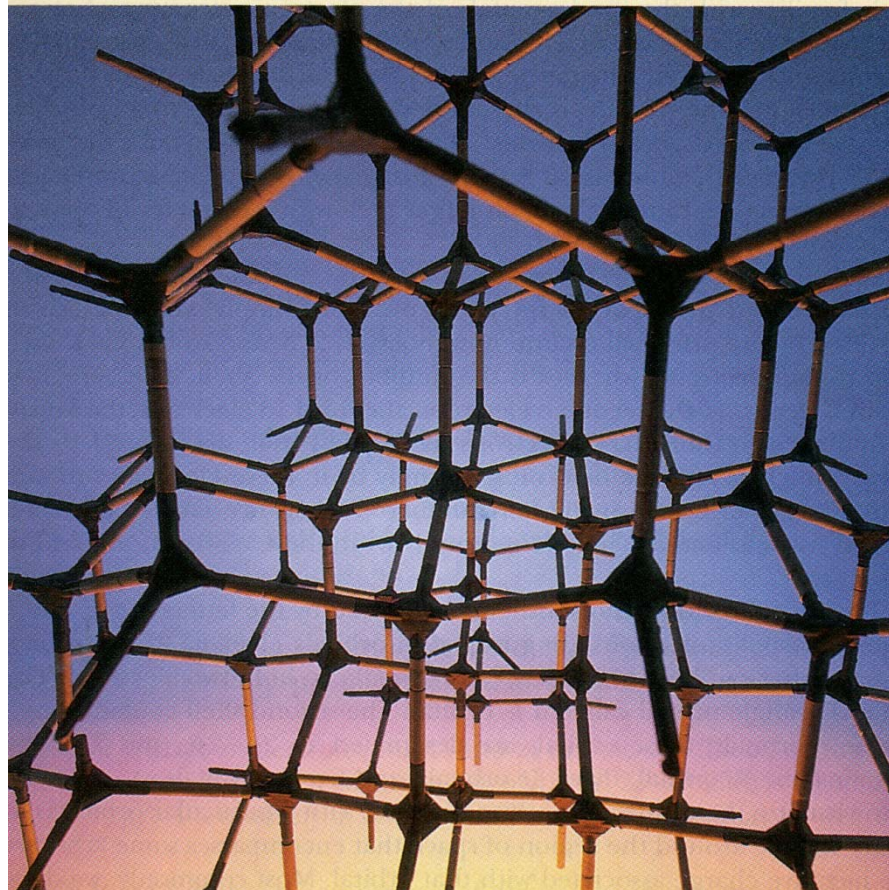


MÓDULO A:

Estructura y propiedades físicas,
ácido-base y espectroscópicas de los
compuestos orgánicos



MÓDULO A:

Estructura y propiedades físicas, ácido-base y espectroscópicas de los compuestos orgánicos

Tema 2. Naturaleza, formulación y nomenclatura de los compuestos orgánicos

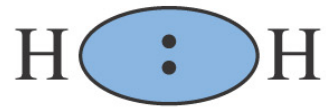
Tema 3. Estructura y propiedades de las moléculas orgánicas

Módulo A. Estructura , propiedades físicas, ácido-base y espectroscópicas de los compuestos orgánicos

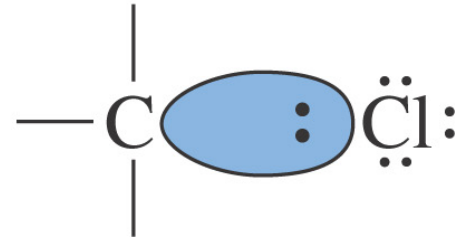
Tema 3. Estructura y propiedades de las moléculas orgánicas

1. Polaridad de un enlace.
2. Electronegatividad.
3. Polaridad de moléculas.
4. Momento dipolar.
5. Efectos electrónicos permanentes: inductivo y mesómero.
6. Acidez y basicidad
7. Fuerzas intermoleculares: *fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London, enlaces por puente de hidrógeno.*
8. Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas de los compuestos: *punto de ebullición, punto de fusión y solubilidad.*

1. Polaridad de enlace y electronegatividad

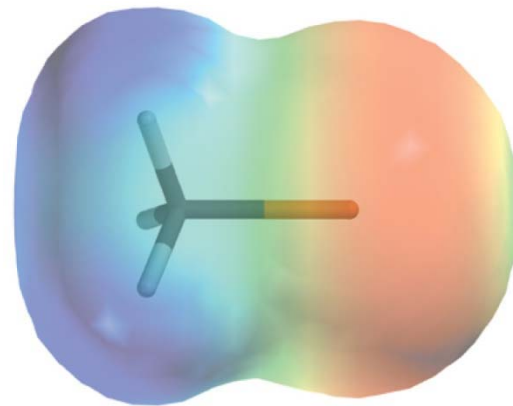
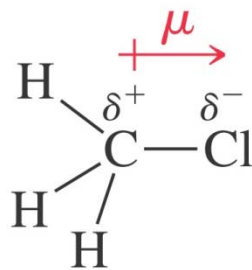


covalente no polar





covalente polar

Mapa electrostático: distribución de la carga en una molécula

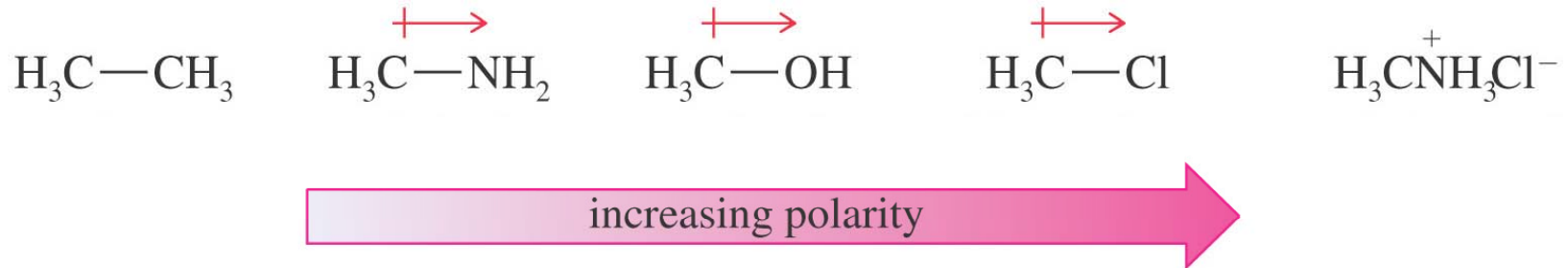


2. Electronegatividad

Sirve para predecir: la polaridad de un enlace
la dirección del momento dipolar

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	

3. Polaridad de enlaces y moléculas. Momentos dipolares de los enlaces



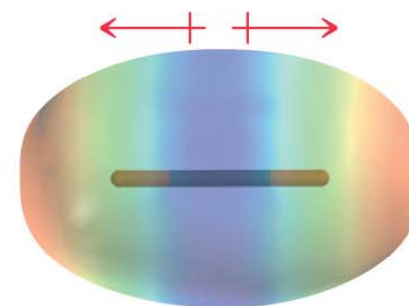
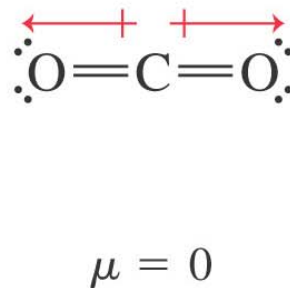
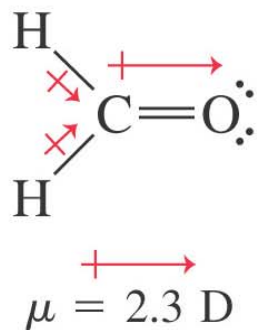
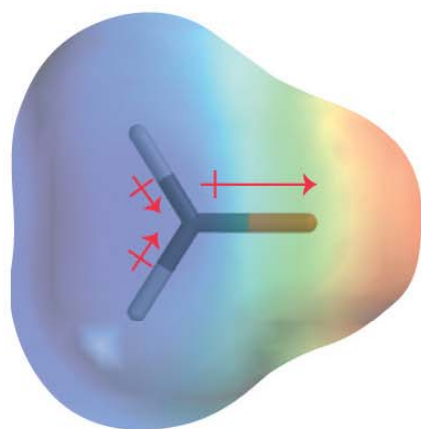
- La polaridad de un enlace se mide por el momento dipolar, μ .
- Se mide en Debyes,
 $\mu = 4.8 \times \delta$ (carga del electrón) $\times d$ (angstroms)
- Los momentos dipolares:
se miden experimentalmente
se usan para calcular longitudes de enlace y separaciones de cargas

4. Momento dipolar molecular

Definición:

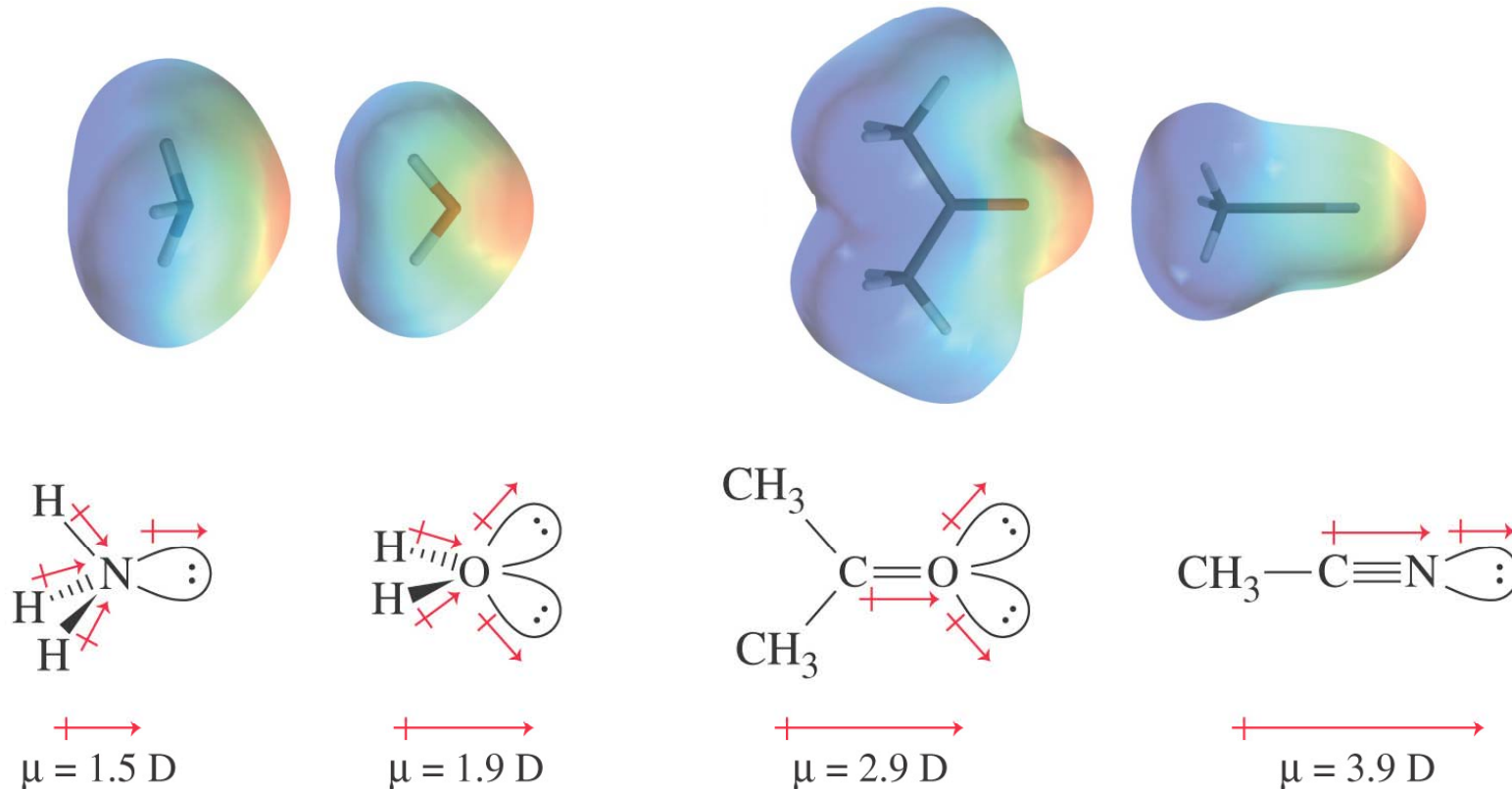
Es el vector suma de los momentos dipolares de enlace.

Depende de la polaridad y de los ángulos de enlace.



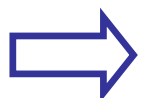
4. Momento dipolar molecular. Efecto de los pares solitarios de electrones

Los pares solitarios de electrones contribuyen a los momentos dipolares de enlaces y moléculas.



5. Efectos electrónicos permanentes

Son efectos de polarización molecular los que consisten en el desplazamiento de los electrones por el esqueleto molecular.



Explicación de las propiedades y la reactividad de los compuestos orgánicos.

- Efecto Inductivo
- Efecto Mesómero

5. Efectos electrónicos permanentes:

Efecto Inductivo, I

Tiene lugar en los *enlaces covalentes sencillos*, σ .

- Se debe a la *diferencia de electronegatividad* que existe entre dos átomos unidos.
- Se traduce en una *polarización del enlace* que se *transmite* a otros enlaces σ .
- Su *intensidad disminuye con la distancia*

5. Efectos electrónicos permanentes:

Efecto Inductivo, I

El *sentido* de este efecto se determina con respecto a la *polarización* producida por el átomo de hidrógeno sobre su enlace con el átomo de carbono.

Los átomos o grupos de átomos que son **más electroattractores** que el átomo de hidrógeno se consideran generadores de un **efecto inductivo negativo, -I**, o **atractor**.

-I, -Br, -Cl, -F, -NH₂, -NO₂, -OH, -CN, -NR₂, =NR, -
CR=CR₂, C₆H₅⁻, ...

5. Efectos electrónicos permanentes:

Efecto Inductivo, I

Los átomos o grupos de átomos que son **menos electroattractores** que el átomo de hidrógeno se consideran generadores de un **efecto inductivo positivo, +I**, o **donor**.

$-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Na, Mg, O, ...

-I	I=0	-I
$\text{C} \rightarrow \text{Y}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C} \leftarrow \text{Y}$

5. Efectos electrónicos permanentes:

Efecto Mesómero, M

Este efecto tiene lugar en los *enlaces covalentes múltiples y en los electrones p libres*.

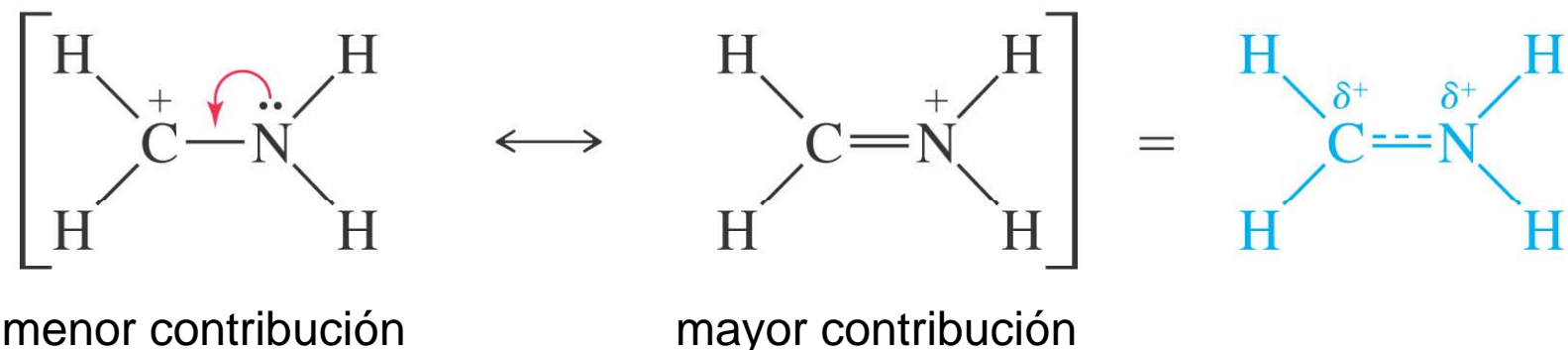
Consiste en el *desplazamiento de los electrones π o p libres por el esqueleto molecular* \rightarrow este efecto se transmite vía conjugación electrónica.

Permite escribir distintas formas de resonancia cuya superposición corresponde a la forma más realista de la molécula, el **híbrido de resonancia**.

La intensidad del efecto mesómero *disminuye con la distancia*. Sin embargo, se transmite más lejos que el efecto inductivo y es habitualmente más fuerte.

5. Efectos electrónicos permanentes:

Efecto Mesómero, M



- 1) Cuanto **mayor sea el número de enlaces** más estable será la estructura. Y para los elementos del segundo periodo (C, O, N) debe cumplirse la regla del **octete** aunque esto suponga cargas positivas en átomos electronegativos.
- 2) Son **más estables las estructuras neutras**, y si son cargadas, con la mínima separación de cargas.
- 3) Si las estructuras presentan cargas, son más estables las que colocan la **carga negativa en el átomo más electronegativo** (O>N>C).

5. Efectos electrónicos permanentes:

Efecto Mesómero, M

Los átomos o grupos de átomos que atraen los electrones π del doble enlace vecino ejercen un **efecto mesómero** (o de resonancia) **negativo, -M**, o **atractor**
>C=O, =CR₂, -NO₂, -CONH₂, =NR, ...

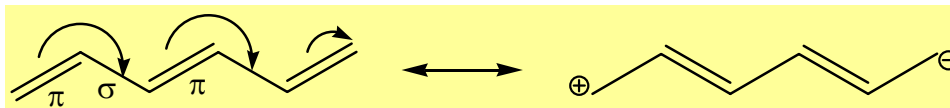
Los átomos o grupos de átomos que ceden electrones al enlace π vecino ejercen un **efecto mesómero** (o de resonancia) **positivo, +M**, o **donor**
-I, -Br, -Cl, -F, -O, -OH, -OR, -SH, -NH₂, -NR₂, ...

Los efectos mesómeros (o de resonancia) **estabilizan** una molécula química teniendo en cuenta la **deslocalización** de los electrones

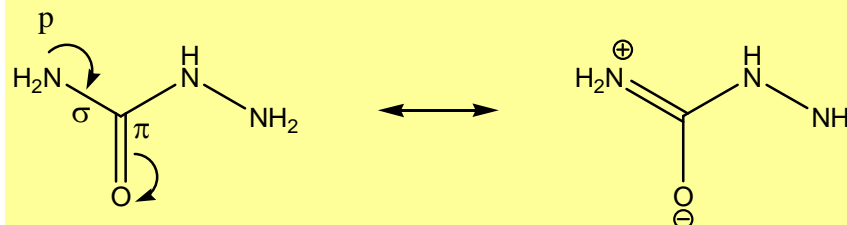
5. Efectos electrónicos permanentes:

Efecto Mesómero, M

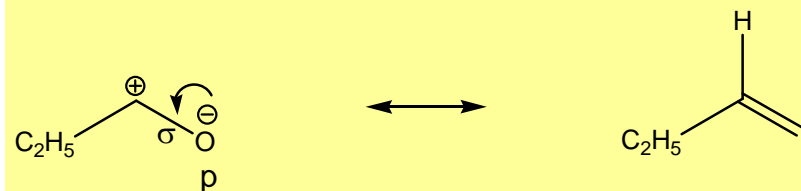
a) π - σ - π



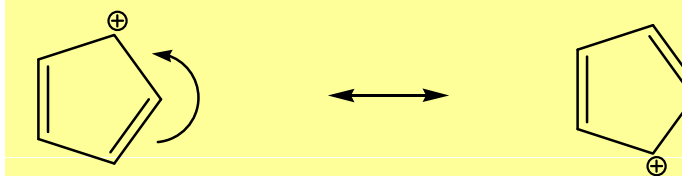
b) p - σ - π



c) p - σ -hueco de electrones



d) π - σ -hueco de electrones



5. Efectos electrónicos permanentes:

Consecuencias de los efectos electrónicos

Sobre la estabilidad de los aromáticos

Los aromáticos son compuestos orgánicos **planos** mono o policíclicos que contienen **$(4n+2)$ electrones deslocalizables por efecto mesómero** por todos los átomos del ciclo

En función de la deslocalización de los electrones π o los p libres, los aromáticos presentan una estabilidad química notable.

6. Acidez y basicidad

Ácidos y bases



¿Son ácidos o bases:

- el BF_3 ?
- el etileno ?

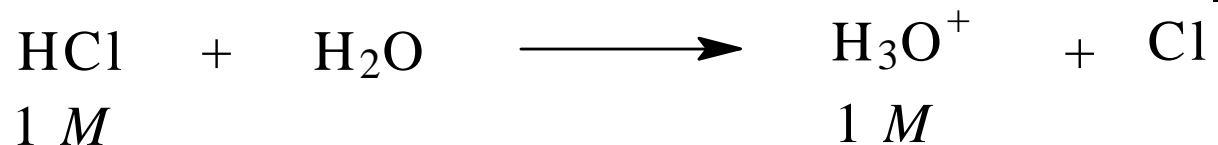


Arrhenius
Brönsted-Lowry
Lewis

6. Acidez y basicidad

Acidos y Bases de Arrhenius

- Los **ácidos** se disocian en agua para dar iones H_3O^+ .



- Las **bases** se disocian en agua para dar iones OH^- .

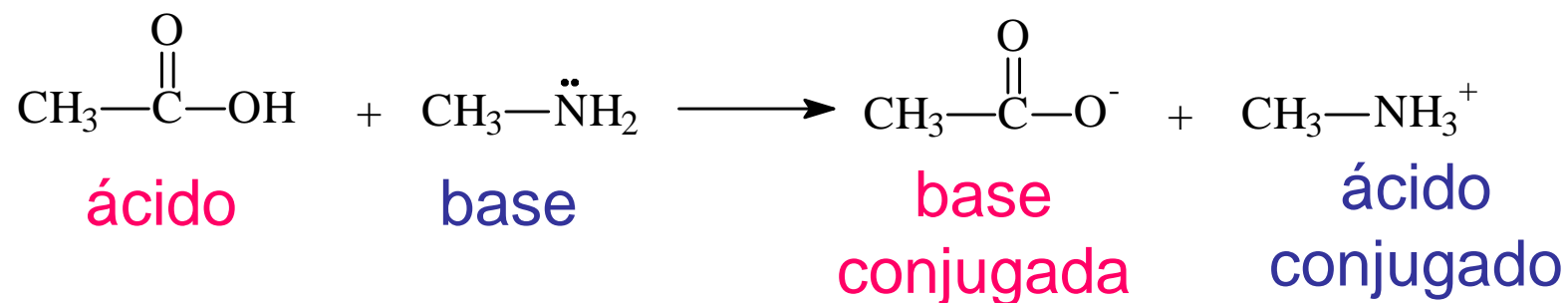
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Los **ácidos** y las **bases fuertes** están disociados al 100%.

6. Acidez y basicidad

Ácidos y Bases Brönsted-Lowry

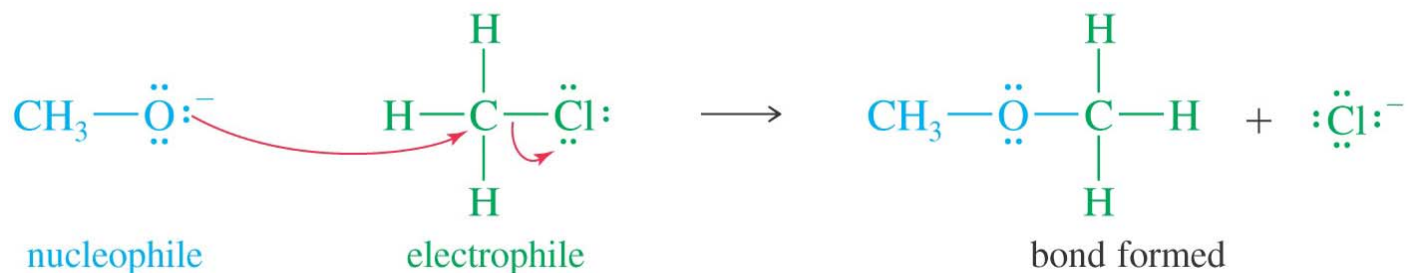
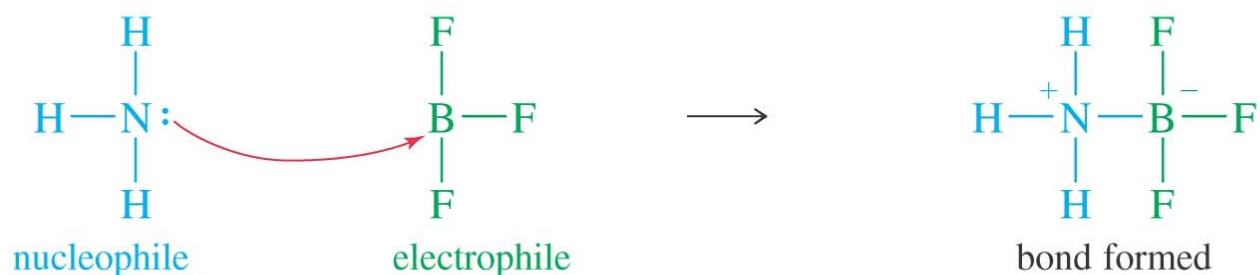
- Los **ácidos** pueden donar un protón.
- Las **bases** pueden aceptar un protón.



6. Ácidos y bases de Lewis

Los **ácidos** aceptan pares de electrones
actúan como **electrófilos**.

Las **bases** dan pares de electrones
actúan como **nucleófilos**.



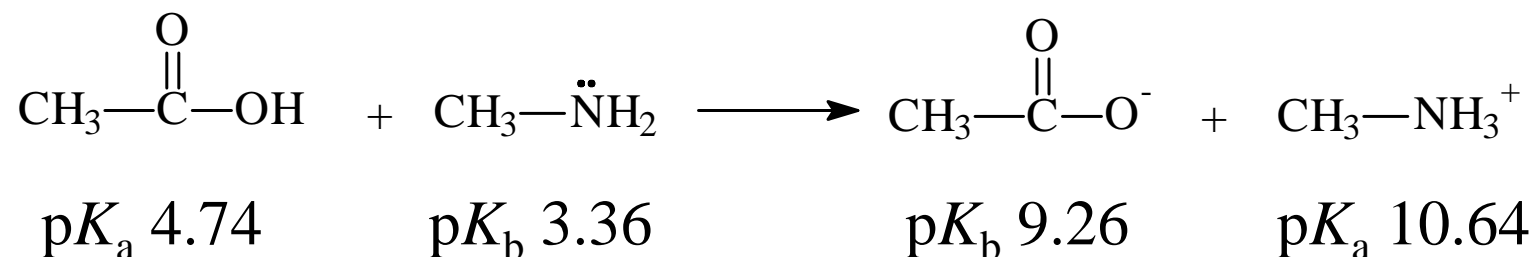
6. Fuerza de ácidos y bases

Constante de disociación del ácido, K_a

Constante de disociación de la base, K_b

Para pares conjugados $(K_a)(K_b) = K_w$

En la reacción de un ácido y una base, el equilibrio generalmente está desplazado hacia la formación de los ácidos y bases débiles.



Sugerencia para resolver problemas

Un ácido dará un protón a la base conjugada de cualquier ácido que sea más débil (menor K_a o mayor pK_a).

6. Efectos estructurales en la acidez

- Electronegatividad
- Tamaño
- Estabilización por resonancia

6. Efectos estructurales en la acidez

Electronegatividad

Cuanto más electronegativo sea un elemento, será capaz de adquirir una carga negativa con más facilidad, lo que dará lugar a una base conjugada más estable y a un **ácido más fuerte**.

electronegatividad



electronegativity increases



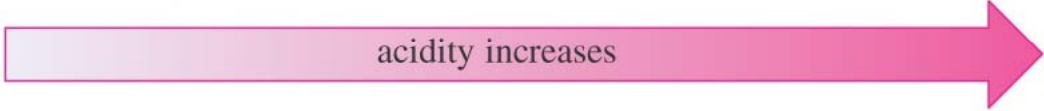
estabilidad



acidez



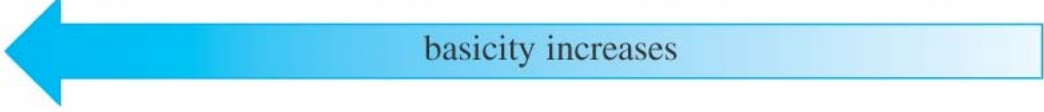
acidity increases



basicidad



basicity increases

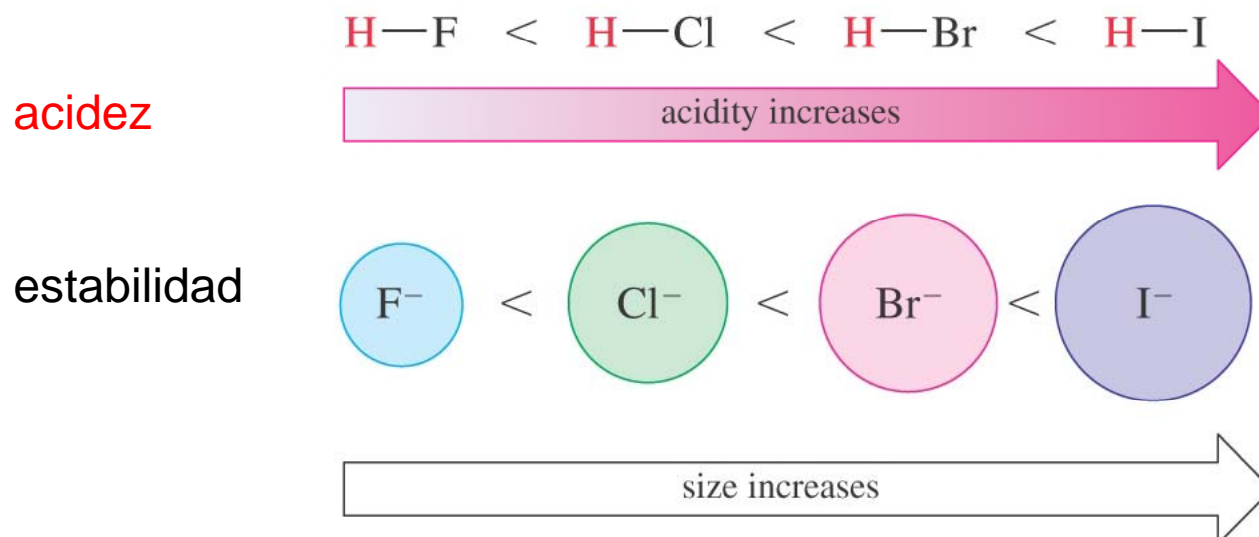


6. Efectos estructurales en la acidez

Tamaño

Cuando el tamaño aumenta, el H está más libre y el enlace es más fácil de romper.

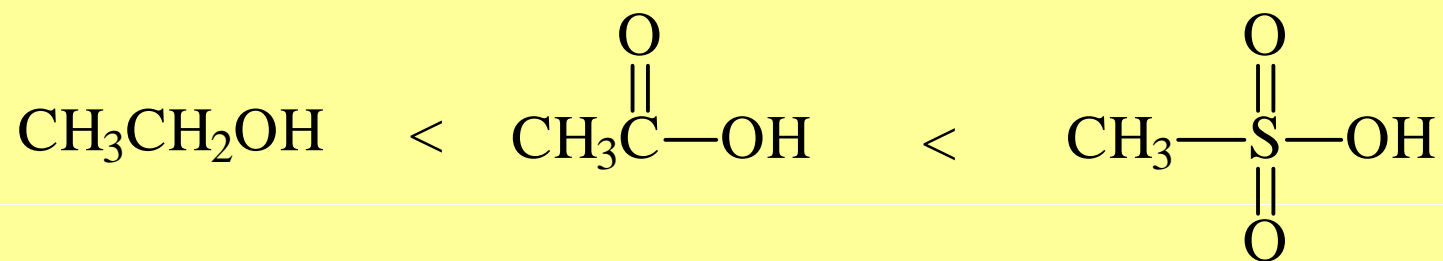
La carga negativa del anión es más estable cuando se distribuye en una región más amplia.



6. Efectos estructurales en la acidez

Resonancia

La deslocalización de la carga negativa en la base conjugada estabilizará el anión y así la sustancia será un ácido más fuerte.



Sugerencia para resolver problemas

Utilice una flecha curvada para cada par de electrones que participen en la reacción.

7. Atracciones y repulsiones intermoleculares

Las atracciones entre las moléculas son particularmente importantes en los **sólidos** y **líquidos**. En esas fases condensadas, las moléculas están continuamente en contacto unas con otras.



Los valores de los puntos de fusión, de ebullición y de la solubilidad de los compuestos orgánicos

Clasificación:

- Interacciones dipolo-dipolo
- Fuerzas de dispersión de London
- Enlace de hidrógeno

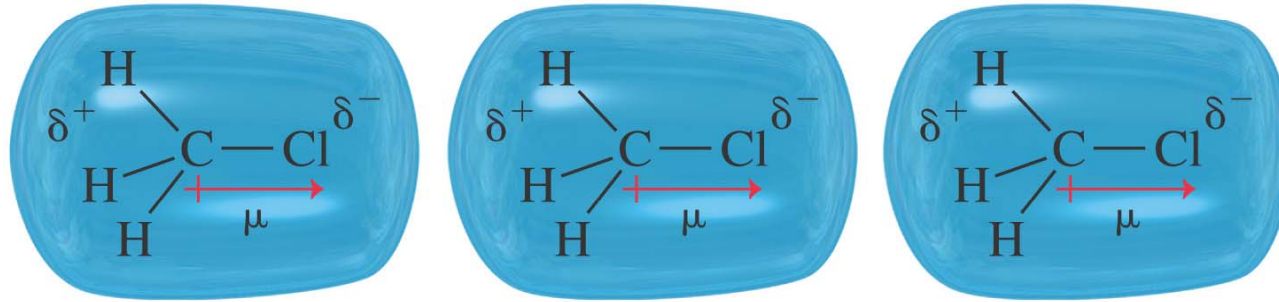
7. Atracciones y repulsiones intermoleculares. Fuerzas dipolo-dipolo

- Entre moléculas **polares**, con momentos dipolares permanentes.
- El final positivo de una molécula se alinea con el final negativo de la otra molécula.
- Son fuerzas intermoleculares de atracción.

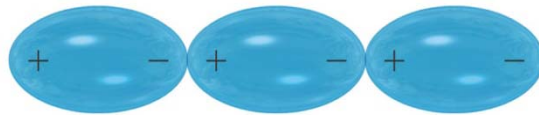
Propiedades

Los calores de vaporización son grandes y los puntos de ebullición altos.

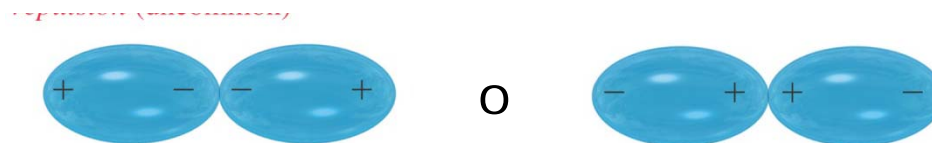
7. Atracciones y repulsiones intermoleculares. Fuerzas dipolo-dipolo



Atracción (común)



Repulsión (no común)

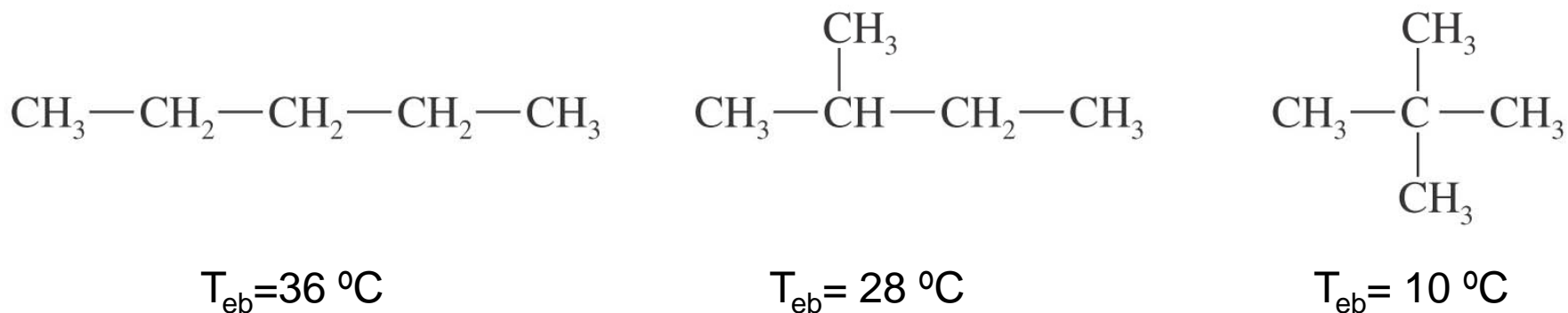


7. Atracciones y repulsiones intermoleculares. Fuerza de dispersión de London

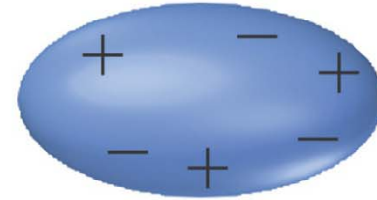
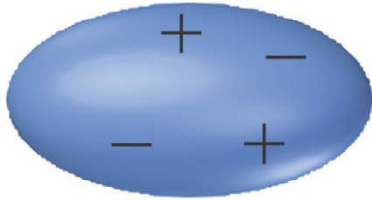
- Entre moléculas **no polares**, con momentos dipolares temporales
- Los átomos mayores son los más polarizables

Propiedades

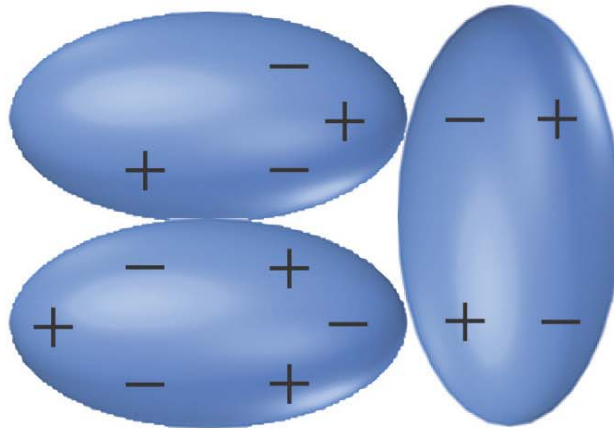
El isómero que tiene más ramificaciones tiene el área superficial más pequeña y el punto de ebullición más bajo.



7. Atracciones y repulsiones intermoleculares. Fuerzas de dispersión de London



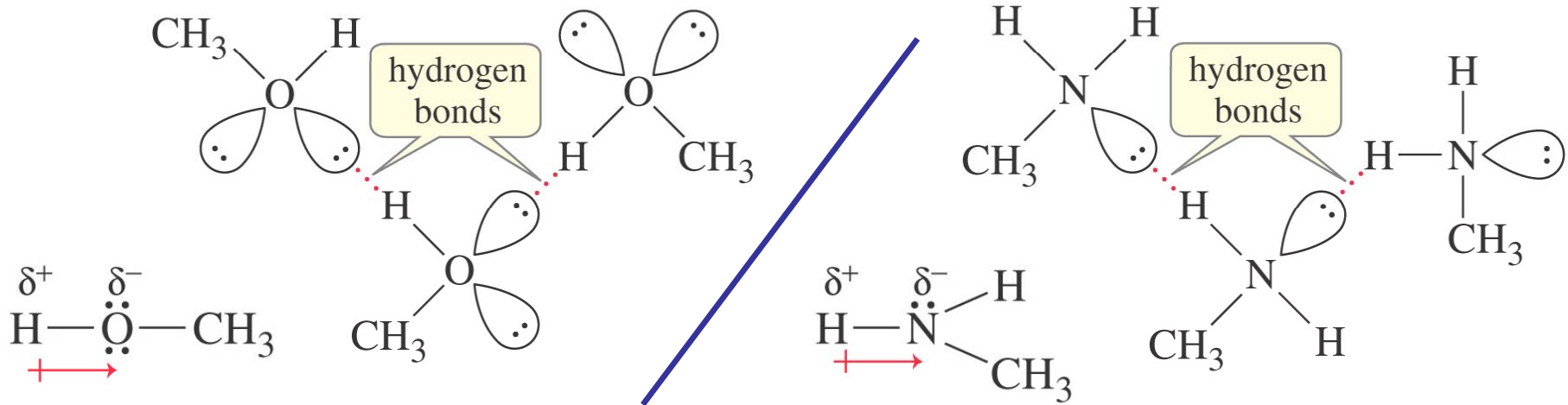
Distribución al azar de los dipolos temporales cuando las moléculas están separadas



Dipolos temporales complementarios cuando las moléculas están en contacto

7. Atracciones y repulsiones intermoleculares. Enlace por puente de hidrógeno

- Atracción dipolo-dipolo fuerte.
- Moléculas orgánicas con enlaces N-H y O-H.



- El hidrógeno de una molécula es atraído fuertemente por el par de electrones libre de la otra.
- El enlace O-H es más polar que el enlace N-H, por lo que se forman enlaces por puente de hidrógeno más fuertes.

8. Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas de los compuestos

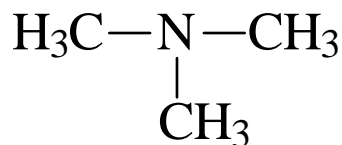
Puntos de ebullición y fuerzas intermoleculares



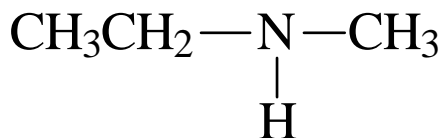
etanol, $T_{\text{eb}} = 78\text{ }^\circ\text{C}$



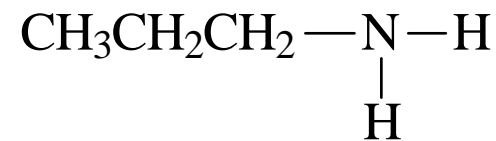
éter dimetílico, $T_{\text{eb}} = -25\text{ }^\circ\text{C}$



trimetilamina, $3,5\text{ }^\circ\text{C}$



etilmetilamina, $37\text{ }^\circ\text{C}$



propilamina, $49\text{ }^\circ\text{C}$



etanol, $78\text{ }^\circ\text{C}$



etilamina, $17\text{ }^\circ\text{C}$

Sugerencia para resolver problemas

Para predecir valores relativos de puntos de ebullición hay que tener en cuenta:

1. Enlaces por puente de hidrógeno
 2. Masa molecular y área superficial
 3. Momentos dipolares
-

8. Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas de los compuestos

Fuerzas intermoleculares

Puntos de ebullición

Puntos de fusión

Solubilidad

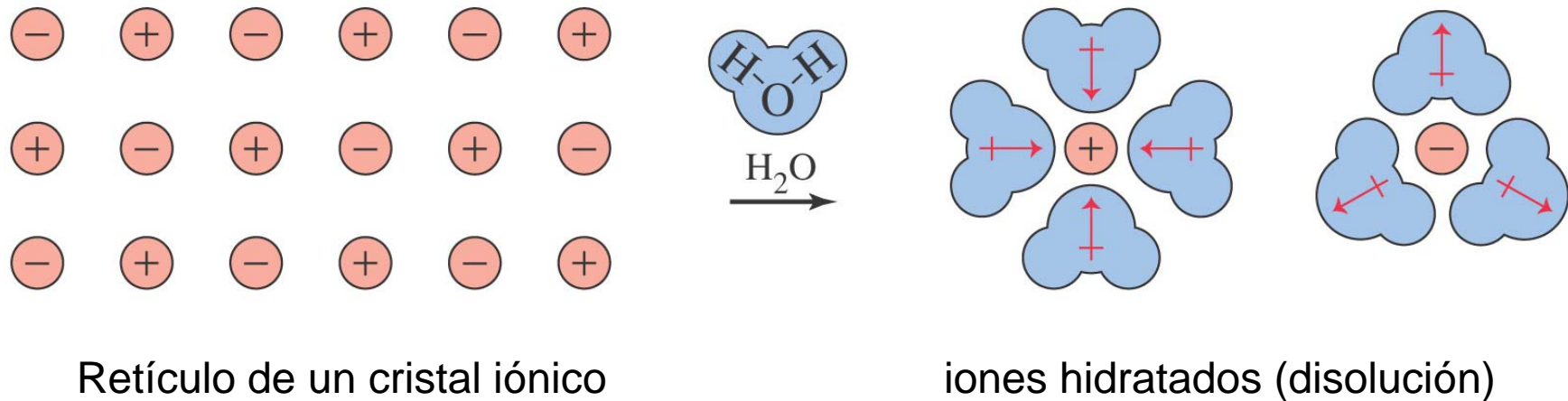
Efecto de la Polaridad en la Solubilidad

Regla general: Semejante disuelve a semejante.

- Solutos polares se disuelven en disolventes polares.
- Solutos no polares se disuelven en disolventes no polares.
- Moléculas con fuerzas intermoleculares similares se mezclan con libertad.

8. Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas de los compuestos

Efecto de la Polaridad en la Solubilidad. Soluto polar en disolvente polar

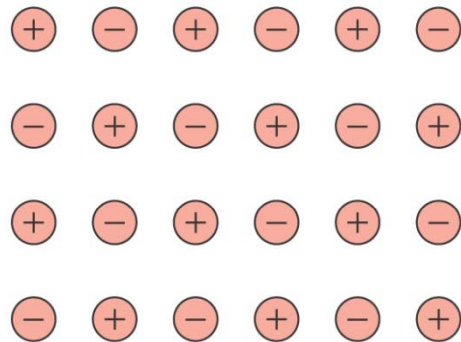


Se libera energía cuando los iones se hidratan, casi suficiente para vencer la energía reticular del cristal.
La entropía aumenta.


Ej: NaCl/H₂O

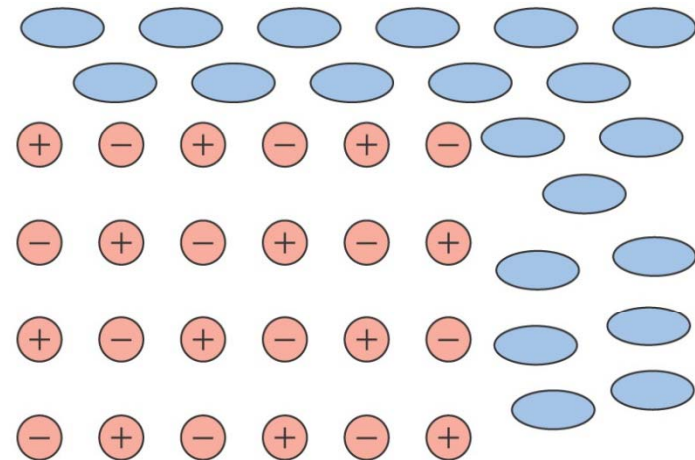
8. Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas de los compuestos

Efecto de la Polaridad en la Solubilidad. Soluto polar en disolvente no polar



fuerzas iónicas fuertes


nonpolar
solvent
→

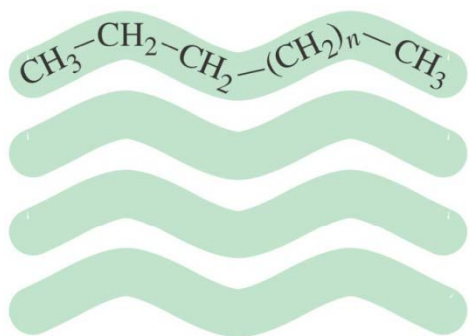


no se disuelve

Ej: NaCl/trementina o gasolina

8. Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas de los compuestos

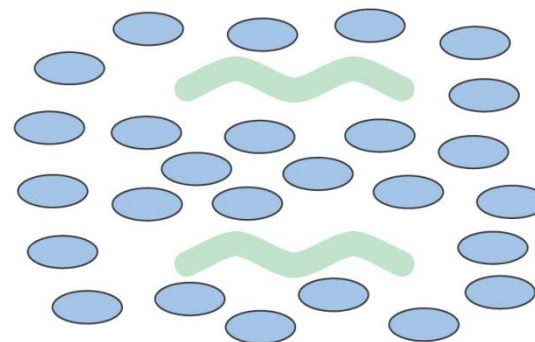
Efecto de la Polaridad en la Solubilidad. Soluto no polar en disolvente no polar



Sólido no polar
(fuerzas intermoleculares débiles)

Ej: cera de parafina/gasolina

nonpolar
solvent
→



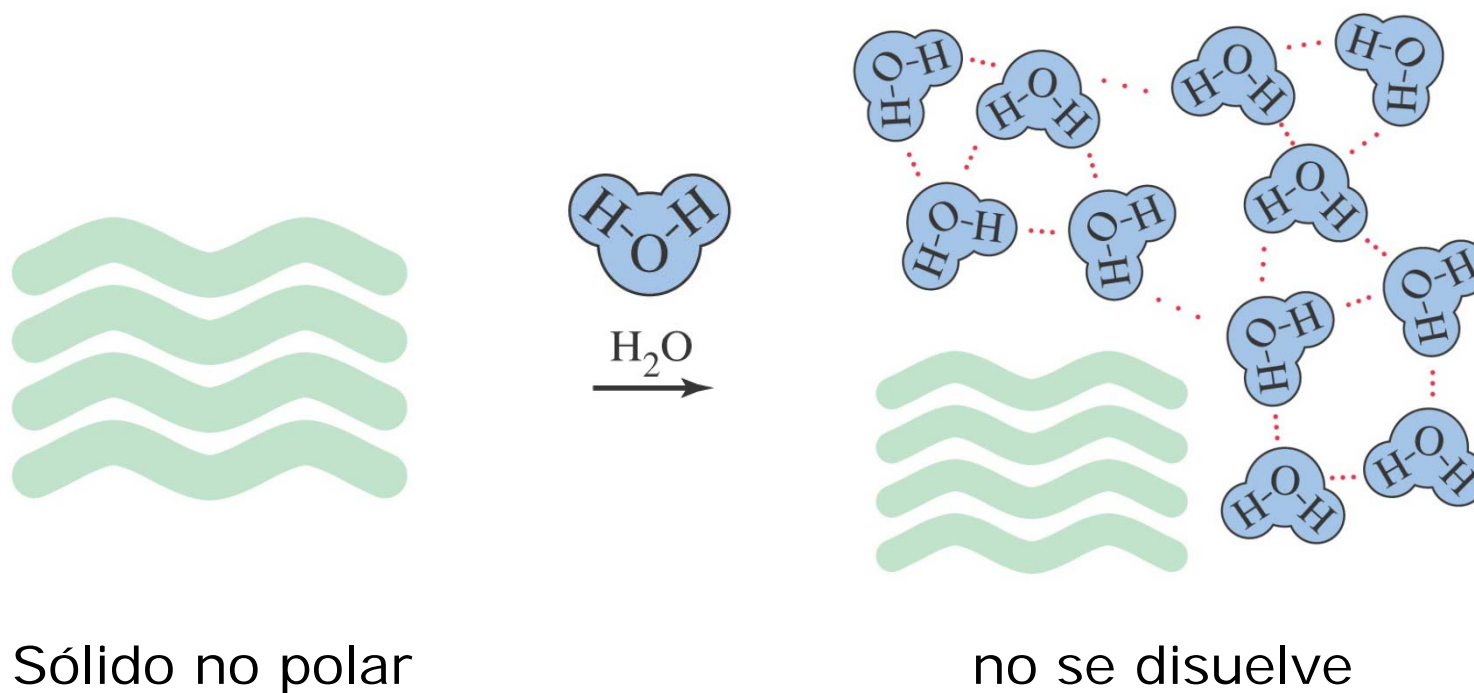
se disuelve



aumenta la entropía

8. Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas de los compuestos

Efecto de la Polaridad en la Solubilidad. Soluto no polar en disolvente polar



Ej: parafina/H₂O

Módulo A. Estructura , propiedades físicas, ácido-base y espectroscópicas de los compuestos orgánicos

Tema 3. Estructura y propiedades de las moléculas orgánicas

Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*