

QUIMICA ORGANICA I
(LICENCIATURA EN BIOQUÍMICA)

QUIMICA II
(LICENCIATURA EN BIOLOGÍA)

TEMA 2
Estructura y Propiedades de las
Moléculas Orgánicas

Setiembre 2004

Laboratorio de Química Orgánica – IQB
Facultad de Ciencias - UdelaR

TEMA 2

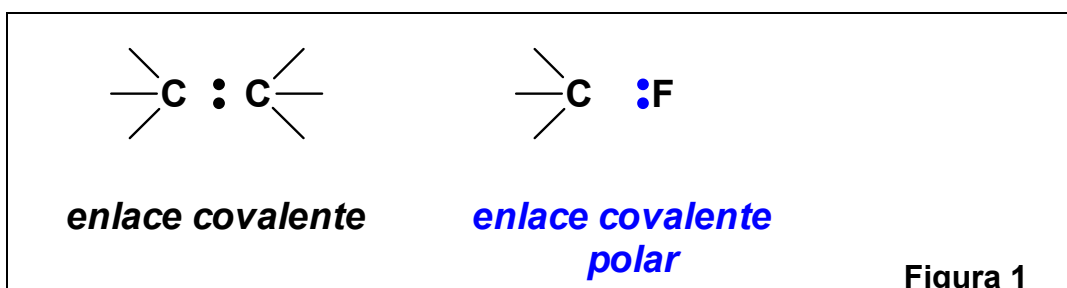
2. Estructura y propiedades de las moléculas orgánicas.
 - 2.1. Efectos electrónicos: inductivos. Resonancia.
 - 2.2. Efectos estéricos.
 - 2.3. Enlaces de baja energía: enlace de hidrógeno.
 - 2.4. Influencia de los efectos estéricos y electrónicos sobre las propiedades físicas (acidez-basicidad, solubilidad, puntos de ebullición).
 - 2.5. Influencia de los efectos estéricos y electrónicos en la reactividad (nucleofilia, electrofilia).

ENLACE COVALENTE POLAR:

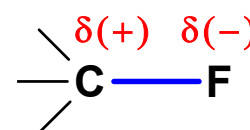
En la mayoría de los compuestos orgánicos el átomo de carbono se enlaza a átomos más electronegativos, lo que promueve que los electrones del enlace covalente sean atraídos con mayor intensidad hacia el átomo más electronegativo (Figura 1).

H				
2.2	C	N	O	F
	2.5	3.0	3.4	4.0
				Cl
				3.2
				Br
				3.0
				I
				2.7

Electronegatividades



Esta situación conduce a la polarización del enlace covalente, al estar el par de electrones más próximo al átomo electronegativo éste sustentará una densidad de carga negativa ($\delta(-)$) (hablamos de densidad de carga ya que la situación no es la de un ión), mientras que el otro átomo del enlace adopta una densidad de carga positiva ($\delta(+)$). Estas densidades se representan con la letra δ .

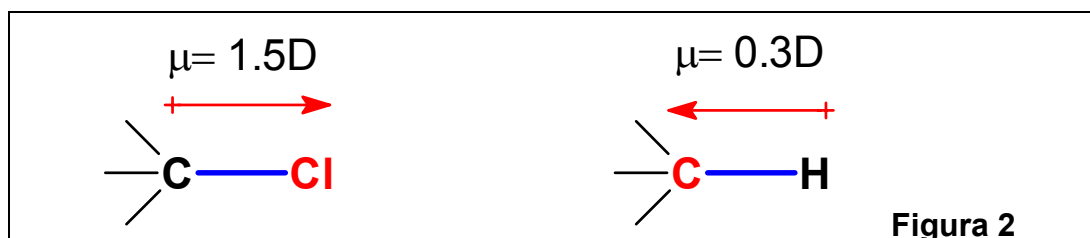


La polarización de ese enlace se mide mediante su momento dipolar (μ).

MOMENTO DIPOLAR DE ENLACE:

La polaridad de un enlace se mide con el momento dipolar de enlace, μ . Este descriptor fisicoquímico es un vector cuya dirección es la del enlace covalente en estudio, su sentido es hacia el átomo electronegativo (Figura 2) y el módulo resulta, simplifícadamente, del producto escalar entre la carga en el átomo (la carga positiva o la negativa) y la distancia entre las cargas.

La unidad del momento dipolar es el Debye (D)



$$\mu = q \times d$$

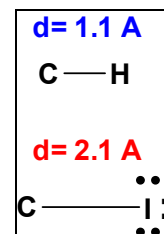
La Tabla 1 muestra valores de algunos momentos dipolares de enlace.

MOMENTO DIPOLAR MOLECULAR:

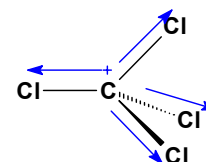
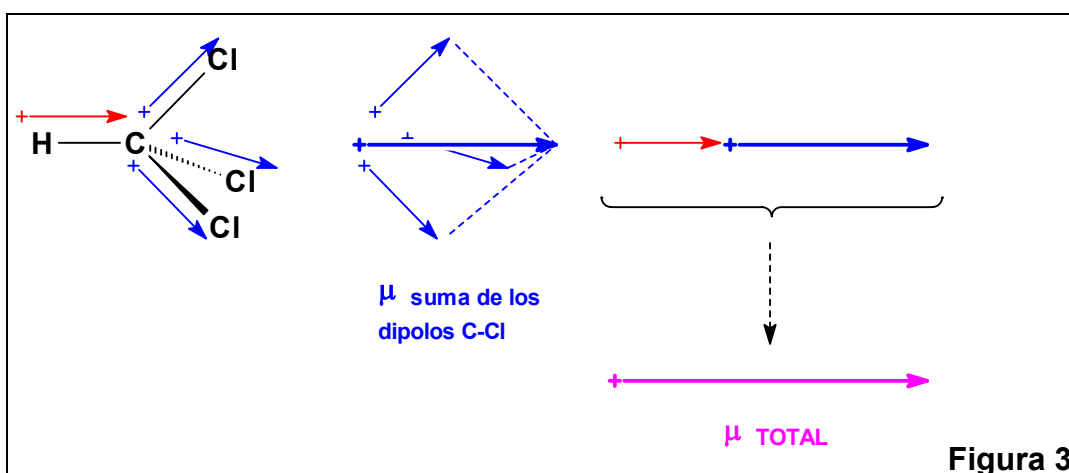
Los momentos dipolares de enlace pueden promover la existencia de un momento dipolar molecular. Éste será el resultado de la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace (Figura 3).

Tabla 1	Enlace	Momento dipolar (D)
	H-C	0.3
	H-N	1.3
	H-O	1.5
	C-C	0.0
	C-N	0.2
	C-O	0.7
	C-F	1.4
	C-Cl	1.5
	C-Br	1.4
	C-I	1.2

Pregunta: Dado que la diferencia de electronegatividad C-Yodo es menor que la diferencia C-Hidrógeno ¿Cuáles pueden ser los motivos que explican que el momento dipolar del enlace C-Yodo es mucho mayor que el momento dipolar de enlace C-Hidrógeno?



$d =$ distancia de enlace



Sin embargo, la sola existencia, en una molécula, de un momento dipolar de enlace no garantiza que la misma posea momento dipolar molecular. Por ejemplo, el tetracloruro de carbono (CCl_4) posee un μ igual a cero, ya que los momentos dipolares de enlace al sumarse, vectorialmente, se anulan.

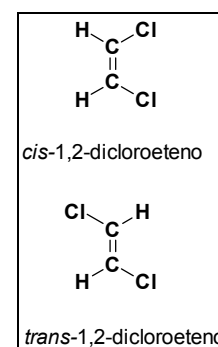
Pregunta: Uno de los dos isómeros geométricos de 1,2-dicloroetano posee un momento dipolar molecular igual a cero. ¿Cuál es?

DIPOLO MOLECULAR Y LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS:

El momento dipolar molecular es un indicador de la polaridad general de una molécula.

El momento dipolar molecular (también el de enlace) afectará a las propiedades químicas y físicas de una molécula.

Así por ejemplo, el momento dipolar molecular puede ser uno de los responsables de las interacciones intermoleculares de los compuestos orgánicos en estado líquido. Por lo que, si para moléculas de un compuesto, **A**, estas interacciones son más fuerte que para moléculas de un compuesto, **B**, el punto de ebullición de **A** será superior al punto de ebullición de **B** (Figura 4).



MAYOR DIPOLO MOLECULAR => MAYOR PUNTO DE EBULLICIÓN

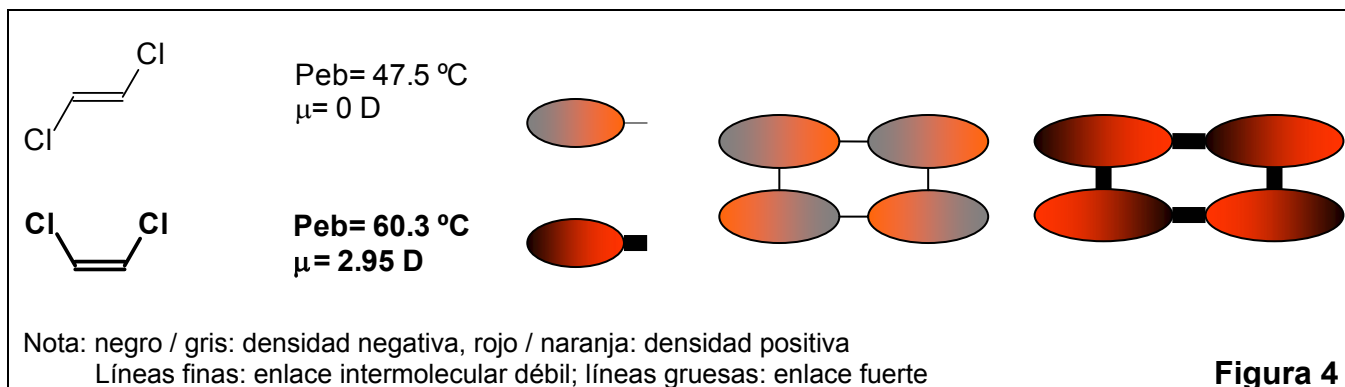


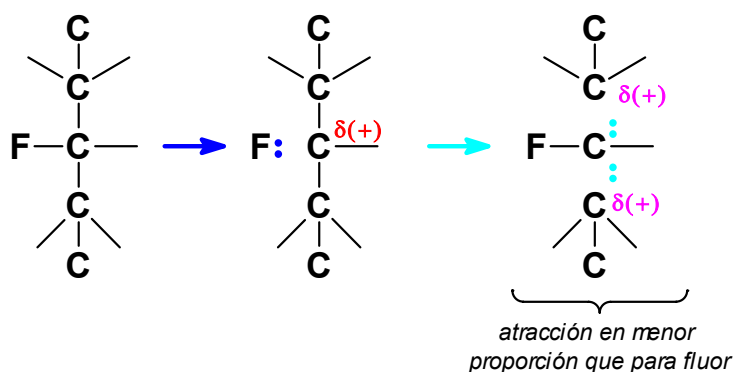
Figura 4

EFFECTOS ELECTRÓNICOS DE LOS SUSTITUYENTES

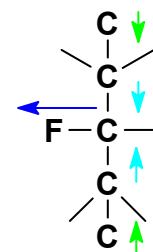
1. EFECTO INDUCTIVO:

El efecto inductivo de un sustituyente (átomo o grupo de átomos) es aquel efecto electrónico consecuencia de la electronegatividad de dicho sustituyente.

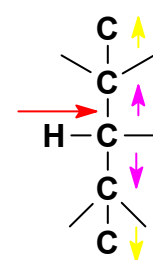
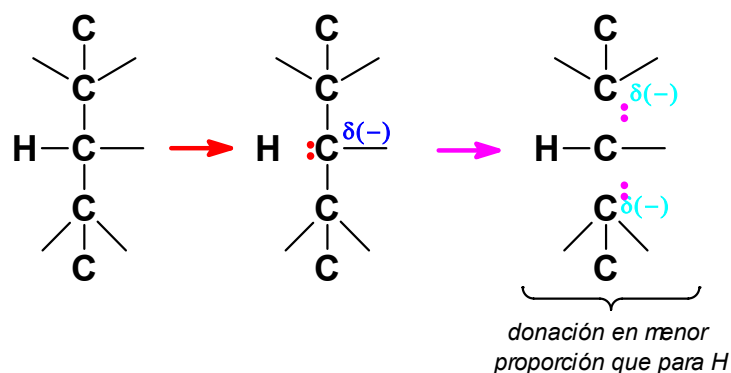
- Si el sustituyente, **S**, es más electronegativo que el carbono, atraerá hacia sí los electrones del enlace covalente S-C por lo que del sustituyente **S** se dirá que es electrón atrayente (ó electrón aceptor) por efecto inductivo (grupo -I). El carbono unido a **S** quedará deficiente en electrones (con un $\delta(+)$) que promoverá su comportamiento como especie electrón atrayente, así el efecto inductivo de **S** se trasmite a través de los enlaces σ de la cadena hidrocarbonada.



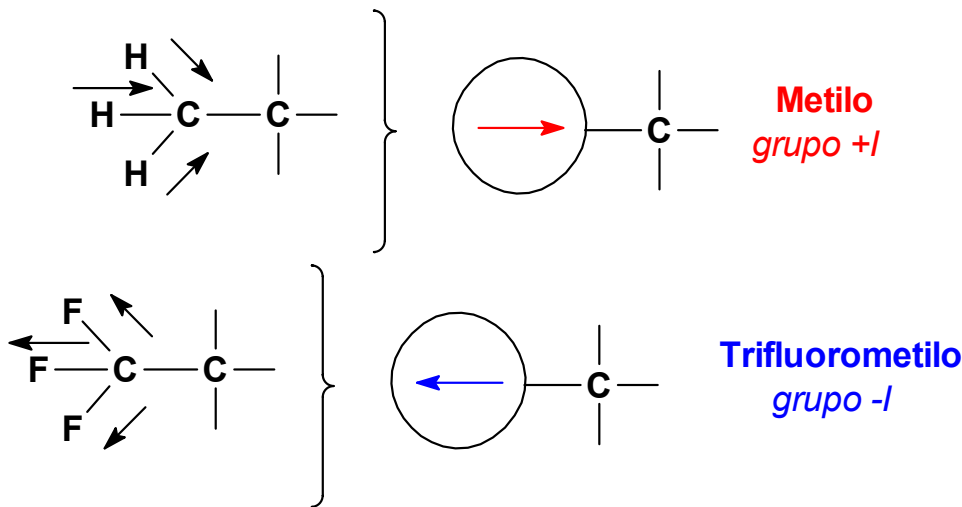
El fenómeno puede ser analizado en términos de momentos dipolares de enlace



- Si el sustituyente, **S'**, es menos electronegativo que el carbono al que está unido, cederá los electrones del enlace covalente S'-C por lo que del sustituyente **S'** se dirá que es electrón dador (ó electrón donante) por efecto inductivo (grupo +I). Entonces el carbono unido a **S'** quedará con exceso de electrones (con un $\delta(-)$) que promoverá su comportamiento como especie electrón dadora. Así, el efecto inductivo de **S'** se trasmite a través de los enlaces σ de la cadena hidrocarbonada.



El efecto inductivo de un sustituyente es el resultado de las electronegatividades de los átomos de dicho sustituyente. En este caso es conveniente describir al fenómeno en términos de momento dipolar del sustituyente:

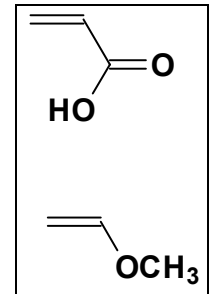
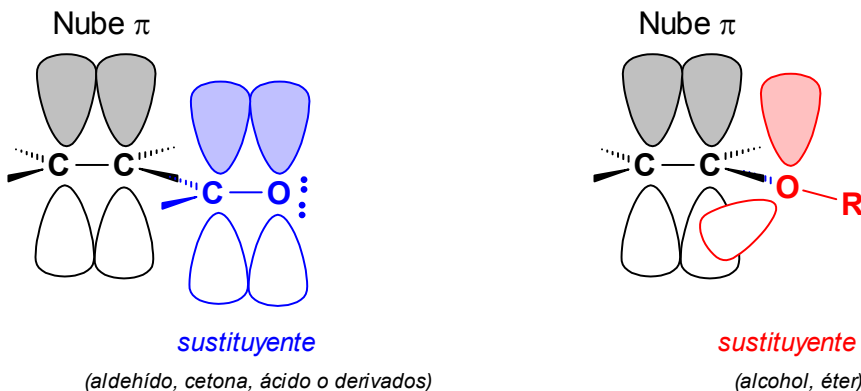


+I	-I
R (grupos alquilo: metilo, etilo, propilo, etc)	-NR ₂ *
	-OR
	-NO ₂
	-CO ₂ H
	-CO ₂ R
	-CONR ₂
	-CHO
H	Cetonas
	-CF ₃
	Halogenos

*- R= hidrógeno o alquilos

2. EFECTO RESONANTE:

El efecto resonante de un sustituyente (átomo o grupo de átomos) es aquel efecto electrónico consecuencia de la presencia de orbitales p – llenos, parcialmente llenos o vacíos- en el sustituyente que está separado por un enlace σ de una nube π de la cadena hidrocarbonada en cuestión.

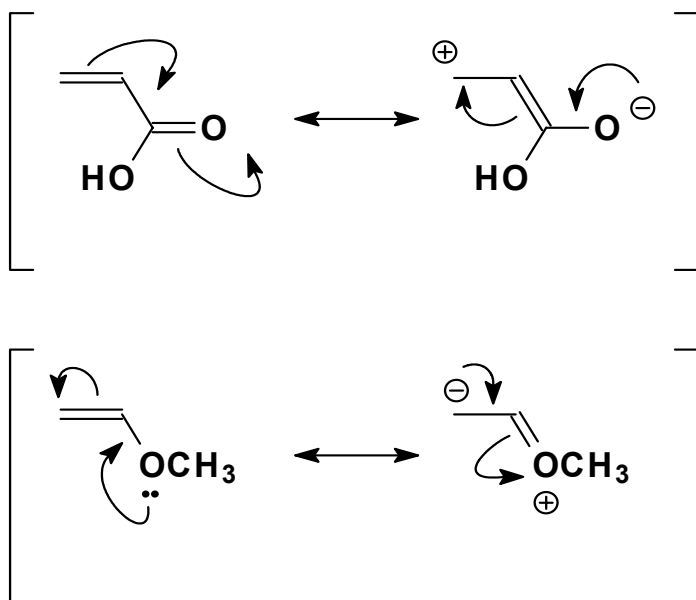


Este orbital p debe ser capaz de ubicarse en el mismo plano de los orbitales p de la nube π (lo que se conoce como coplanaridad).

En esta situación, los orbitales p pueden adoptar otro arreglo diferente, al inicialmente propuesto, y por ende los electrones involucrados en dichos orbitales ya no estarán confinados (localizados) en los orbitales originales. Este fenómeno es conocido como deslocalización electrónica o resonancia o mesomerismo.



Este fenómeno puede ser representado omitiendo los orbitales involucrados como se indica a continuación:



Atención
 Por convención las flechas siempre indican movimientos electrónicos. Por lo tanto, se mueven desde centros con exceso electrónico a centros con defecto electrónico.

Las formas resonantes siempre se formulan entre paréntesis rectos se interconectan por una flecha de doble punta

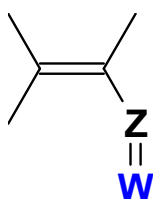
Atención:
 La flecha en resonancia **NO** es flecha de equilibrio

Cada una de las representaciones que se obtienen se conocen como formas resonantes (o mesoméricas).

Las formas resonantes:

- 1) resultan por movimiento de electrones ubicados en orbitales p o que cambian su hibridación a p,
- 2) no involucran rupturas de enlaces σ y pérdida de átomos (esto no siempre es así, pero para los intereses de nuestro curso consideraremos que sí),
- 3) involucran rupturas y formaciones de enlaces π ,
- 4) conservan la carga neta,
- 5) pueden involucrar cargas formales,
- 6) no poseen la misma energía (ver más adelante reglas para elegir la forma resonante más contribuyente).

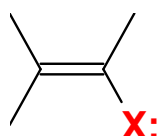
- Sustituyentes capaces de atraer hacia sí los electrones de la nube π se clasificarán como electrón atrayentes (ó electrón aceptores) por efecto resonante o mesomérico (grupo -M). Dicho sustituyente debe presentar las siguientes características:



W: átomo más electronegativo que el carbono

-M
-CN
-NO ₂
-CO ₂ H
-CO ₂ R
-CONR ₂
-CHO
Cetonas
-SO ₃ H

- Sustituyentes capaces de ceder los electrones hacia la nube π se clasificarán como electrón dadores (ó electrón donantes) por efecto resonante o mesomérico (grupo +M). Dicho sustituyente debe poseer un par de electrones no enlazados que puedan ubicarse coplanares a la nube π .



X: átomo con un par de electrones "solapables"

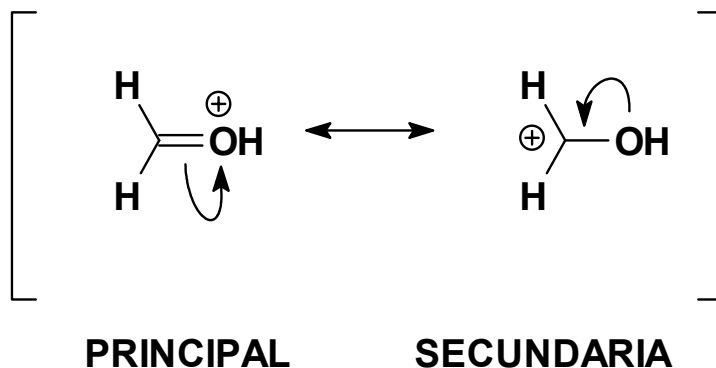
+I
-NR ₂ *
-OR
halógenos
-SR

*- R= hidrógeno o alquilos

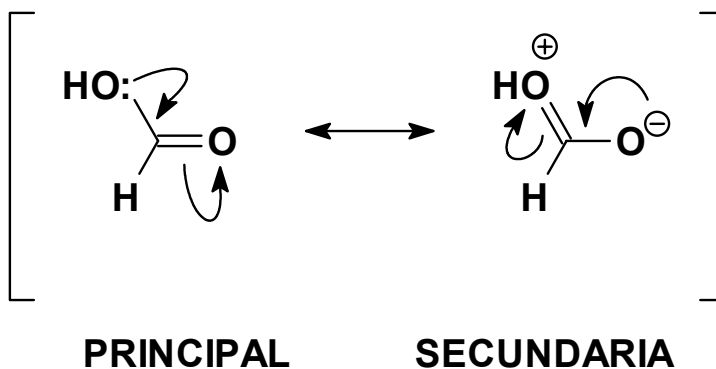
Los grupos alquilo no presentan efecto mesomérico

Reglas para elegir la forma resonante más contribuyente

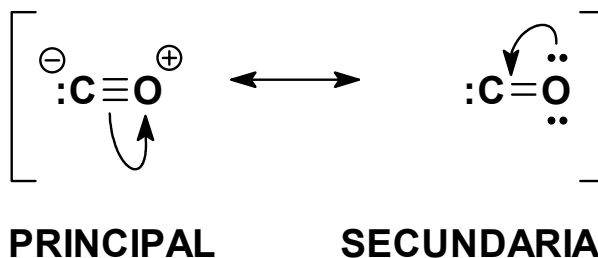
REGLA 1: *Regla del octeto completo*, aquellas estructuras resonantes en donde los átomos tengan su octeto completo son más importantes que aquellas en donde no lo tengan.



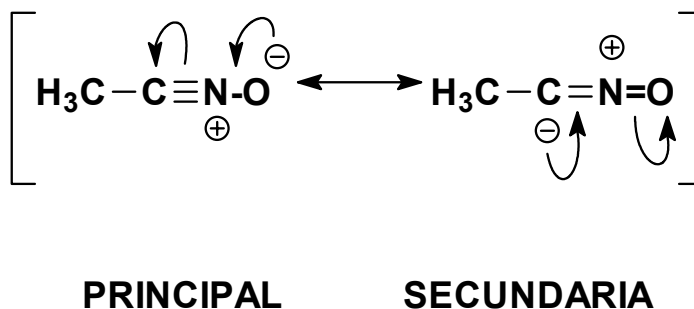
REGLA 2: Las estructuras resonantes sin cargas son más estables que aquellas que poseen cargas



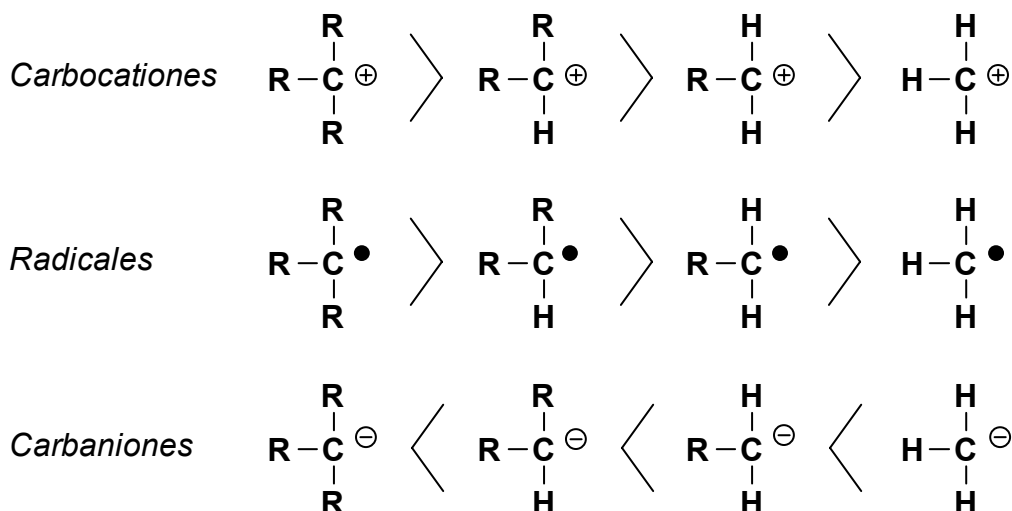
REGLA 3: La regla del octeto (1) se impone a la regla de las cargas (2)



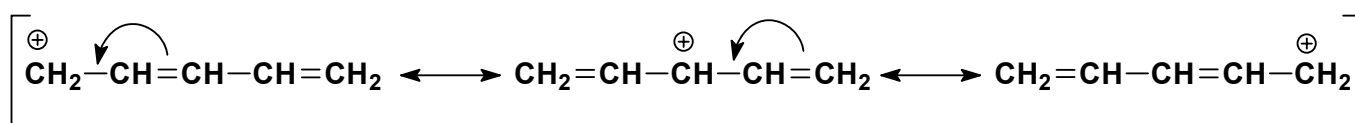
REGLA 4: Las cargas negativas se ubican mejor sobre los átomos más electronegativos y las cargas positivas se ubican mejor sobre los átomos más electropositivos



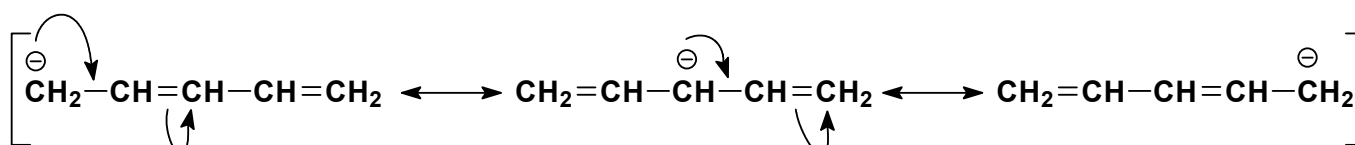
REGLA 5: En caso de no poder aplicarse ninguna de las reglas anteriores, para seleccionar la forma resonante más estable hay que tener en cuenta el orden de estabilidad de carbocationes, carbaniones y especies radicales, según:



Ejemplos:



PRINCIPAL

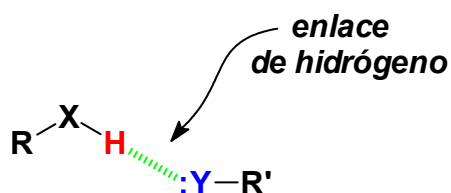


PRINCIPAL

PRINCIPAL

ENLACES DE BAJA ENERGÍA: ENLACE DE HIDRÓGENO

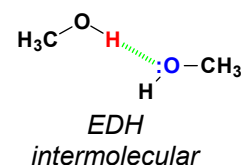
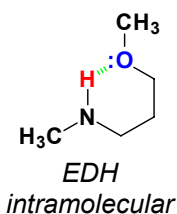
El enlace de hidrógeno (EDH) no es un enlace verdadero, sino una forma especial de **interacción** entre **un hidrógeno deficiente en electrones** y **electrones no compartidos** de otro átomo.



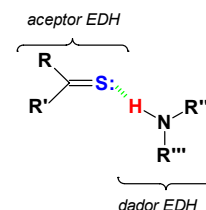
Para que exista ese átomo de hidrógeno deficiente en electrones el mismo debe estar enlazado covalentemente a un átomo (X en el esquema anterior) con una electronegatividad adecuada. Son ejemplos de átomos con electronegatividad adecuada el oxígeno, el nitrógeno y el fluor. El par de electrones no compartidos puede provenir de átomos Y tales como: nitrógeno, oxígeno, azufre y halógenos.

Cuando el átomo Y pertenece a la misma molécula que el H decimos que estamos frente a un EDH intramolecular, en caso contrario será un EDH intermolecular.

Existen numerosos ejemplos de enlaces de hidrógeno que afectan aspectos tales como la interacción inter e intramolecular en estado sólido y en estado líquido de moléculas orgánicas: solubilidad de moléculas orgánicas en disolventes como el agua, estructura tridimensional en biomoléculas (proteínas, ADN, etc).



En general al grupo que porta al átomo **H** se lo conoce como grupo **DADOR** de EDH, mientras que el grupo que posee el par de electrones se lo conoce como grupo **ACEPTOR** de EDH.



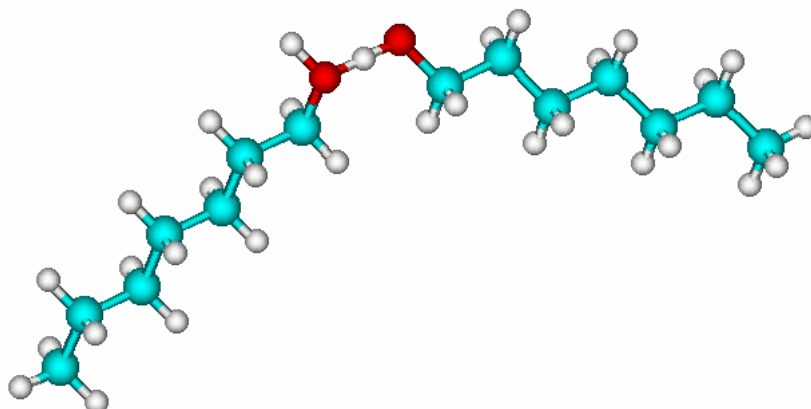
EFECTO ESTÉRICO:

En general, el efecto relacionado con el volumen de un sustituyente es conocido como efecto estérico. Cuando un sustituyente produce interacciones espaciales entre sus átomos y otros átomos o grupos de átomos nos encontramos frente a un efecto estérico de dicho sustituyente. En muchos casos el efecto estérico de un sustituyente está relacionado con el impedimento estérico que este sustituyente ejerce sobre algún tipo de fenómeno en estudio (reacción, interacción inter- o intramolecular, etc). Un ejemplo que muestra claramente el efecto estérico en las propiedades físicas de los compuestos orgánicos es la diferencia en puntos de ebullición de los siguientes alcoholes isómeros de fórmula $C_7H_{16}O$.

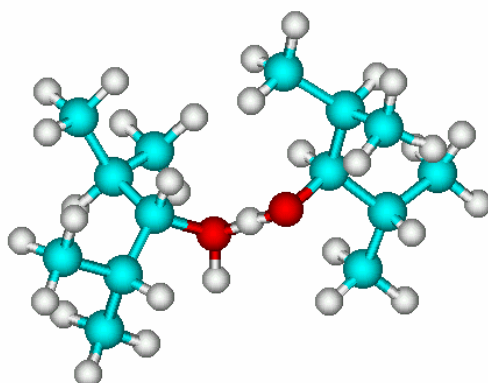
Alcohol	P.Eb (760 mmHg)	Estructura
1-Heptanol	176 °C	
2-Heptanol	161 °C	
2,4-Dimetil-3-pentanol	139 °C	

Recordar que los alcoholes en estado puro interactúan intermolecularmente, principalmente, por enlaces de hidrógeno

A medida que se baja en la Tabla anterior, los grupos alcoholes que establecerán enlaces de hidrógeno intermolecularmente, en estado líquido puro, se encuentran más impedidos estéricamente por la proximidad de grupos con volúmenes atómicos crecientes. Esto lleva a una interacción menos eficiente y por ende a una energía de interacción inferior (menor punto de ebullición).



1-Heptanol



2,4-Dimetil-3-pentanol