'hidrogen depèn de la facilitat que té la molècula, en termes geomètrics, d'acceptar un nou enllaç.

Com més substituït sigui el carboni unit al grup OH, més difícil serà establir el pont d'hidrogen. Les forces de Van der Waals, en canvi, depenen de la superfície de contacte entre les molècules. Com menor sigui aquesta per unitat de massa (tendint a una forma esfèrica), menor serà la forma d'unió.

Segons els criteris esmentats, tant el butanol com l'isobutanol són els butanols de major punt d'ebullició al tenir el grup OH unit a un carboni monosubstituit. El p.e del butanol és lleugerament superior al de l'isobutanol perquè aquest últim, tal com he dit abans, és més esfèric que l'anterior, i per tant les forces de Van der Waals són menors.

El tertbutanol és el que presenta un p.e més baix ja que el carboni unit al grup alcohol està totalment substituit. El segueix el sec-butanol, amb OH unit a un carboni disubstituit.

Solubilitat en aigua

La solubilitat de un alcohol en aigua depèn de la seva facilitat per establir enllaços de pont d'hidrogen amb les molècules d'aigua.

S'ha observat que com a major sigui la longitud de la cadena de carboni (part hidròfoba) unida al grup OH (part hidròfila) menor és la solubilitat en aigua.

Els alcohols de 1,2,3 carbonis són solubles, els de 8 o més són insolubles i els intermitjos, de 4,5,6,7 carbonis, poden comportar-se de totes dues maneres depenent de l'estructura del grup hidròfob.

El butanol i el sec-butanol tenen solubilitats molt semblants, ja que l'estructura de la part hidròfoba varia poc. El isobutanol té una solubilitat més elevada que els anteriors perquè té una cadena ramificada, i per tant la seva longitud disminueix i no dificulta tant la formació de ponts d'hidrogen amb l'aigua. Finalment, el tertbutanol té una cadena molt més ramificada i la part hidròfoba té menys tamany, pel que és totalment soluble en els 4ml d'aigua.

Oxidació amb una solució de CrO₃

La relativa facilitat de l'oxidació dels alcohols primaris i secundaris en comparació amb la dificultat d'oxidar els alcohols terciaris, constitueix la base d'una prova química molt corrent.

El òxid cròmic, CrO₃, es dissol en àcid sulfúric aquòs per formar una solució ataronjada transparent que conté ions CrO₇⁻. La prova és positiva quan aquesta dissolució taronja es torna opaca i agafa un color verdós.

Tant el butanol com l'isobutanol són alcohols primaris que poden oxidar-se fàcilment a aldehids o àcids. El sec-butanol és un alcohol secundari que s'oxida fàcilment a cetones.

Els carbonis terciaris s'oxiden difícilment perquè, al no tenir un àtom d'hidrogen unit al carboni del grup OH, la seva oxidació significa la partició de l'enllaç C-C, que és una oxidació degradativa molt més forta.

Expliqueu en què consisteix l'assaig d'oxidació. Quina reacció és dona?

En afegir CrO₃ i H₂SO₄ les dissolucions d'alcohols canvien el seu color. Si aquest és blavós o verdós significa que s'ha produït una oxidació. Això ens serveix per poder distingir alcohols primaris i secundaris dels terciaris, que no s'oxiden. A més a més també podem diferenciar alcohols primaris i secundaris de quasi qualsevol altre compost, excepte aldehids.

Les reaccions són les següents:

Compareu les bandes de IR dels diferents alcohols. Indiqueu les semblances i les diferències principals d'acord amb la seva estructura.

Podem veure com els 4 butanols estudiats presenten les 4 senyals A,B,C i D d'absorció de IR. Això es deu a la

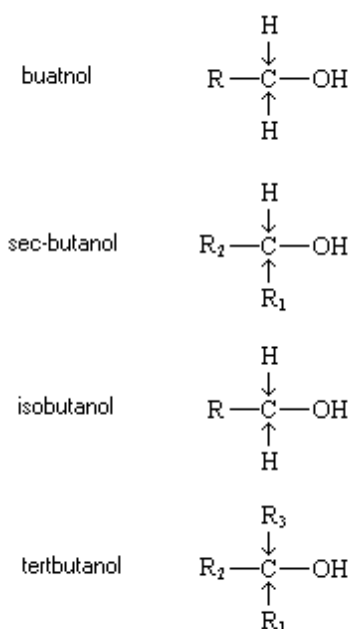
gran semblança entre les molècules esmentades., ja que les diferències són prou petites, només degudes a estructura de la cadena. El que si que observem són diferències entre els alcohols primaris, secundaris i terciaris. I és que la vibració (bending en el pla) del grup OH transcorre en posicions lleugerament diferents segons el tipus d'alcohol. En els **primaris i secundaris** s'acopla amb les vibracions (wagging) del grup C-H i produeix dues bandes. Aquests pics apareixen en el n-butanol, isobutanol i sec-butanol aproximadament entre $1420-1330\text{cm}^{-1}$. Pel que fa als alcohols **terciaris**, en els quals l'acoblament no es pot donar, mostren una única banda en aquesta regió. L'espectre del tert-butanol presenta una única senyal a 1190cm^{-1} .

Continuem analitzant els espectres i observem la presència de molts pics, molt pròxims i de la mateixa intensitat, envoltant la senyal D en el sec-butanol. Aquesta característica només es dona en l'alcohol secundari, no apareixent ni els primaris ni els terciaris.

Digueu quin seria l'ordre d'acidesa aproximat d'aquests alcohols i perquè. Quina base usariem per arranar un protó hidroxílic?

Donada la seva semblança amb l'aigua ($K_a \approx 10^{-15}$), la majoria dels àcids presenten constants d'acidesa de l'ordre de 10^{-15} a 10^{-15} . La lleugera disminució de l'acidesa es deu a que la cadena hidrocarbonada ajuda menys a la polarització del grup OH que l'àtom d'hidrogen perquè dona e^- a l'oxígen i disminueix la seva capacitat de captar e^- de l'enllaç que forma amb l'hidrogen (O!H) i per tant disminueix la seva facilitat d'alliberar protons.

Si comparem l'acidesa segons la geometria de la cadena hidrocarbonada dels alcohols, aquests seran més àcids quan més positiu sigui el C unit a l'oxigen ja que així li dona menys electrons.



L'enllaç C-R és entre carbonis i per tant és totalment apolar. En l'enllaç C-H el carboni és una mica més electronegatiu que l'hidrogen i tendeix a captar els electrons de l'enllaç de manera que queda carregat (molt poc) negativament.

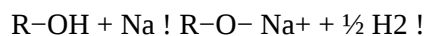
Seguint aquest criteri, l'acidesa d'aquests alcohols varia molt po. El seu ordre variaria segons els grups units al carboni.

Quan més substituït sigui el carboni, més àcid serà l'alcohol.

Ordre d'acidesa, demés a menys àcid:

tertbutanol ; sec-butanol ; isobutanol = butanol

Com que els alcohols són àcids tan dèbils, cal utilitzar bases molt fortes, com per exemple el NaOH, per arrancar el protó hidroxílic. Altra solució seria combinar alcohol amb un metall Na, K, ... de manera que es formaria una sal metàl·lica i s'alliberaria el protó en forma d'H₂:



Comp. àcid

dèbil

Amb aquesta reacció podríem comprovar experimentalment l'acidesa dels alcohols, ja que quan més caràcter àcid tinguin més ràpid es produeix la reacció.

Resultats si haguéssim fet servir propanols en lloc de butanols

Propanols:

1-propanol

2-propanol (isopropanol)

–Punt d'ebullició:

.– propanol --- 97,2°C (butanol : 117,7°C)

.– isopropanol --- 82,2°C (isobutanol : 108,8°C)

Els punts d'ebullició són inferiors als seus parents de 4 carbonis. Això s'explica per la mida menor de la cadena, que fa que les forces de Van der Waals entre molècules siguin menors.

–Solubilitat en aigua:

Els alcohols de 1,2 i 3 carbonis són totalment solubles en aigua, i aquest és el cas dels propanols.

–Reactivitat (oxidació amb CrO₃)

En els dos propanols que hem esmentat, cap dels dos alcohols és terciari, per tant ambdós s'oxidarien.

–Espectres en IR

El n-propanol presentarà un espectre IR molt semblant al del n-butanol, corresponent a un alcohol primari. L'espectre de l'isopropanol serà molt semblant al del isobutanol perquè tots dos alcohols són secundaris. La raó d'això és que l'espectre depèn dels grups funcionals i del tipus d'enllaços de la molècula, no de la longitud de la cadena.

– Bibliografia

- Fundamentos de Química Orgànica , Solomons.
- Química Orgànica , Ed. Revertè.
- HD.DURST, G.W.GORKEL , Química orgànica experimental , Ed. Reverté

