ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Tema 2

Cristina Díaz Oliva
Dpto Química Física Aplicada. Módulo 14-400b
cristina.oliva@uam.es

Universidad Autónoma de Madrid

FACULTAD DE CIENCIAS

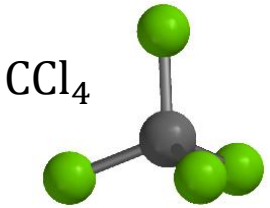
Estructura de las moléculas orgánicas

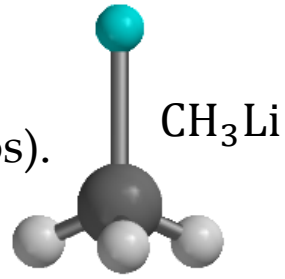
- Enlace covalente. Estructuras de Lewis.
  - Carga formal.
  - Resonancia.
- Teoría del enlace de valencia.
  - Hibridación de orbitales atómicos.
- Efectos electrónicos.
  - Inductivo.
  - Mesómero (o conjugativo).
- Benceno y aromaticidad.
- Acidez y Basicidad. Electrofilia y Nucleofilia.
- Enlace de Hidrógeno.

Introducción

Química Orgánica:

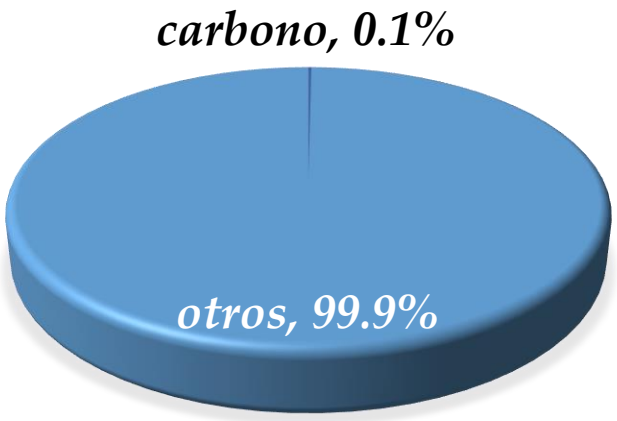
- Estudia los compuestos de carbono (Química del Carbono).
  - Excepto diamante, grafito, CO_2, CO, CN^-, CO_3^- (inorgánicos).
- Es la química de los seres vivos.
  - Enzimas, proteínas, carbohidratos, ácidos nucleicos (compuestos orgánicos) participan en los procesos de los organismos vivos.
- Carbono:
  - Capacidad de unirse mediante ***<u>enlaces covalentes</u>***:
    - A sí mismo de manera casi ilimitada.
    - Al hidrógeno.
    - Al nitrógeno, oxígeno, azufre.
    - A elementos fuertemente electronegativos (halógenos).
    - A elementos fuertemente electropositivos (ej. Li).



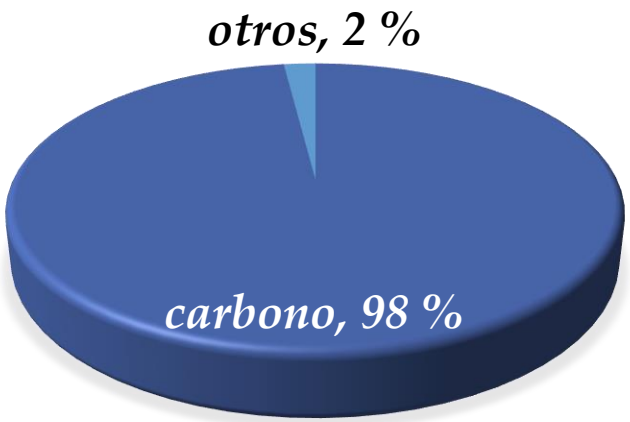


Introducción

- Los compuestos orgánicos son los más abundantes en la naturaleza.
  - Formados principalmente por C e H.
  - En menor proporción: N, S, O, P (heteroátomos).



SUPERFICIE TERRESTRE



COMPUESTOS QUÍMICOS

Enlace Covalente. Estructuras de Lewis

Enlace covalente

Teoría de Lewis.

- Los átomos se combinan formando moléculas para alcanzar una configuración electrónica estable.
- Estabilidad máxima: Átomo isoelectrónico con un GN.
  - Generalmente, configuración electrónica con 8 e^- más externos (***octeto***).
- Los átomos comparten e^- para alcanzar el octeto (*regla del octeto*).
- En la formación del enlace químico solo entran en contacto las regiones más externas de los átomos (***e^- de valencia***).

Teoría de Lewis

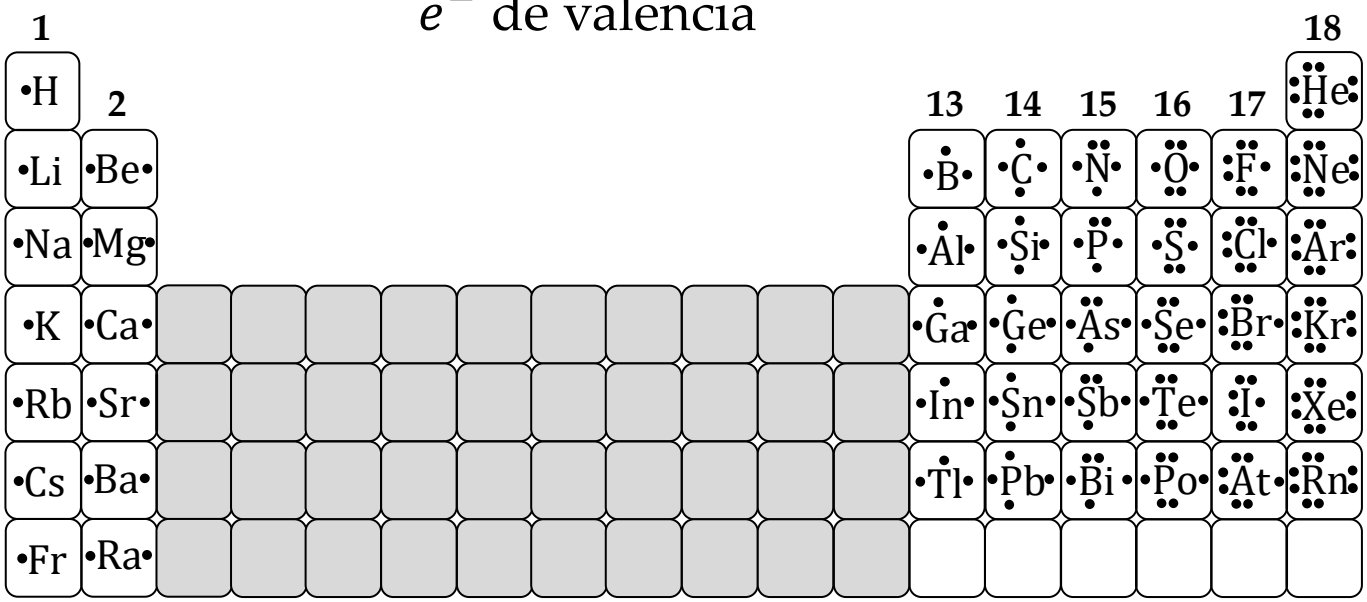
- ***Símbolos de Lewis***:

Símbolo del elemento:
núcleo + e^- de las capas internas

$(1s^2 2s^2 2p^6 \mathbf{3s^2 3p^1})$ •B•

•Te• $(1s^2 2s^2 2p^6 \mathbf{3s^2 3p^5})$

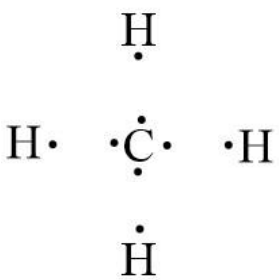
e^- de valencia

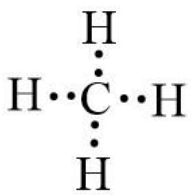


Teoría de Lewis

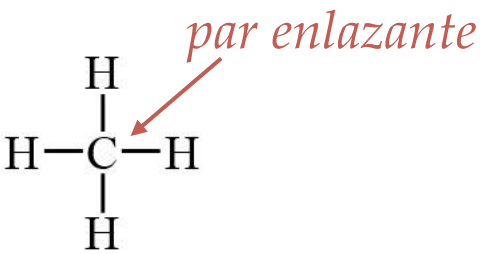
- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Enlace covalente. Sencillo*

símbolos de Lewis *estructuras de Lewis*



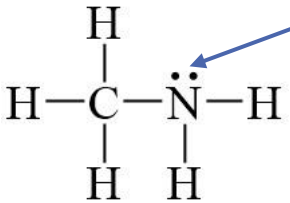


o

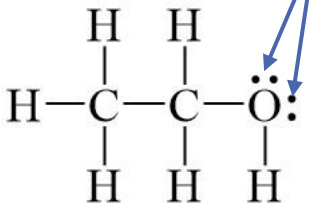


metano

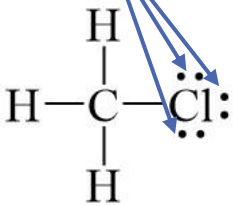
pares no compartidos, solitarios o no enlazantes



metilamina



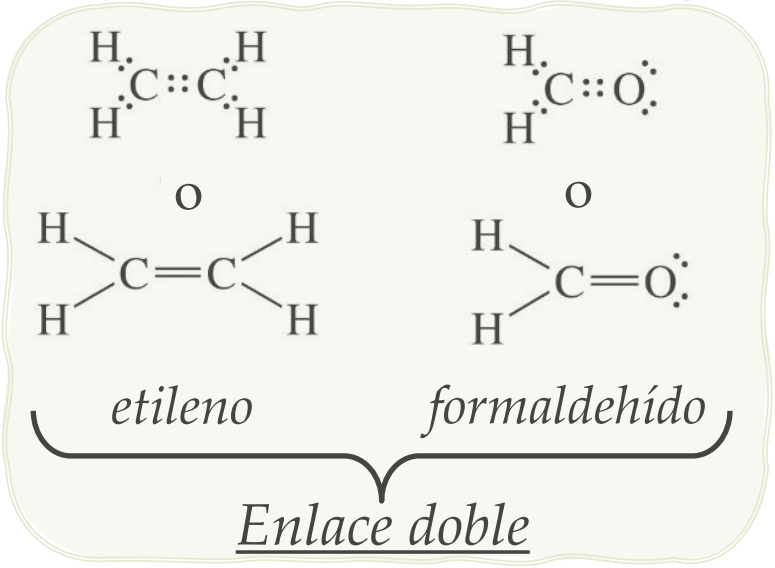
etanol

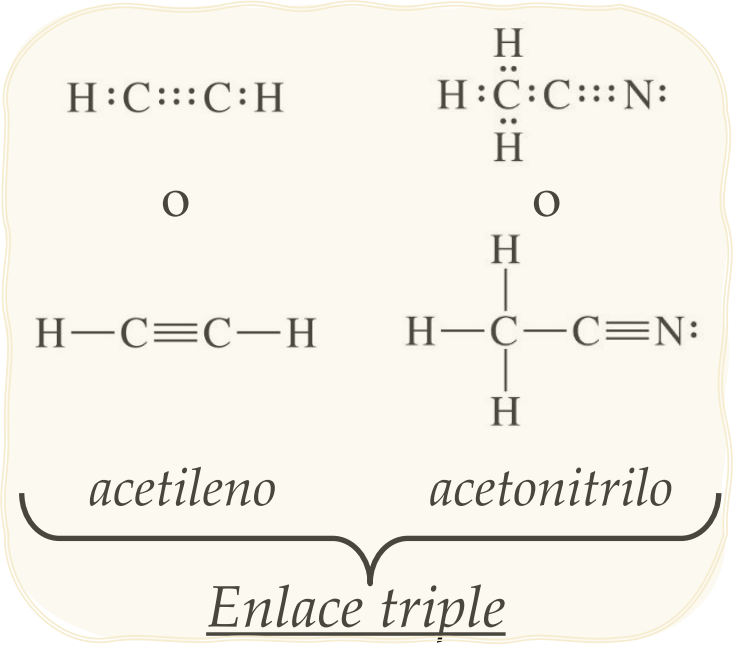


clorometano

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Enlace covalente. Múltiple*



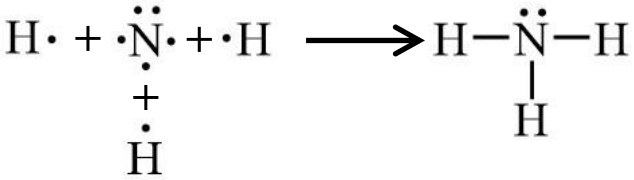


	carbono	nitrógeno	oxígeno	hidrógeno	halógenos
valencia:	4	3	2	1	1
pares solitarios:	0	1	2	0	3

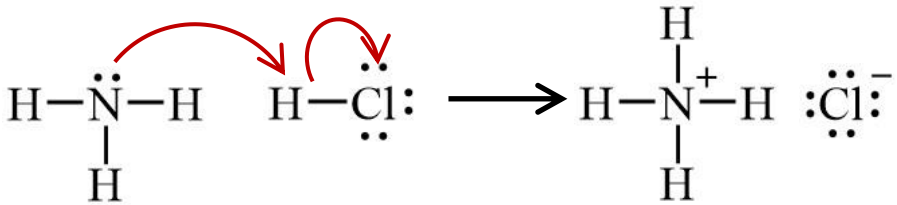
Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Enlace covalente coordinado (o dativo)*
    - Los dos e^- del enlace covalente son aportados por el mismo átomo.

NH_3



NH_4^+



Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - ***Dibujar el esqueleto molecular.***
    - Cuando solo existe un átomo de un elemento: seguro que es el central.
    - Elegir como átomo central el de menor energía de ionización.
    - El H y los halógenos casi siempre están unidos a un solo átomo. Ocupan posiciones terminales.
    - Disponer los átomos simétricamente alrededor del átomo central.

OF_2: F O F ~~O F F~~

SO_2: O S O ~~S O O~~

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:

  - ***Calcular el nº total de e^- de valencia*** sumando los de cada átomo. En iones poliatómicos añadir o restar el nº de e^- necesarios para dar la carga total del ion.

    $\mathbf{CO_3^{2-}}: 4 + 3 \times 6 + 2 = \mathbf{24}\ e^-$ $\quad \mathbf{NH_4^+}: 5 + 4 \times 1 - 1 = \mathbf{8}\ e^-$

  - ***Dibujar un enlace covalente sencillo*** entre el átomo central y cada uno de los átomos que lo rodean. Cada enlace resta dos e^- al nº total de e^- de valencia.

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:

  - ***Completar los octetos*** de los átomos enlazados al átomo central. Estos e^- serán normalmente pares solitarios.
  - ***El resto de e^- se colocan sobre el átomo central.***
  - ***Si el átomo central tiene menos de 8 e^-,*** formar enlaces multiples entre este átomo y los átomos terminales, utilizando los pares libres de estos últimos.

Teoría de Lewis

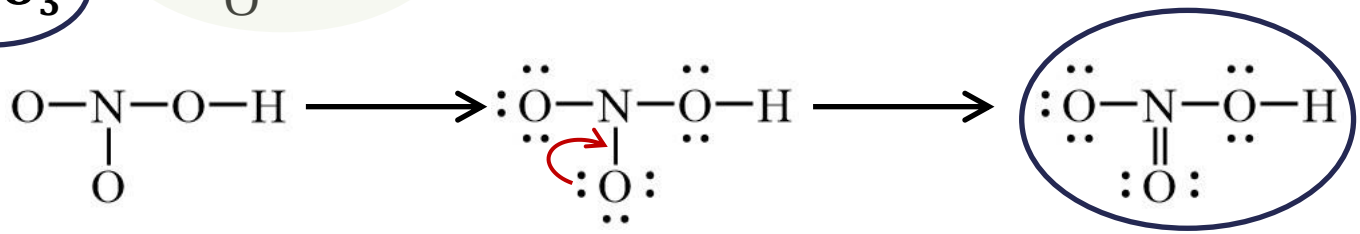
- ***Estructuras de Lewis***:
  - Ej.:

$\mathbf{HNO_3}$

O N O H

O

$$nº\ e^{-}\ valencia = 5 + 3 \times 6 + 1 = 24$$

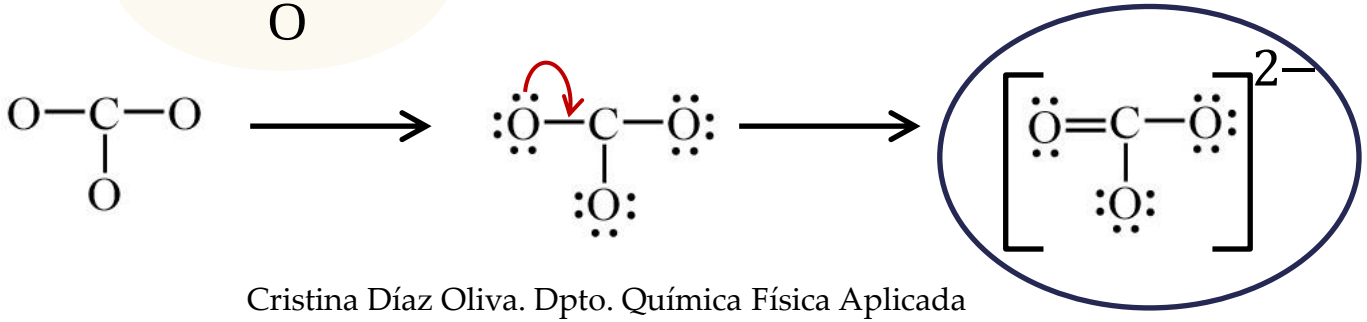


$\mathbf{CO_3^{2-}}$

O C O

O

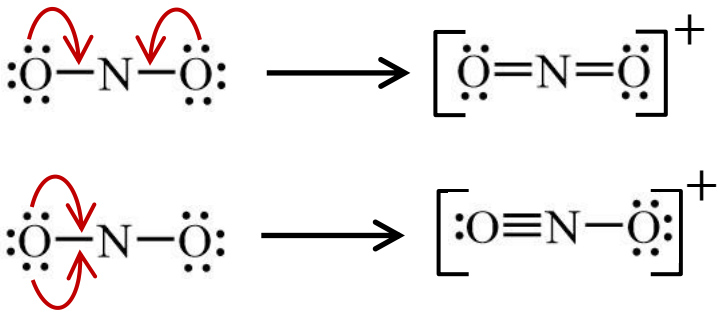
$$nº\ e^{-}\ valencia = 4 + 3 \times 6 + 2 = 24$$



Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Carga Formal*

$\mathbf{NO_2^+}$ $\quad n^{\underline{o}}\ e^-\ valencia = 5 + 2 \times 6 - 1 = 16$



¿Cuál es la más probable?

¿Cuál describe mejor los enlaces de la molécula?

Asignamos a cada átomo una *carga formal*

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Carga Formal*
    - *Diferencia entre el nº de e^- de valencia en el átomo libre y el nº de e^- asignados a ese átomo en la estructura de Lewis.*

Par solitario: pertenece al átomo sobre el que se encuentra.

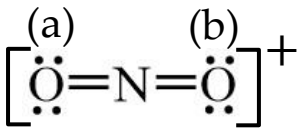
Par enlazante: pertenece por igual a los dos átomos enlazados.

$$carga\ formal = \underbrace{n^{\underline{o}}\ e^-\ valencia}_{(átomo\ libre)} - \underbrace{\left(n^{\underline{o}}\ e^-\ no\ enlazantes + \frac{n^{\underline{o}}\ e^-\ enlazantes}{2}\right)}_{(átomo\ en\ la\ estructura\ de\ Lewis)}$$

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Carga Formal*

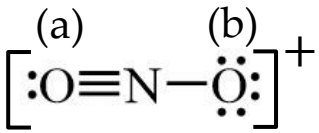
$$carga\ formal = n^{\underline{o}}\ e^{-}\ valencia\ - \left(n^{\underline{o}}\ e^{-}\ no\ enlazantes + \frac{n^{\underline{o}}\ e^{-}\ enlazantes}{2}\right)$$



$$CF\ (\mathrm{N}) = 5\ -\ \left(0 + {}^{8}/_{2}\right) =\ +1$$

$$CF\ \left(\mathrm{O}_{(a)}\right) = 6\ -\ \left(4\ +\ {}^{4}/_{2}\right) = 0$$

$$CF\ \left(\mathrm{O}_{(b)}\right) = 6\ -\ \left(4\ +\ {}^{4}/_{2}\right) = 0$$



$$CF\ (\mathrm{N}) = 5\ -\ \left(0\ +\ {}^{8}/_{2}\right) =\ +1$$

$$CF\ \left(\mathrm{O}_{(a)}\right) = 6\ -\ \left(2\ +\ {}^{6}/_{2}\right) = +1$$

$$CF\ \left(\mathrm{O}_{(b)}\right) = 6\ -\ \left(6\ +\ {}^{2}/_{2}\right) = -1$$

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Carga Formal*

¿ $\overset{0}{\ddot{\underset{..}{O}}}=\overset{+1}{N}=\overset{0}{\ddot{\underset{..}{O}}}]^{+}$ o $[:\overset{-1}{O}\equiv\overset{+1}{N}-\overset{-1}{\ddot{\underset{..}{O}}}:]^{+}$?

Reglas

- Si son necesarias:
  - *Debe haber el menor nº posible de CF.*
  - *CF negativas sobre los átomos más electronegativos y positivas sobre los menos electronegativos.*

$EN\ (\mathrm{O}) = 3.4$
$EN\ (\mathrm{N}) = 3.0$

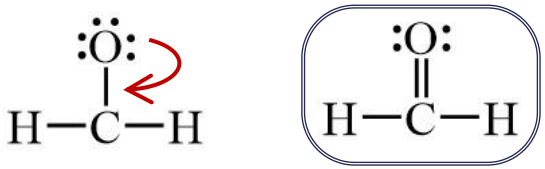
- Estructuras con CF de igual signo en átomos adyacentes: poco probables.
- $\sum CF = 0$ (moléculas neutras).
- $\sum CF =$ carga iónica (ion poliátomico).

$\ddot{\underset{..}{O}}=\overset{+}{N}=\ddot{\underset{..}{O}}$

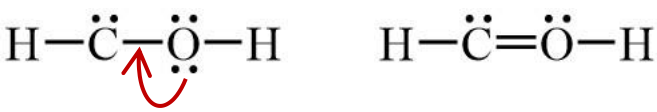
Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Carga Formal*
    - ¿Estructura correcta para el formaldehído (CH_2O)?

$$nº\ e^{-}\ valencia = 4 + 6 + 2 = 12$$



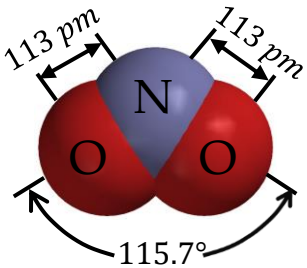
$$CF\ (\mathrm{O}) = 6 - \left(4 + {}^{4}/_{2}\right) = 0$$
$$CF\ (\mathrm{C}) = 4 - \left(0 + {}^{8}/_{2}\right) = 0$$
$$CF\ (\mathrm{H}) = 1 - \left(0 + {}^{2}/_{2}\right) = 0$$



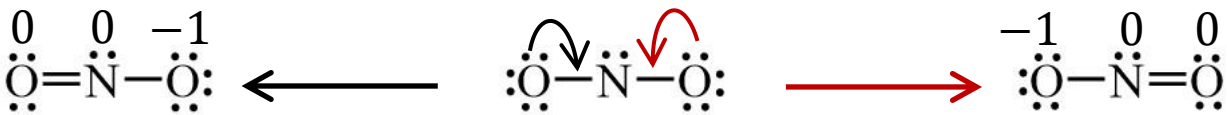
$$CF\ (\mathrm{O}) = 6 - \left(2 + {}^{6}/_{2}\right) = +1$$
$$CF\ (\mathrm{C}) = 4 - \left(2 + {}^{6}/_{2}\right) = -1$$
$$CF\ (\mathrm{H}) = 1 - \left(0 + {}^{2}/_{2}\right) = 0$$

Teoría de Lewis

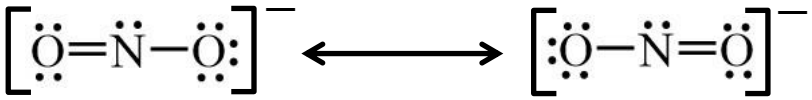
- ***Estructuras de Lewis***:
  - *Resonancia*



$\mathbf{NO_2^-}$ $\quad n^{\underline{o}}\ e^-\ valencia = 5 + 2\ \times 6 + 1 = 18$



- Es posible escribir dos estructuras igualmente aceptables, equivalentes: estructuras de resonancia (formas resonantes).



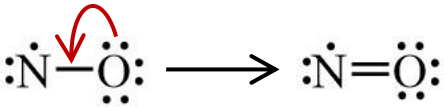
híbrido de resonancia

  - Carga deslocalizada: los e^- no se pueden asignar a un enlace.
  - Átomos en la misma posición/ e^- en posiciones diferentes.

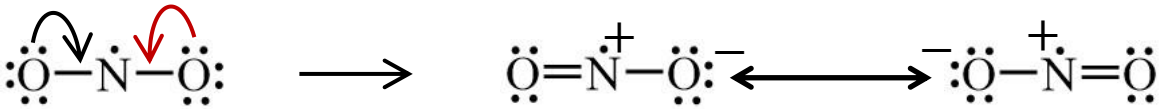
Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis*: *Excepciones a la regla del octeto***
  - ***Moléculas con un nº impar de e^-***
    - Estructura con e^- desapareados.

NO $\quad n^{\underline{o}}\ e^- \ valencia = 5 + 6 = 11$



NO_2 $\quad n^{\underline{o}}\ e^- \ valencia = 5 + 2 \times 6 = 17$ *N no adquiere el octeto*



    - Radicales libres: muy reactivos
      - Tendencia a formar enlaces adicionales para completar el octeto.

$$2\ NO_2 \longrightarrow N_2O_4$$

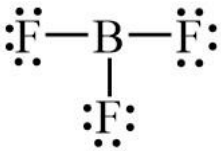
Teoría de Lewis

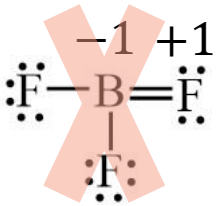
- ***Estructuras de Lewis*: *Excepciones a la regla del octeto***
  - ***Octetos incompletos***
    - Átomo central deficiente en e^- (Be, B, Al).

$$\mathbf{BeH_2} \quad n^{\underline{o}}\ e^-\ valencia = 2 + 2\ \times 1 = 4$$

H−Be−H

$$\mathbf{BF_3} \quad n^{\underline{o}}\ e^-\ valencia = 3 + 3\ \times 7 = 24$$

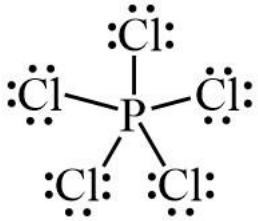




    - Gran reactividad.
    - Tendencia a formar enlace covalente coordinado.

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis*: *Excepciones a la regla del octeto***
  - ***Octeto expandido***
    - Moléculas con átomos del tercer periodo y siguientes, con participación de orbitales d en el enlace.



PCl_5

$n^{\underline{o}}\ e^{-}\ valencia: 5 + 5\ \times 7 = 40$

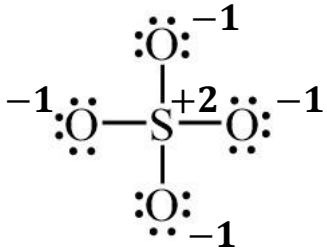
e^{-} en la capa externa: 10

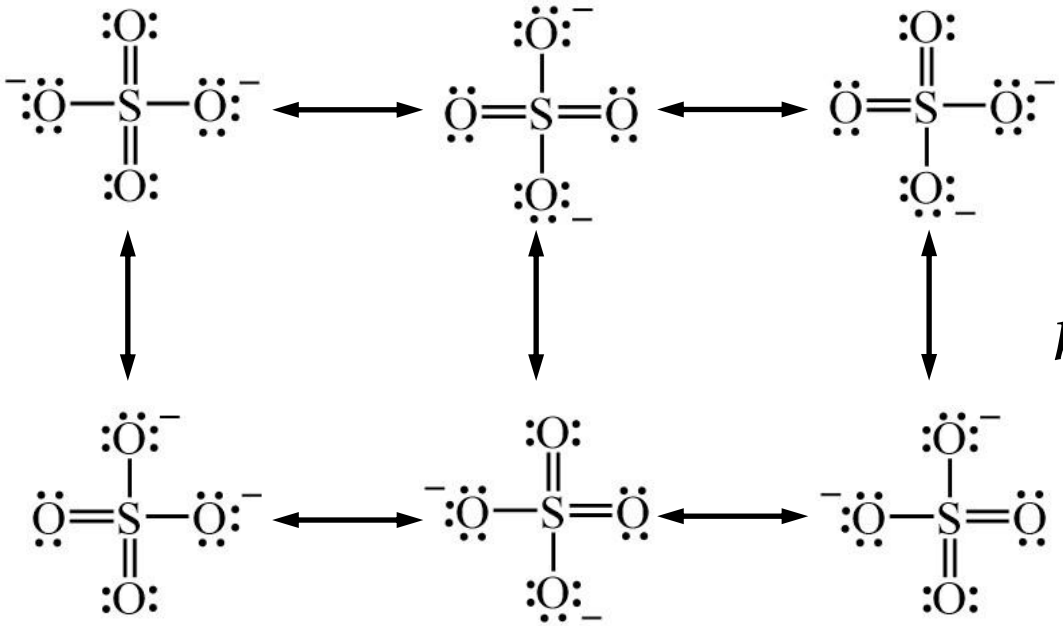
    - Expansión de la capa de valencia, cuando es:
      - Necesario: existen más electrones que los que se requieren para satisfacer su octeto.
      - Posible: el átomo tiene orbitales vacíos.

Teoría de Lewis

- ***Estructuras de Lewis*: *Excepciones a la regla del octeto***
  - ***Octeto expandido***

$\mathbf{SO_4^{2-}}$ $\quad n^{\underline{o}}\ e^{-}\ valencia = 6 + 4 \times 6 + 2 = 32$





híbrido de resonancia

Propiedades del enlace covalente

- ***Orden de Enlace***
  - *Número de pares de electrones compartidos entre dos átomos en un enlace covalente (modelo de Lewis).*
- ***Longitud de Enlace***
  - *Distancia entre los centros de los dos átomos unidos por un enlace covalente.*

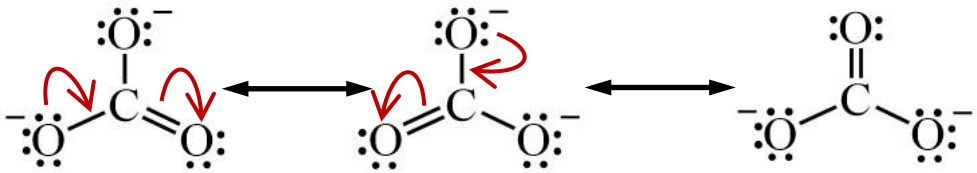
Enlace	Orden de Enlace
Sencillo	1
Doble	2
Triple	3

$\uparrow$ *Orden de enlace* $\Longrightarrow \downarrow$ *Longitud de enlace*

	$N-N$	$N=N$	$N\equiv N$
Distancia (pm)	145	123	109.8

Propiedades del enlace covalente

- ***Orden de Enlace***
  - *Número de pares de electrones compartidos entre dos átomos en un enlace covalente (modelo de Lewis).*
- ***Longitud de Enlace***
  - *Distancia entre los centros de los dos átomos unidos por un enlace covalente.*
    - Moléculas con resonancia: Orden de enlace fraccionario.



$$O.E = \frac{1}{3}(1+1+2) = 1\frac{1}{3}$$

Longitud de enlace: ***129 pm***

Intermedia entre enlace doble y sencillo

$$\begin{cases} \mathrm{C-O}: 143\ pm \\ \mathrm{C=O}: 120\ pm \end{cases}$$

Propiedades del enlace covalente

- ***Energía de Enlace***
  - *Energía necesaria para separar los átomos unidos por un enlace covalente.*

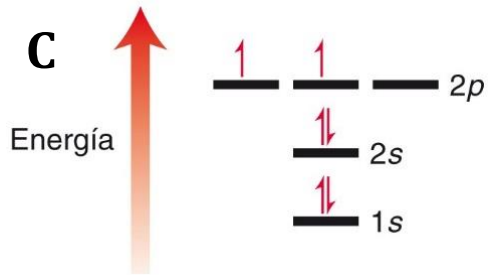
Mayor Energía de enlace ⟹ Mayor fuerza del enlace

Enlace	E_{enlace} (kJ/mol)	L_{enlace} (pm)	Enlace	E_{enlace} (kJ/mol)	L_{enlace} (pm)	Enlace	E_{enlace} (kJ/mol)	L_{enlace} (pm)
H – H	436	74.14	N – N	163	145	C – N	305	147
H – C	414	110	N = N	418	123	C = N	615	128
H – N	389	100	N ≡ N	946	109.8	C ≡ N	891	116
H – O	464	97	N – O	222	136	C – Cl	339	178
H – S	368	132	N = O	590	120	O – O	142	145
H – F	565	91.7	C – C	347	154	O = O	498	121
H – Cl	431	127.4	C = C	611	134	F – F	159	143
H – Br	364	141.4	C ≡ C	837	120	Cl – Cl	243	199
H – I	297	160.9	C – O	360	143	Br – Br	193	228
			C = O	736	120	I – I	151	266

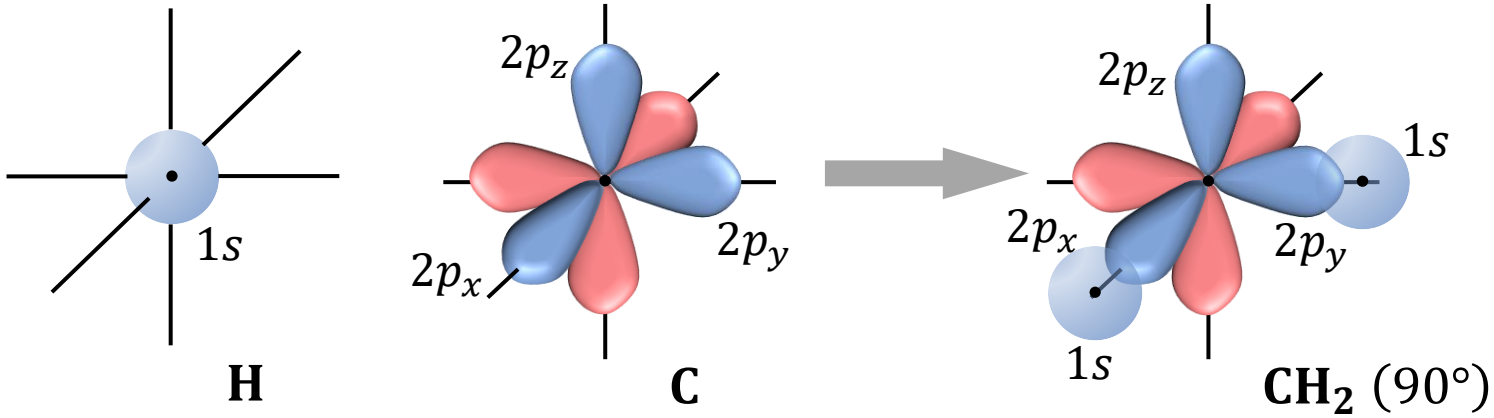
Estructura de las moléculas orgánicas
Teoría del Enlace de Valencia

Teoría del enlace de valencia

- ***Molécula de CH_4***
  - Geometría tetraédrica (ángulos de 109.5°).
  - 4 enlaces $C-H$ equivalentes.

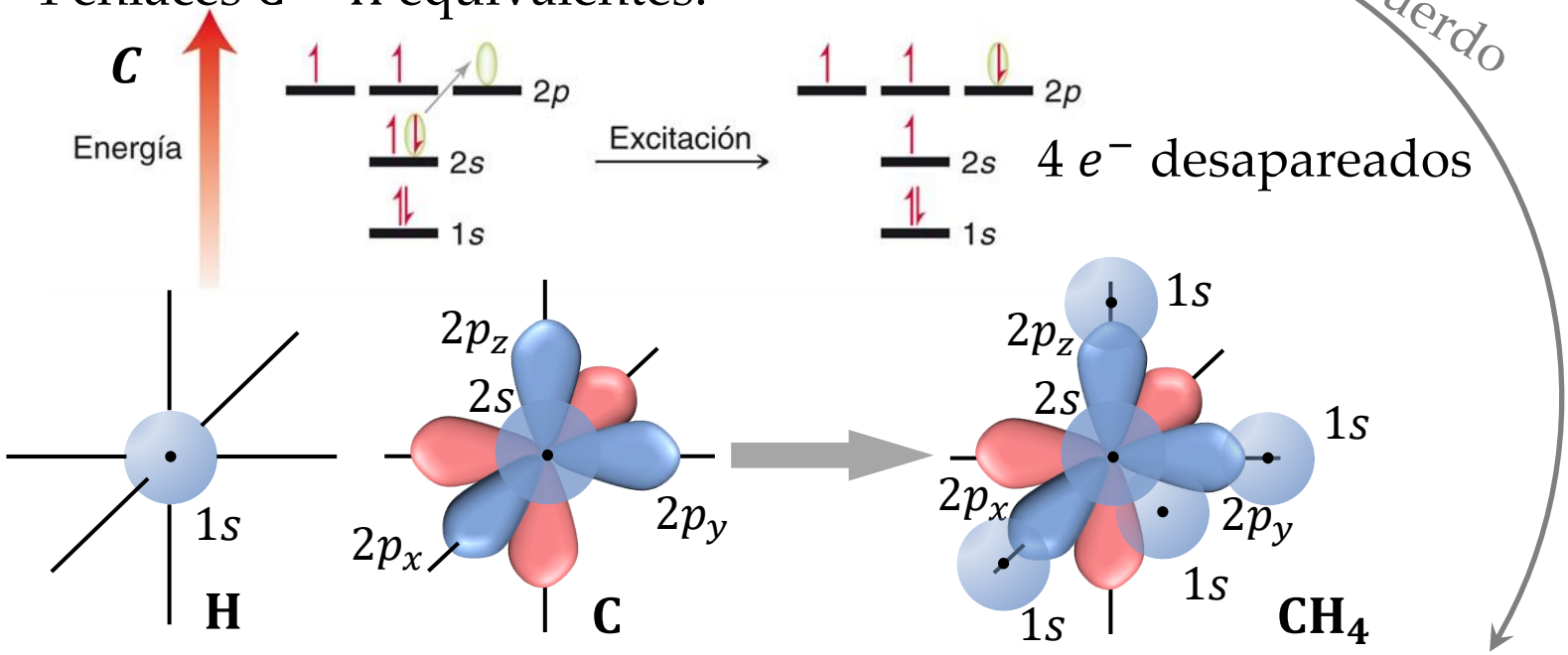


Sólo dos e^- desapareados



Teoría del enlace de valencia

- ***Molécula de CH_4***
  - Geometría tetraédrica (ángulos de 109.5°).
  - 4 enlaces $C-H$ equivalentes.



3 enlaces por solapamiento $s-p$: $\measuredangle = 90°$
1 enlace por solapamiento $s-s$: adireccional

Teoría del enlace de valencia

- *Hibridación de orbitales atómicos*
- Los átomos *enlazados* no tienen el mismo tipo de orbitales que los átomos aislados.
- La combinación lineal de las funciones de onda de los OA (***hibridación***) permite obtener un nuevo conjunto de orbitales idénticos (***orbitales híbridos***).
  - Solo se combinan de forma eficiente orbitales con energías similares.
- Los enlaces covalentes se forman por combinación de:
  - Orbitales híbridos con OA.
  - Orbitales híbridos con orbitales híbridos.

Teoría del enlace de valencia

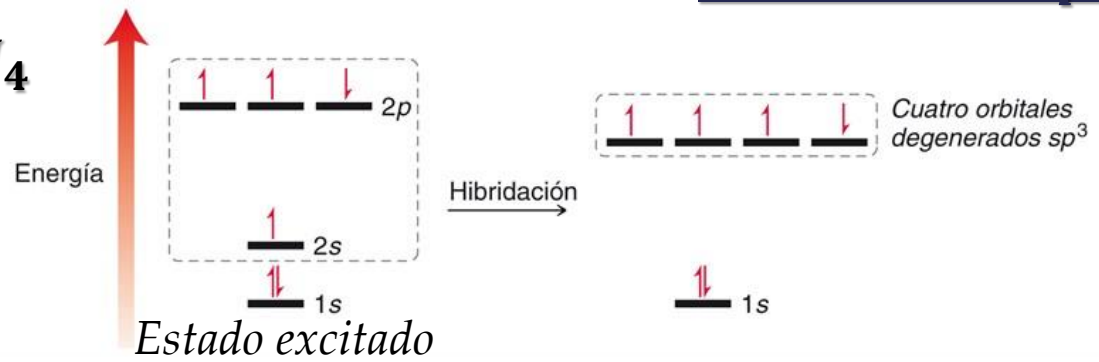
- *Hibridación de orbitales atómicos*

- Los orbitales híbridos:
  - NO existen en los átomos aislados. Se forman solo en los átomos enlazados covalentemente.
  - Su n° es igual al n° total de OA que se combinan.
  - Son equivalente en forma y energía.
  - Su Energía y orientación está condicionada por el tipo y número de OA hibridados.
  - Son OA pero con orientación espacial y forma distintas de los utilizados para su formación.

Teoría del enlace de valencia

- *Hibridación de orbitales atómicos*
- ***Molécula de CH_4***

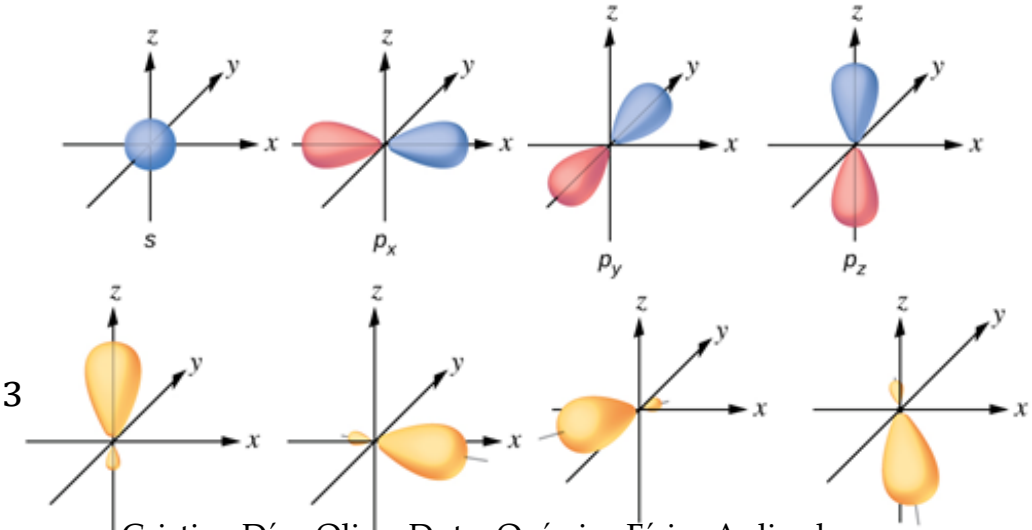
Hibridación sp^3



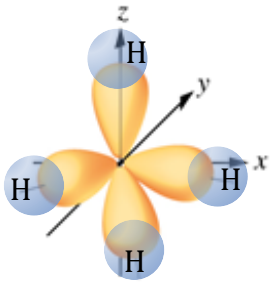
OA: 1 s + 3 p

CLOA

4 orb. híbridos sp^3



tetraédrica



(1)

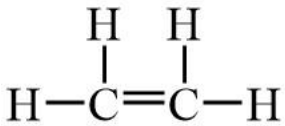
Teoría del enlace de valencia

- *Hibridación de orbitales atómicos*

  Enlaces múltiples

  - Se producen dos tipos diferentes de solapamiento de orbitales:
    - Frontal ⟹ enlace σ.
    - Lateral ⟹ enlace π.

  Enlace doble: Molécula de etileno (C_2H_4)

  - Teoría de Lewis: 
  - Geometría trigonal plana (ángulos de 120°).

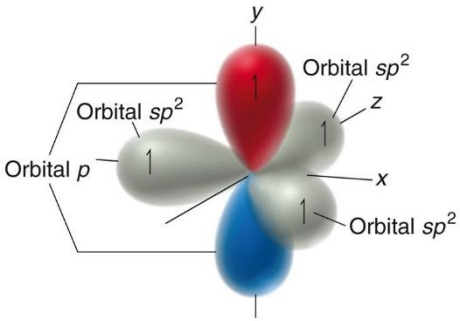
⇩

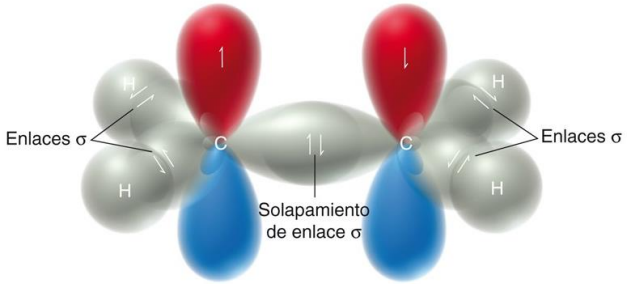
Hibridación sp^2

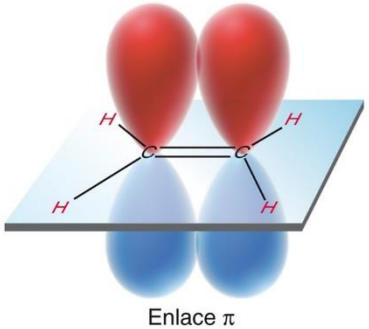
Teoría del enlace de valencia

- *Hibridación de orbitales atómicos* **Hibridación sp^2**

Enlace doble: Molécula de etileno (C_2H_4)







$$E_{enlace\ \sigma+\pi} > E_{enlace\ \sigma}$$

611 $\quad$ 347 kJ/mol

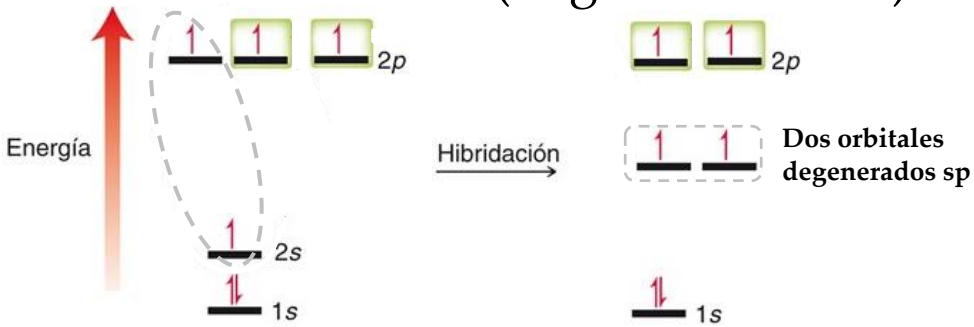
Molécula plana y rígida ⇒ ***Isomería geométrica***

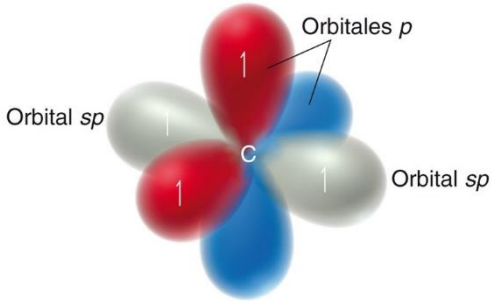
Teoría del enlace de valencia

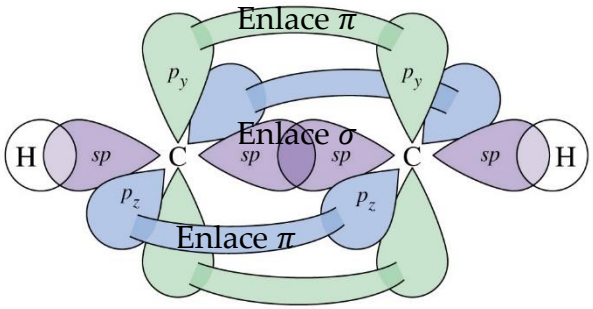
- *Hibridación de orbitales atómicos* ***Hibridación sp***

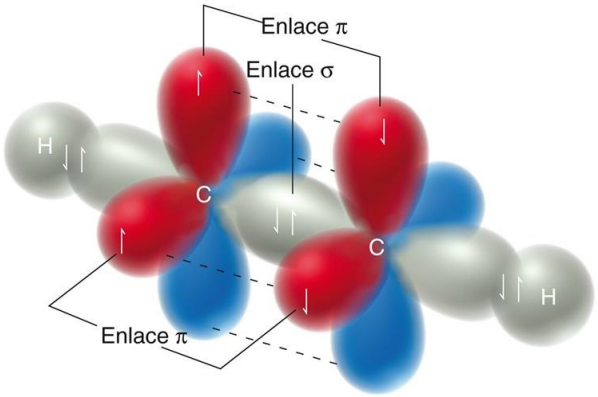
  Enlace triple: Molécula de acetileno (C_2H_2)

  - Teoría de Lewis: H—C≡C—H
  - Geometría lineal (ángulos de 180°).







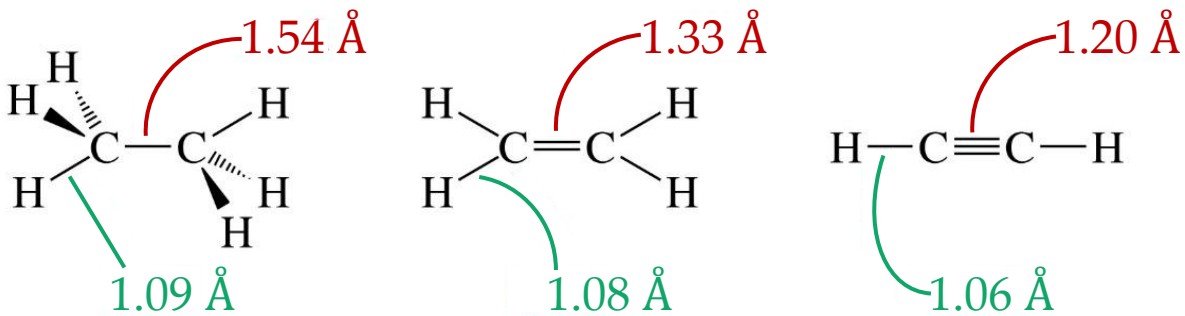


Teoría del enlace de valencia

- *Hibridación de orbitales atómicos*
  - Fortaleza del enlace C–C:

$$\text{triple} > \text{doble} > \text{sencillo}$$
$$E_{\sigma+2\pi} > E_{\sigma+\pi} > E_{\sigma}$$
$$837 \quad 611 \quad 347\ kJ/mol$$

  - Longitud del enlace: sencillo > doble > triple



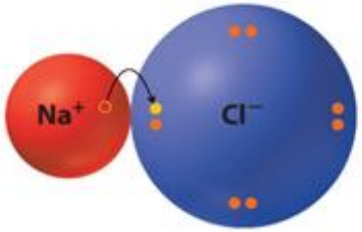
Efectos electrónicos (Inductivo y Mesómero)

Polaridad del enlace

- ***Enlace covalente polar***:

Enlace Iónico

(2)



Transferencia completa de e^- de un elemento a otro.

Enlace Covalente no polar

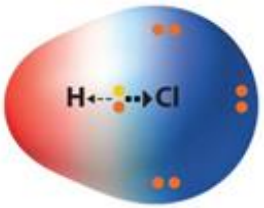
(2)

e^- igualmente compartidos entre ambos átomos: los electrones pasan el mismo tiempo alrededor de cada átomo.

Polaridad del enlace

- ***Enlace covalente polar***:

(2)

$\delta +$ 

$\delta -$

carga parcial positiva carga parcial negativa

(dipolo)

Átomos distintos. Los e^- no se comparten por igual. El átomo con mayor afinidad electrónica atrae más a los e^-. Orientación preferente de la nube electrónica hacia este átomo.

- Enlace covalente con carácter iónico parcial.
- Polaridad del enlace determinada por las electronegatividades relativas de los átomos unidos.

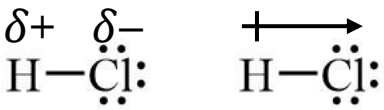
Polaridad del enlace

- *Electronegatividad (EN)*
  - *"Capacidad de un átomo para atraer los electrones compartidos en un enlace químico"*.
  - Relacionada con su energía de ionización (I) y su afinidad electrónica (AE).
    - Elementos con I y AE bajas: actúan como donantes de e^-. *Poseen baja EN*.
    - Elementos con I y AE altas: actúan como aceptores de e^-. *Poseen alta EN*.

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

Polaridad del enlace

- ***Enlace covalente polar***:
  - Momento dipolar (δ)
    - Medida cuantitativa de la magnitud del desplazamiento de carga en un enlace covalente polar.



    - Magnitud vectorial: flecha cruzada paralela al enlace, desde $\delta +$ a $\delta -$
    - Es el producto de la carga parcial sobre los átomos por la distancia entre ellos.

$$\mu\,(D) = \delta(C) \times d(m) \quad (1\,D = 3.3656 \times 10^{-30}\,C \cdot m)$$

debye

Polaridad del enlace

- ***Momento dipolar molecular***
  - Vector suma de los momentos dipolares de enlaces individuales en la molécula.

$$\text{Enlaces covalentes}\begin{cases}\text{apolares} \Longrightarrow \text{molécula apolar } (\mu_{neto} = 0).\\ \text{polares} \Longrightarrow \begin{cases}\text{moléculas diatómicas polares } (\mu_{neto} \neq 0).\\ \text{moléculas poliatómicas} \begin{cases}\text{apolares } (\mu_{neto} = 0).\\ \text{polares } (\mu_{neto} \neq 0).\end{cases}\end{cases}\end{cases}$$

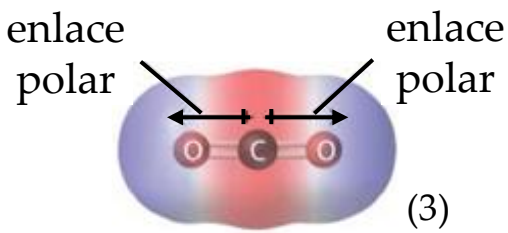
  - La polaridad
    - depende de la geometría molecular.
    - determina propiedades como p.f, p.e, solubilidad.

Polaridad del enlace

- ***Momento dipolar molecular***

CO_2

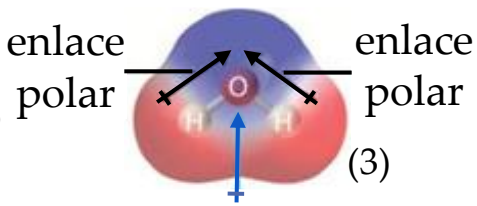
(lineal)



Molécula apolar ($\mu_{neto} = 0$)

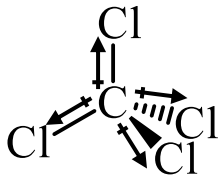
H_2O

(angular)

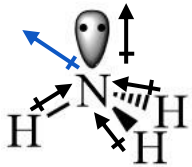


molécula polar ($\mu_{neto} \neq 0$)

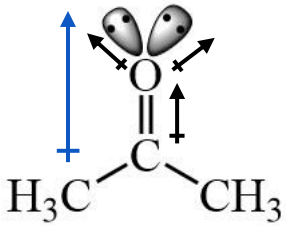
- En geometrías altamente simétricas (tetraédrica, plana cuadrada, bipiramidal trigonal, octaédrica) $\mu_{neto} = 0$: los μ_{enlace} se cancelan.



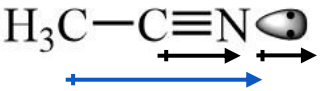
$\mu = 0\ D$



$\mu = 1.47\ D$



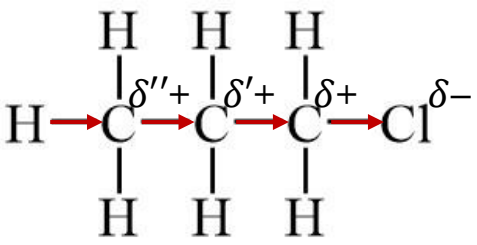
$\mu = 2.90\ D$



$\mu = 3.90\ D$

Efecto Inductivo

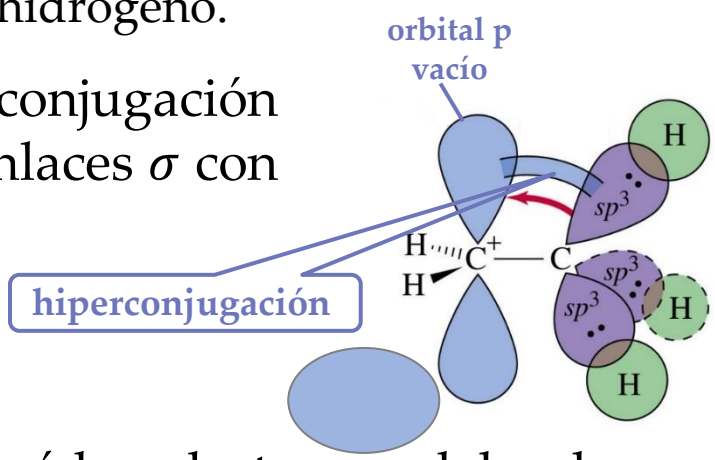
- *En el enlace covalente polar:*
  - Los electrones no se comparten por igual entre ambos átomos. Más próximos al átomo más electronegativo.
  - Aparición del <u>efecto inductivo</u>: desplazamiento electrónico a través de los enlaces σ de la molécula.



- <u>Disminuye progresivamente a lo largo de la cadena, a partir del átomo que lo induce.</u>
  - No perceptible a distancia de más de 3 C.
- Desplazamiento de los electrones sin que estos dejen de pertenecer al mismo octeto (no se rompe el enlace σ).
- No afecta a los orbitales π.

Efecto Inductivo

- **Efecto +I**:
  - Sustituyentes que ceden electrones con más intensidad que el hidrógeno.
    - Son menos electronegativos que el hidrógeno.
  - Sustituyentes que producen hiperconjugación (solapamiento de los orbitales de enlaces σ con un orbital p vacío).
    - Radicales alquilo.



- **Efecto −I**:
  - Sustituyentes que atraen hacia sí los electrones del enlace σ con más intensidad que el hidrógeno.
    - Son más electronegativos que el hidrógeno.

Efecto Inductivo

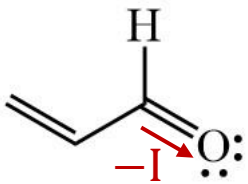
Efectos inductivos de diferentes grupos (relativos al hidrógeno)

+I	−I		
$-O^-$	$-NH_3^+$	$-SR$	$-F$
$-COO^-$	$-NR_3^+$	$-SR_2^+$	$-Cl$
$-CR_3$	$-NO_2$	$-COOH$	$-Br$
$-CHR_2$, $-CH_2R$	$-OR$	$-COOR$	$-I$
$-CH_3$	$-OAr$	$-COR$	$-SO_2R$
$-D$*	$-SH$	$-CN$	$-SO_2Ar$

* deuterio

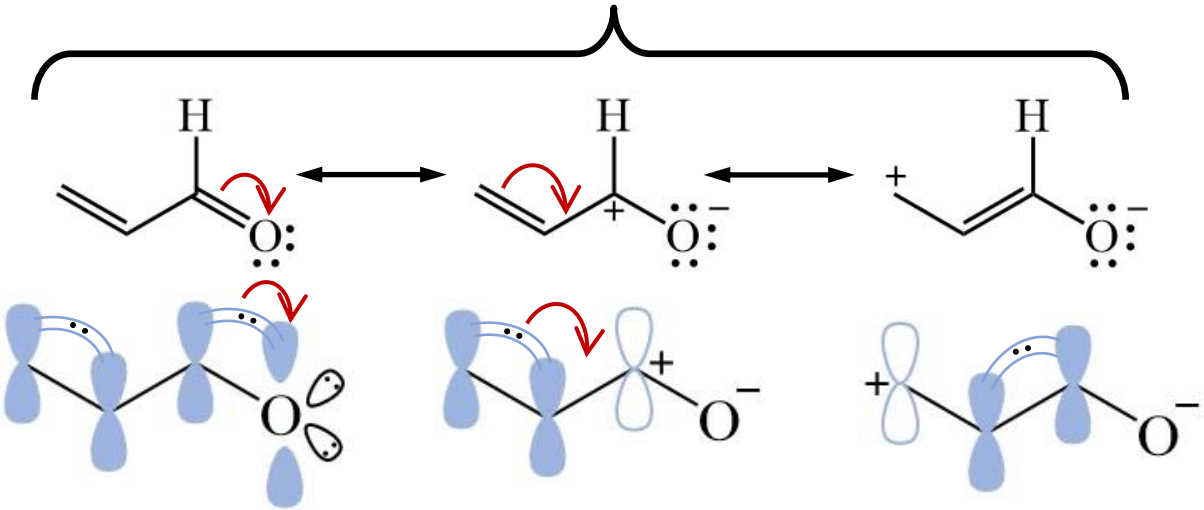
Efecto Mesómero

- *Enlace químico deslocalizado: Estructuras en resonancia.*

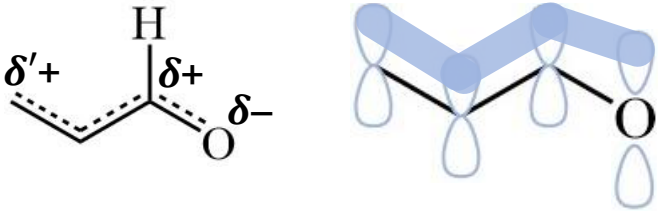


acroleína

formas canónicas (o resonantes)



Híbrido de resonancia



Efecto Mesómero

- *Enlace químico deslocalizado: Estructuras en resonancia.*

<u>*Reglas para dibujar formas resonantes*</u>:

- Todas las formas resonantes deben ser estructuras de Lewis válidas.
- Sólo se mueven los electrones π y los pares de electrones no enlazantes.
- No puede alterarse la conectividad de los enlaces σ (estos enlaces no pueden romperse).

Efecto Mesómero

- *Enlace químico deslocalizado: Estructuras en resonancia.*

  Importancia de las formas resonantes:

  - No todas tienen la misma importancia. Algunas tienen mayor participación en la descripción del híbrido de resonancia.

  Criterios para determinar las formas resonantes con mayor contribución:

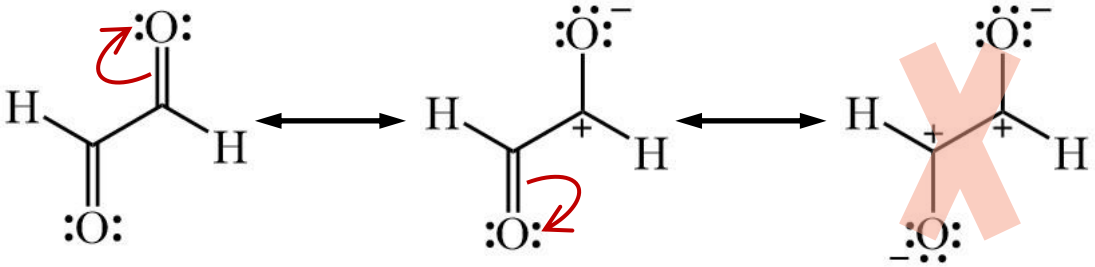
  1. Aquellas que no presentan separación de cargas (las que poseen mayor nº de enlaces covalentes, mayor nº de átomos con el octeto completo).
  2. Las que sitúan las cargas negativas sobre los átomos más electronegativos.
  3. Aquellas en las que la separación de cargas de distinto signo sea mínima y la separación de cargas del mismo signo, máxima.

Efecto Mesómero

- *Enlace químico deslocalizado: Estructuras en resonancia.*

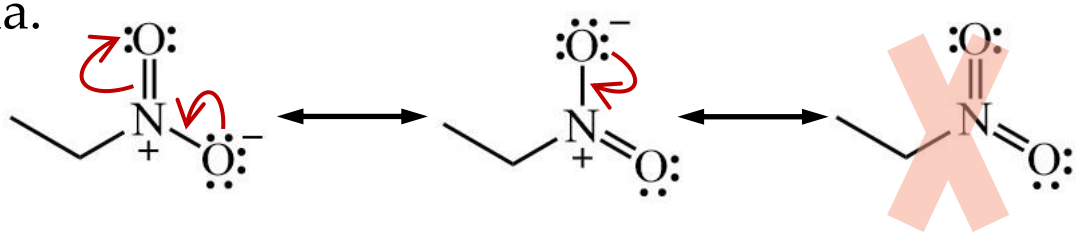
  Importancia de las formas resonantes:

  - Las que presentan separación acumulada de cargas no tienen participación en el híbrido de resonancia.



glioxal

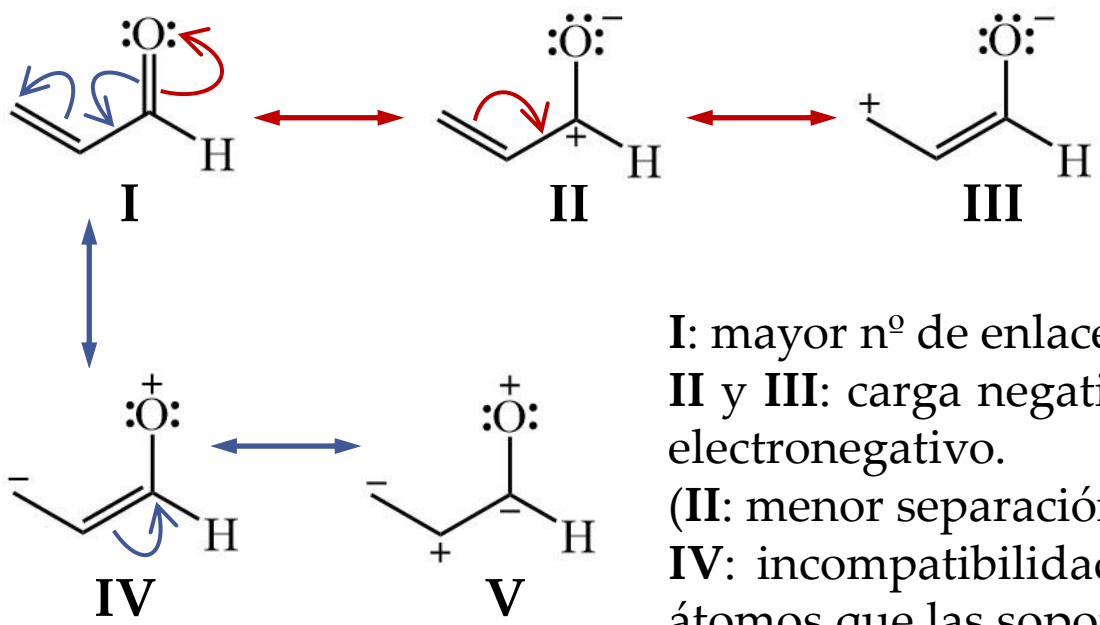
  - Los elementos del 2º periodo no pueden tener más de 8 electrones de valencia.



Efecto Mesómero

- *Enlace químico deslocalizado: Estructuras en resonancia.*

  Importancia de las formas resonantes:



I > II > III >> IV >>> V

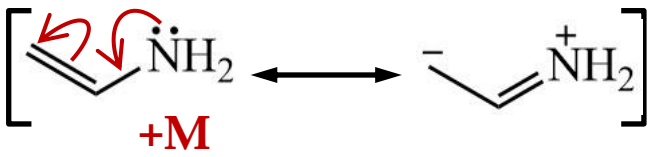
I: mayor nº de enlaces covalentes.
II y **III**: carga negativa sobre el átomos más electronegativo.
(**II**: menor separación de cargas).
IV: incompatibilidad entre las cargas y los átomos que las soportan.
V: acumulación de cargas.

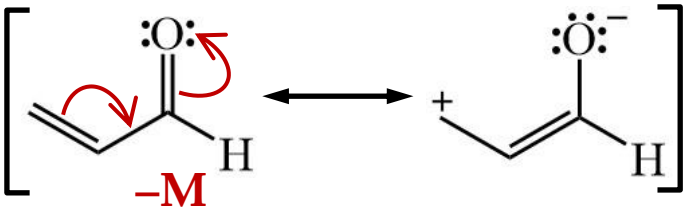
Efecto Mesómero

- Efecto mesómero (M) o conjugativo (K):
  - Deslocalización electrónica debida a la movilidad de los electrones π y no enlazantes.

Aparece en sistemas que poseen enlaces múltiples conjugados y polares

- **Efecto +M (+K)**:
  - Sustituyentes que ceden electrones a la cadena a la que están unidos.
- **Efecto –M (–K):**
  - Sustituyentes que retiran electrones de la cadena.

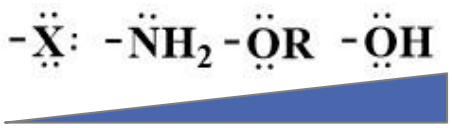




Efecto Mesómero

Efectos mesómeros de diferentes grupos funcionales

+K			−K	
$-O^-$	$-OH$	$-Br$	$-CHO$	$-CONR_2$
$-S^-$	$-OR$	$-I$	$-COR$	$-CN$
$-NH_2$	$-OCOR$	$-Cl$	$-COOH$	$-NO_2$
$-NHR$	$-SH$	$-F$	$-COOR$	$-SH$
$-NR_2$	$-SR$	$-Ar$	$-CONH_2$	$-SO_2R$
$-NHCOR$			$-CONHR$	$-Ar$



+M creciente

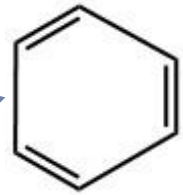
–M creciente

El efecto mesómero se transmite, sin debilitarse, a lo largo de toda la conjugación

Benceno y Aromaticidad

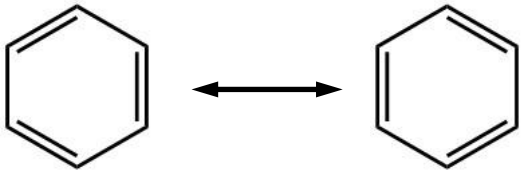
Benceno y Aromaticidad

- ***Molécula de benceno (C_6H_6)***
  - Plana (ángulos de 120°).
  - 6 enlaces C–C idénticos en longitud (1.397 Å) y energía.
  - Todos los H son equivalentes.
  - Estructura inicial propuesta: 3 enlaces dobles y 3 sencillos alternados (Kekulé).



No explica la evidencia experimental

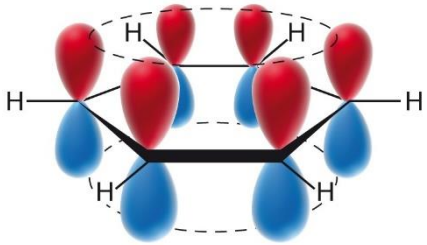
  - Híbrido de resonancia entre dos formas de Kekulé:



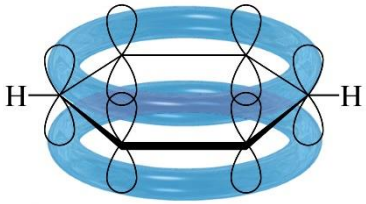
Se puede representar como:

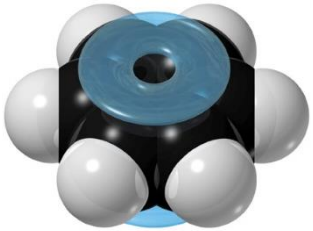
Benceno y Aromaticidad

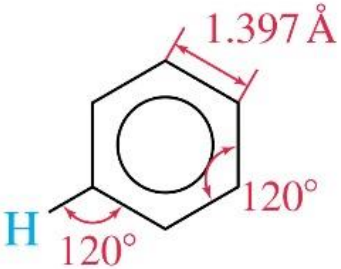
- ***Molécula de benceno (C_6H_6)***
  - Dobles enlaces deslocalizados.
  - 6 átomos de C con hibridación sp^2.
  - 6 orbitales p perpendiculares al plano.



    - Solapan lateralmente formando una nube π encima y debajo del esqueleto σ.





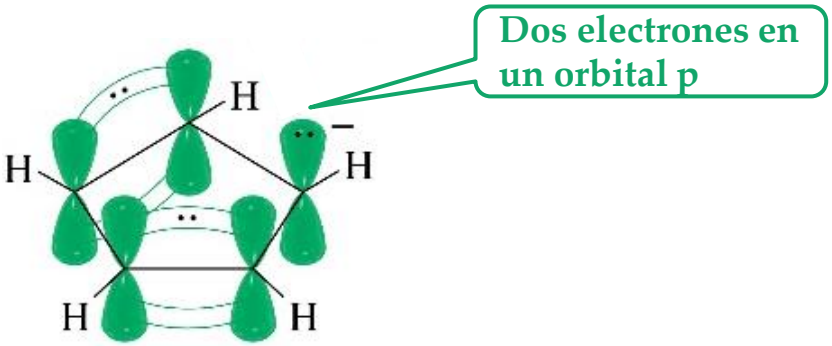


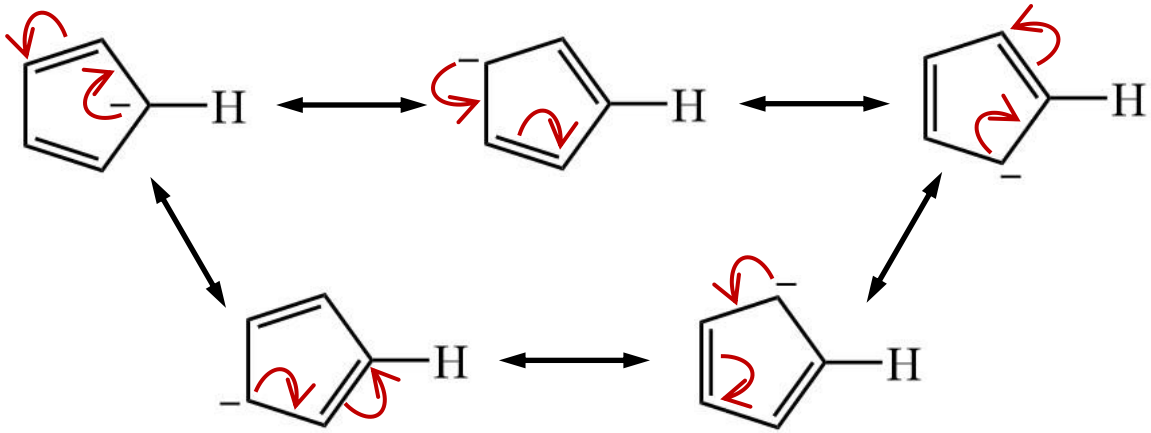
    - Estructura cíclica y plana.
    - Longitud enlace C–C: Intermedia entre doble y sencillo.
    - Ángulos de 120°.

La deslocalización electrónica proporciona gran estabilidad: AROMATICIDAD

Benceno y Aromaticidad

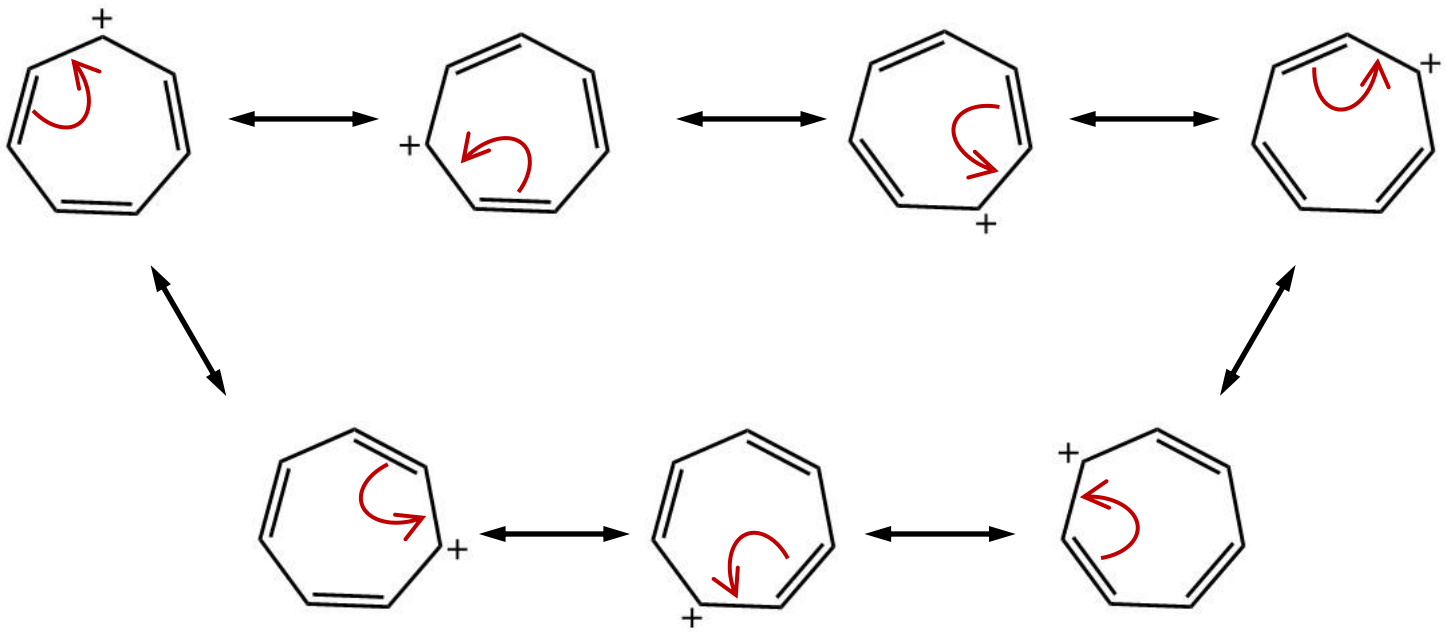
- ***Anión ciclopentadienilo***





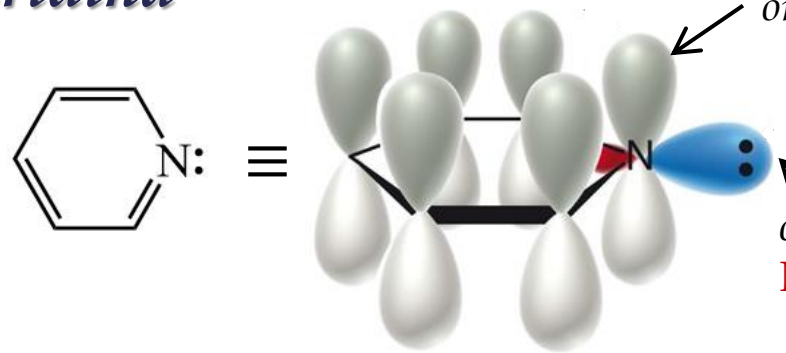
Benceno y Aromaticidad

- ***Catión tropilio (cicloheptatrienilo)***



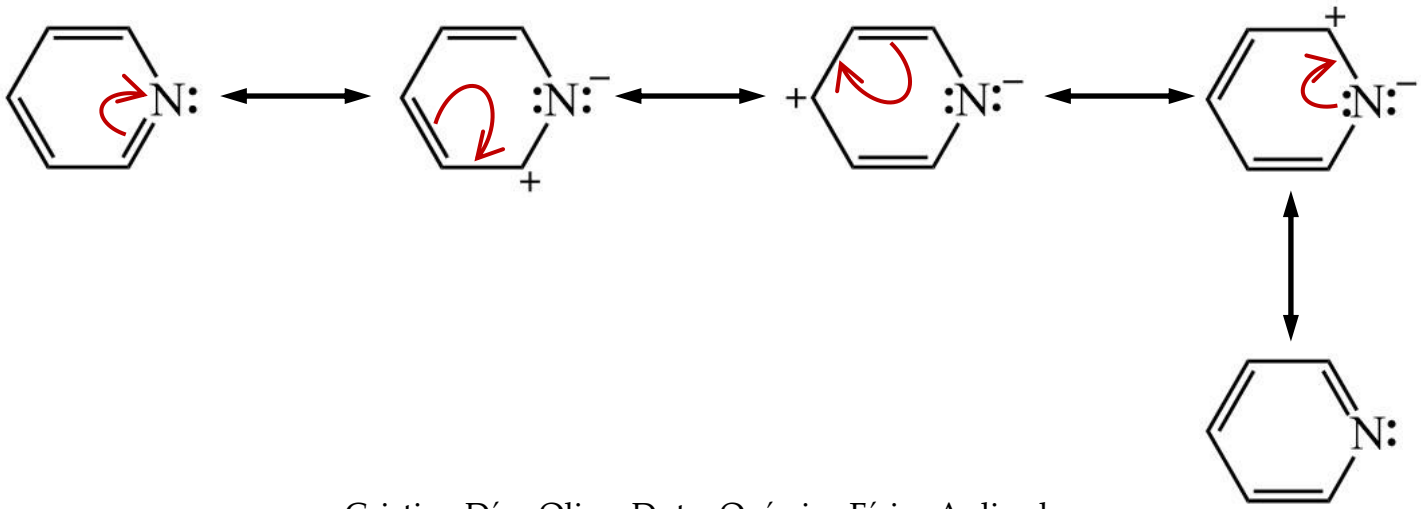
Benceno y Aromaticidad

- ***Piridina***



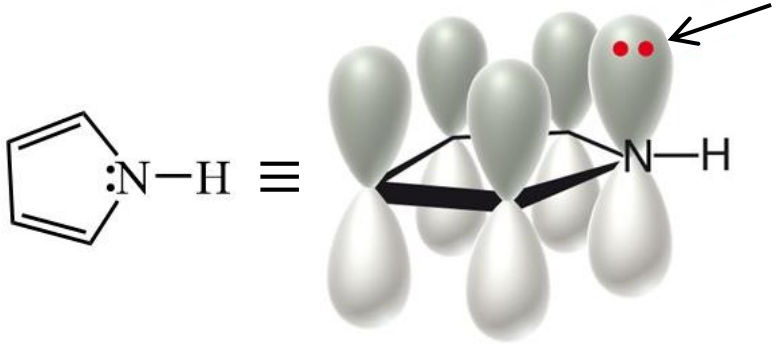
orbital p (un electrón).

orbital sp^2 (en el plano de la molécula).
NO participa en la deslocalización.

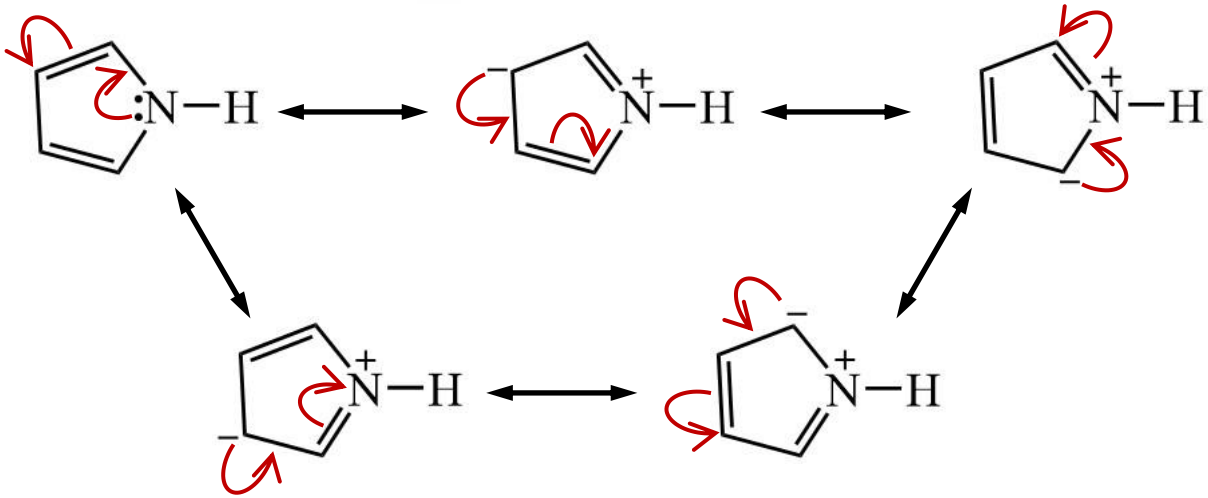


Benceno y Aromaticidad

- ***Pirrol***



orbital p (par de electrones no enlazantes).
SÍ participan en la deslocalización.



Acidez y Basicidad
Electrofilia y Nucleofilia

Acidez y Basicidad

- ***TEORÍA DE BRONSTED***

  - ***ÁCIDO***: Especie capaz de ceder protones.

$$\underset{\text{ácido}_1}{HA(aq)} + \underset{\text{base}_2}{H_2O(l)} \rightleftarrows \underset{\text{base}_1\ \text{conjugada}}{A^-(aq)} + \underset{\text{ácido}_2\ \text{conjugado}}{H_3O^+(aq)}$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

  - ***BASE***: Especie capaz de aceptar protones.

$$\underset{\text{base}_1}{B(aq)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O(l)} \rightleftarrows \underset{\text{ácido}_1\ \text{conjugado}}{BH^+(aq)} + \underset{\text{base}_2\ \text{conjugada}}{OH^-(aq)}$$

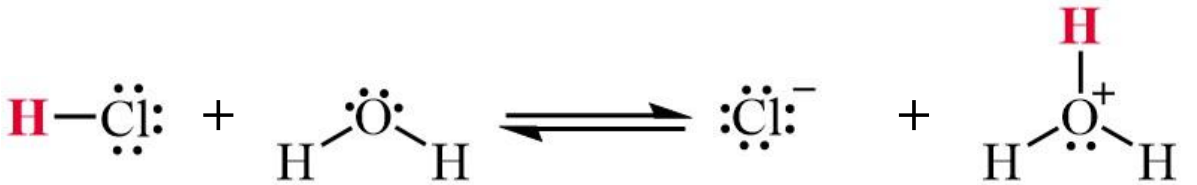
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

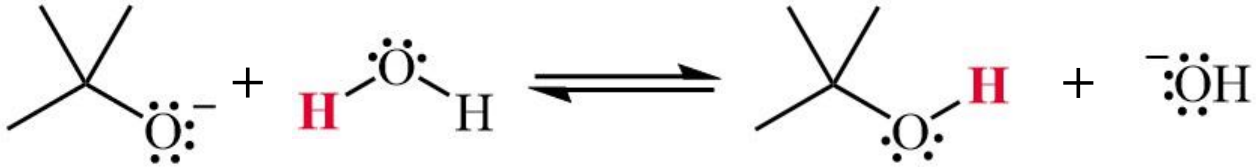
↑ *K* y ↓ *pK*: ↑ fuerza

Acidez y Basicidad

- ***TEORÍA DE BRONSTED***



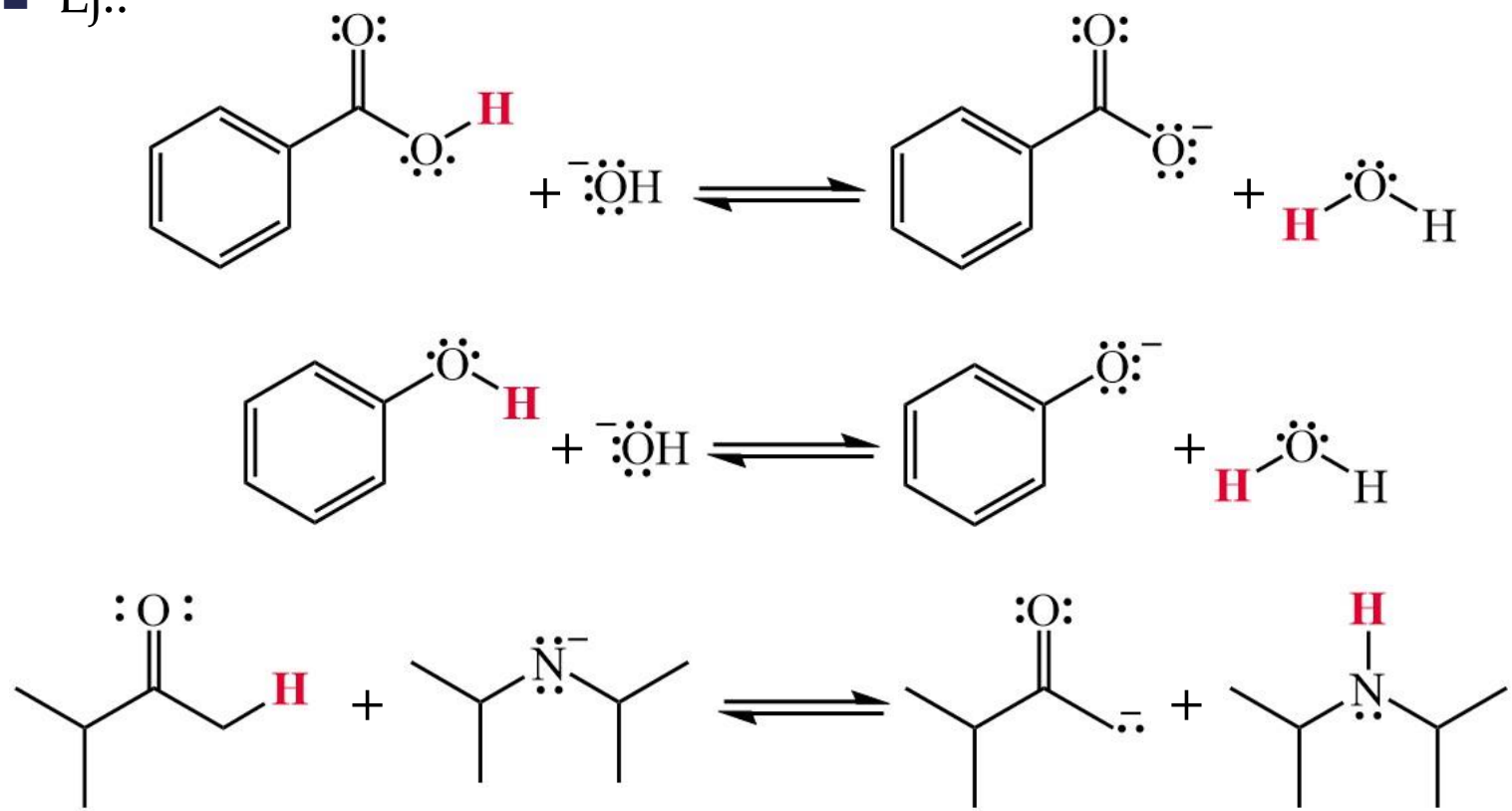
Ácido **Base** **Base conjugada** **Ácido conjugado**



Base **Ácido** **Ácido conjugado** **Base conjugada**

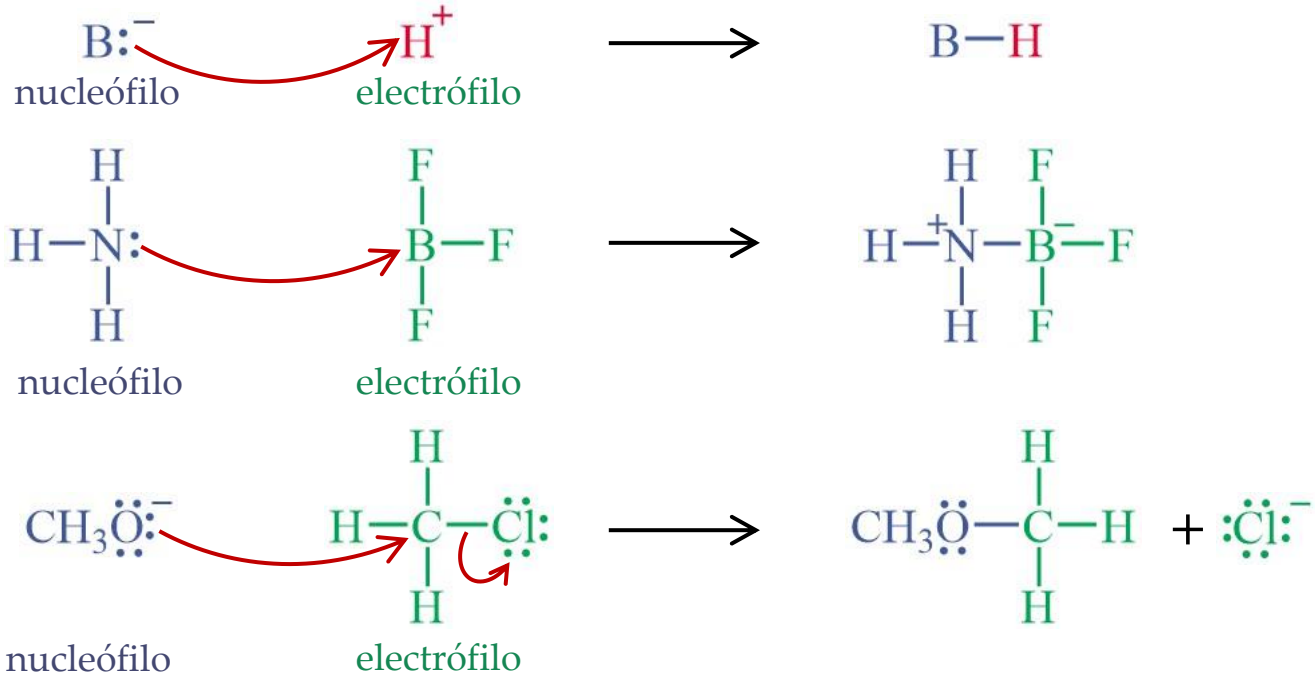
Acidez y Basicidad

- ***TEORÍA DE BRONSTED***
  - Ej.:



Acidez y Basicidad

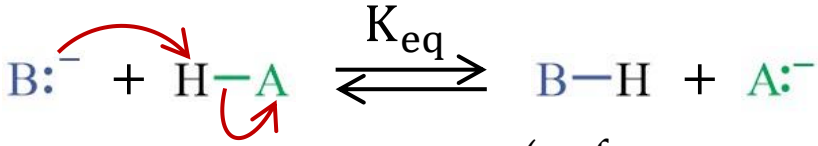
- ***TEORÍA DE LEWIS***
  - ÁCIDO: Especie que puede aceptar electrones ⇒ **ELECTRÓFILO**.
  - BASE: Especie que puede ceder electrones ⇒ **NUCLEÓFILO**.



Acidez–Basicidad/Electrofilia–Nucleofilia

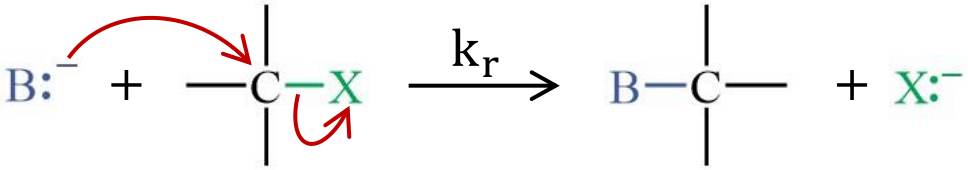
- Propiedades diferentes
  - Acidez/Basicidad: Concepto termodinámico.
  - Electrofilia/Nucleofilia: Concepto cinético.
- <u>Basicidad</u>: Se define por la constante de equilibrio para abstraer un protón.
- <u>Nucleofilia</u>: Se define por la velocidad de ataque a un carbono electrófilo.

Basicidad



(se forma un enlace con un H)

Nucleofilia



(se forma un enlace con un C)

Ácidez y Basicidad

- ***Factores que afectan a la acidez***
  - ***<u>ELECTRONEGATIVIDAD:</u>***

Electronegatividad C < N < O < F

aumento de electronegatividad

Estabilidad $^{-}CH_3$ < $^{-}NH_2$ < ^{-}OH < ^{-}F

Acidez $H—CH_3$ < $H—NH_2$ < $H—OH$ < $H—F$

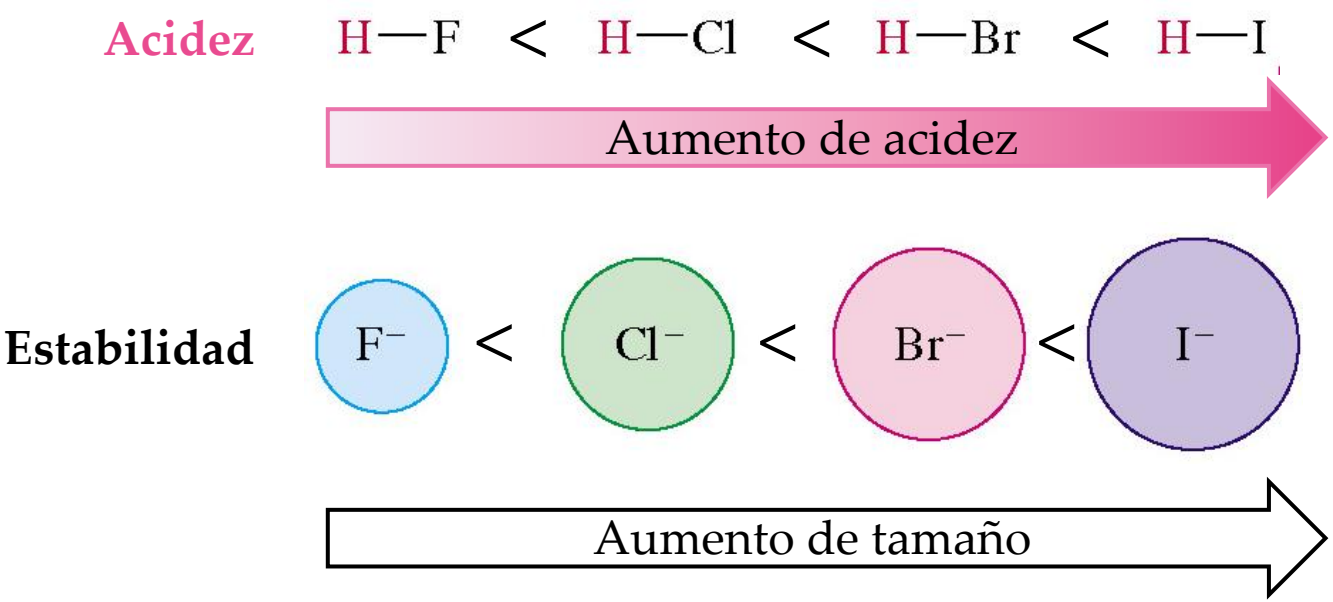
aumento de acidez

Basicidad $^{-}CH_3$ > $^{-}NH_2$ > ^{-}OH > ^{-}F

aumento de basicidad

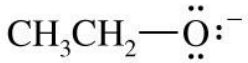
Ácidez y Basicidad

- ***Factores que afectan a la acidez***
  - ***<u>TAMAÑO:</u>***

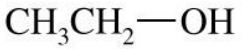


Ácidez y Basicidad

- ***Factores que afectan a la acidez***
  - ***<u>RESONANCIA:</u>***
    - La deslocalización de la carga aumenta la acidez.



ion etóxido

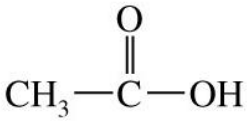


etanol

15.9

(ácido débil)

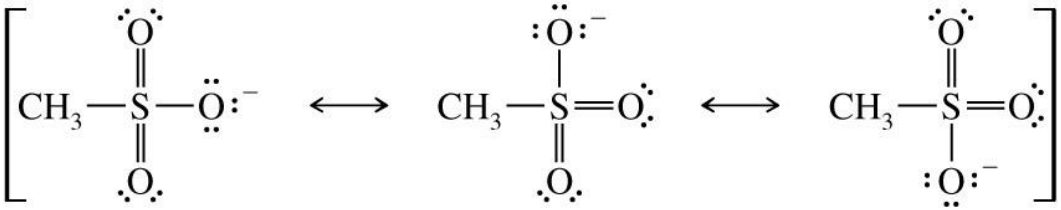
ion acetato



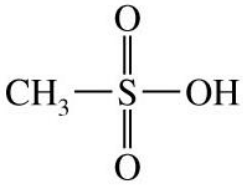
ácido acético

4.74

(ácido moderado)



ion metanosulfonato



ácido metanosulfónico

−1.2

(ácido fuerte)

Ácidez y Basicidad

- ***Factores que afectan a la acidez***
  - ***<u>EFECTO INDUCTIVO:</u>***
    - La presencia de sustituyentes atractores de electrones ayuda a estabilizar la carga y aumenta la acidez.
    - La magnitud del efecto depende del nº de sustituyentes y de su distancia al centro cargado.

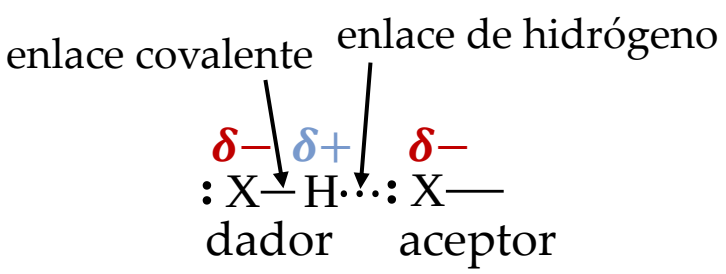
	pK_a
CH_3CO_2H	4.74
$ClCH_2CO_2H$	2.86
Cl_2CHCO_2H	1.26
Cl_3CCO_2H	0.64

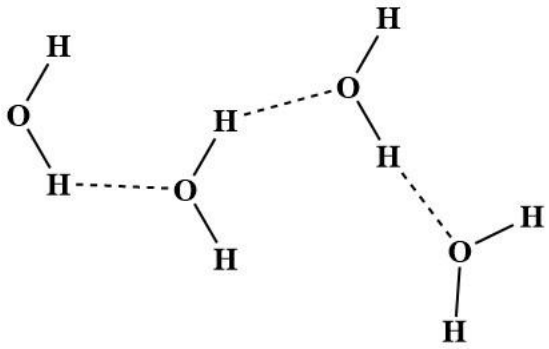
	pK_a
$CH_3CH_2CH_2CO_2H$	4.90
$CH_3CH_2CHClCO_2H$	2.84
$CH_3CHClCH_2CO_2H$	4.06
$ClCH_2CH_2CH_2CO_2H$	4.52

Enlace de Hidrógeno

Enlace de Hidrógeno

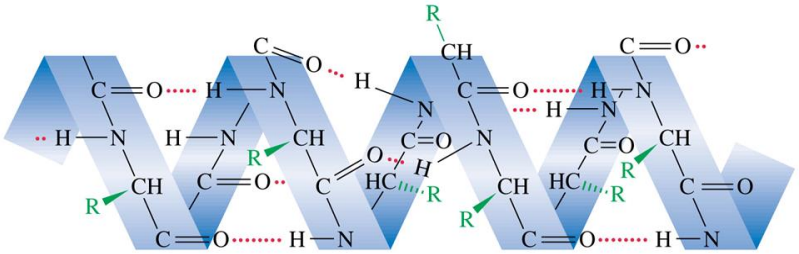
- Fuerte interacción dipolo-dipolo.
- En moléculas que contienen un átomo de H unido a un átomo de F, O, o N (los más electronegativos).
  - Gran diferencia de EN entre los átomos que forman el enlace.
  - Gran separación de cargas en el enlace (muy polarizado) ⟹ fuerte atracción entre moléculas vecinas.
  - Pequeño tamaño del H y relativamente pequeño de F, N y O ⟹ gran aproximación de los dipolos.





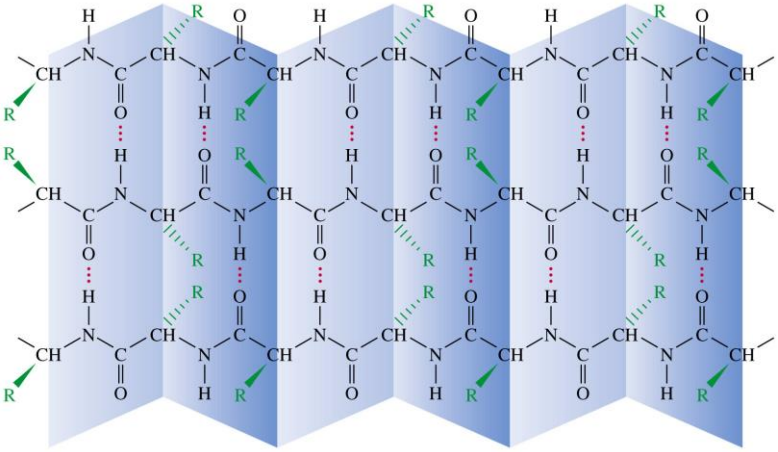
Enlace de Hidrógeno

- Tiene un papel vital en el mantenimiento de la forma de las moléculas biológicas.



Hélice α

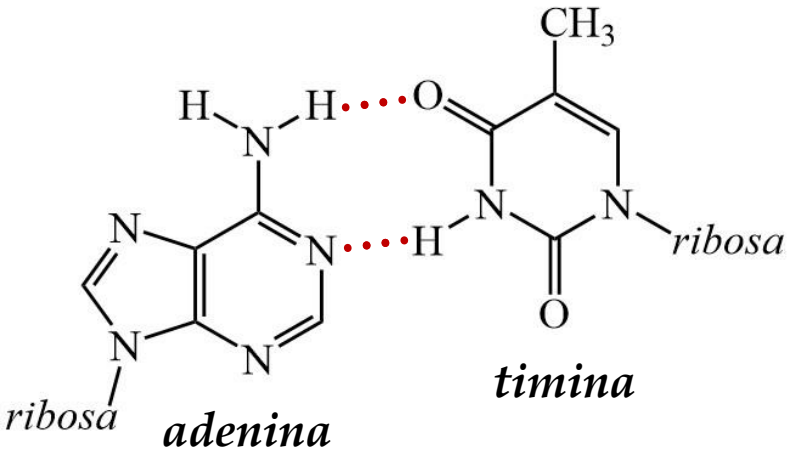
Lámina (hoja plegada) β

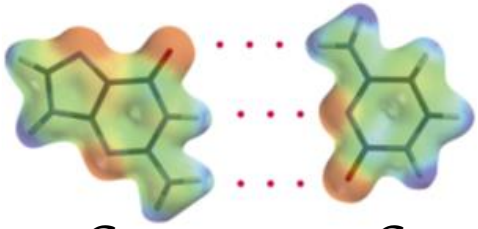


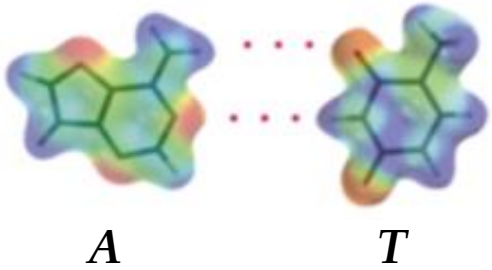
Estructura secundaria de las proteínas

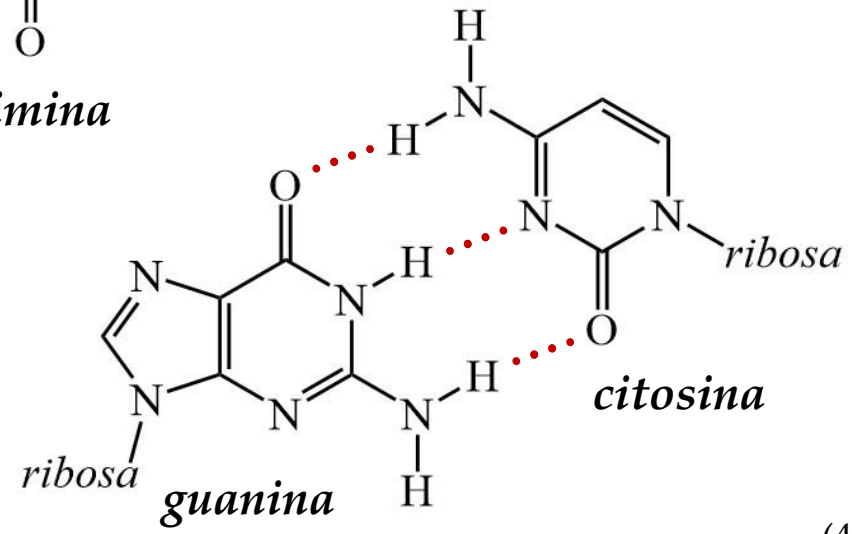
Enlace de Hidrógeno

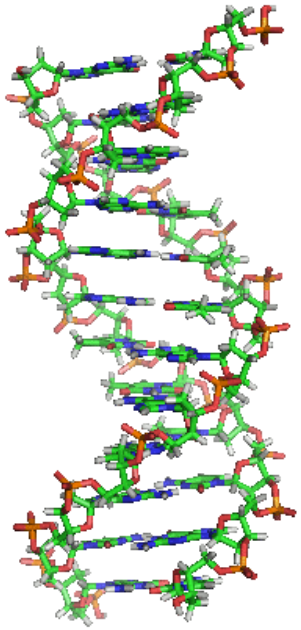
- Tiene un papel vital en el mantenimiento de la forma de las moléculas biológicas.











(4)

Créditos de las Figuras

(1): https://openstax.org/details/books/chemistry (CC BY 4.0). Figura 8.15 (modificada)
(2): https://chem.libretexts.org/Courses/Howard_University. (CC BY-NC-SA 3.0). Figura 5.6.1
(3): https://chem.libretexts.org/Courses/Howard_University. (CC BY-NC-SA 3.0). Figura 6.3.10
(4): https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DNA_orbit_animated.gif.
Zephyris [CC BY-SA 3.0 (http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)

Química Orgánica, D. Klein Editorial Panamericana, 2014, ISBN: 978-84-9835-169-9
Química Orgánica, L. G. Wade 5º edición, Editorial: Pearson Educación, Madrid, 2004, ISBN: 84-205-4102-8