

FUERZAS INTERMOLECULARES

El enlace covalente es la unión que explica el mantenimiento de la unidad estructural de un compuesto orgánico. Además de este enlace intramolecular se pueden dar interacciones entre las moléculas, que son mucho más débiles que los enlaces covalentes, pero que a menudo son las responsables de las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Este tipo de interacciones intermoleculares son de especial importancia en el estado sólido y en el estado líquido, situaciones en las que las moléculas están en íntimo contacto. Los puntos de fusión, de ebullición y las solubilidades de los compuestos orgánicos muestran los efectos de estas fuerzas.

Hay dos tipos principales de interacciones intermoleculares que hacen que las moléculas se asocien para formar sólidos y líquidos:

- 1.- Fuerzas entre dipolos o fuerzas de Van der Waals.
- 2.- Uniones puente de hidrógeno.

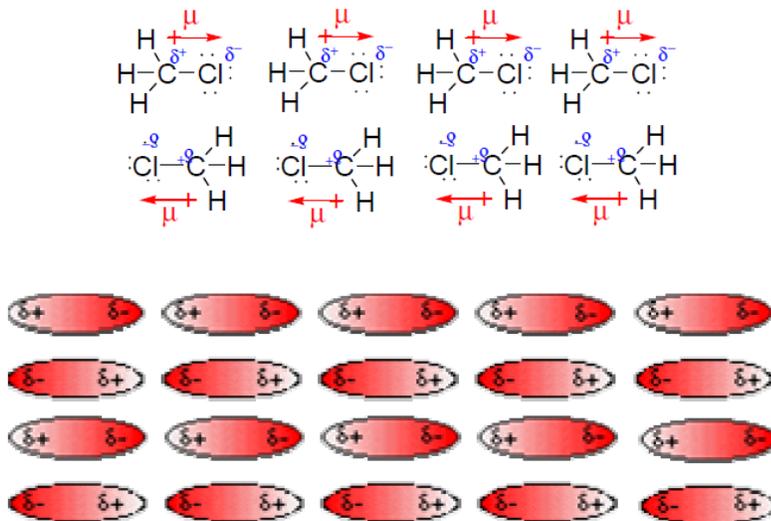
1.- Fuerzas entre dipolos:

Las **fuerzas de Van der Waals** son fuerzas de atracción intermolecular que actúan entre dipolos, sean éstos permanentes o inducidos. Son, por tanto, fuerzas intermoleculares de tipo electrostático que se establecen tanto entre moléculas polares como apolares. Su valor oscila entre 0,1 y 35 kJ/mol.

a) Interacciones moleculares entre moléculas polares:

La mayor parte de las moléculas tienen momentos dipolares permanentes como resultado de sus enlaces polares. Cada momento dipolar molecular tiene un extremo positivo y otro negativo. La ordenación intermolecular más estable es la que sitúa a las moléculas de manera que el extremo positivo de una molécula esté cerca del extremo negativo de otra.

Diferentes representaciones de la ordenación intermolecular en el clorometano



En el estado líquido el resultado de la orientación positivo-negativo es una fuerza de atracción neta que mantiene unidas a las moléculas. Para pasar del estado líquido al gaseoso debe superarse esta fuerza de atracción intermolecular, lo que explica el que los compuestos muy polares tengan mayores puntos de ebullición que los compuestos menos polares.

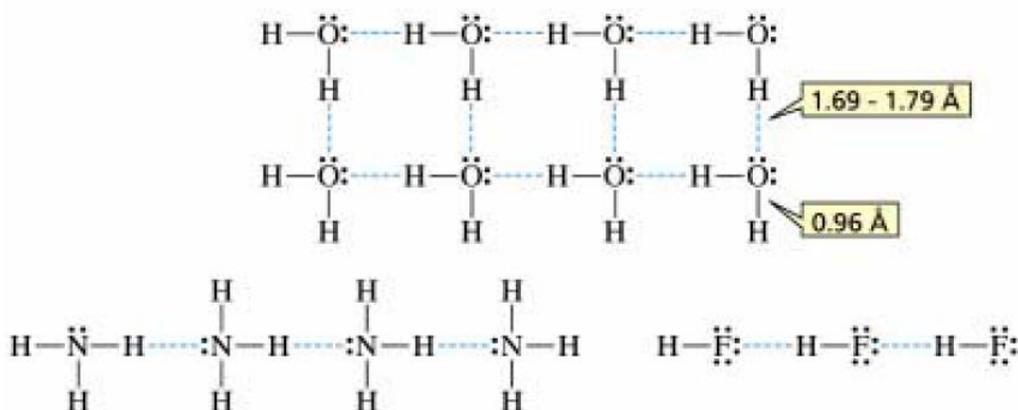
b) Interacciones moleculares entre moléculas apolares ó no polares:

En las moléculas no polares la única fuerza de atracción es la **Fuerza de dispersión de London**, que surge de la interacción entre dipolos inducidos que se generan temporalmente en las moléculas. Las moléculas de todas las sustancias se encuentran en estado de vibración, lo que origina que las respectivas cargas estén en continuo desplazamiento dentro de cada molécula. Esto significa que continuamente se están produciendo dipolos instantáneos, los cuales, a su vez inducen otros dipolos en las moléculas vecinas, con la consiguiente aparición de fuerzas atractivas. Sino, por ejemplo, cuando se provoca un desplazamiento transitorio de la densidad electrónica por el acercamiento de las nubes electrónicas de dos moléculas, se induce un momento bipolar pequeño y temporal que provoca una atracción intermolecular. Estos dipolos temporales sólo duran una fracción de segundo y cambian continuamente de orientación. Las fuerzas de dispersión aumentan con la masa molar. Como las moléculas con mayor masa molar tienden a tener más electrones, las fuerzas de dispersión aumentan con el número de electrones. En muchos casos, las fuerzas de dispersión son aún mayores que las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre moléculas polares.

2.- Uniones puente de hidrógeno:

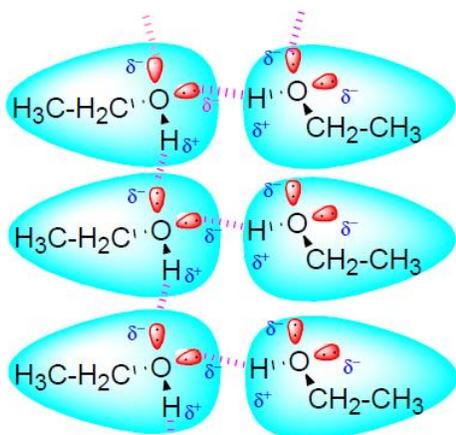
Aunque se denomine “unión”, no es una unión química, sino una fuerza intermolecular. La unión puente de hidrógeno es un caso particular de la fuerza dipolo permanente, en el cual al ser mayor la fracción de carga que se separa, es más intensa. Para que exista unión puente de hidrógeno la molécula debe cumplir una condición: que exista un átomo de hidrógeno unido directamente a un átomo muy electronegativo y de mayor tamaño que él (F, O ó N). Por ejemplo el agua. Es importante notar que la unión puente de hidrógeno es la que se produce entre el átomo electronegativo de una molécula y el hidrógeno de otra molécula, porque se trata de una fuerza intermolecular. Las fuerzas puente de hidrógeno son 10 veces más intensas que las de dipolo permanente y éstas son 10 veces más intensas que las fuerzas de London. Pero hay que tener en cuenta un factor que puede hacer aumentar mucho las fuerzas de London y es el tamaño, tal como se señaló anteriormente.

Interacciones por puente de hidrógeno en la molécula de H₂O, NH₃ y HF

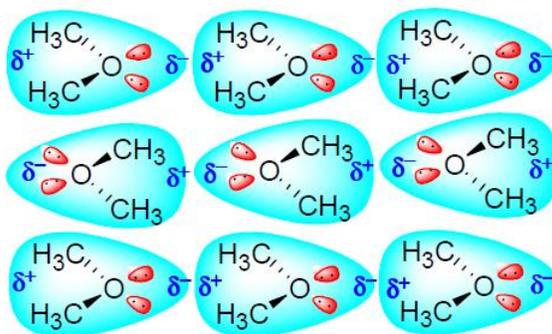


El puente de hidrógeno tiene un efecto importante sobre las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, el etanol y del dimetil éter son dos compuestos isoméricos de fórmula molecular C_2H_6O , cuyo tamaño y peso molecular son similares. Sin embargo, el etanol hierve a $78^\circ C$ mientras que el punto de ebullición del dimetiléter es de $-25^\circ C$. Esta diferencia de temperatura de 103° entre sus puntos de ebullición se explica por la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de etanol. El dimetil éter no tiene hidrógeno unido a oxígeno y por tanto no puede formar puentes de hidrógeno intermoleculares. La consecuencia es que se necesita muy poca energía para romper las débiles interacciones moleculares que mantienen unidas a las moléculas de dimetil éter.

Interacciones por puente de hidrógeno en el etanol



Interacciones dipolo-dipolo en el dimetil éter



De la misma manera que se pueden analizar puntos de fusión o ebullición, también se puede analizar la solubilidad. **Para que dos sustancias A y B sean solubles entre sí, las fuerzas intermoleculares que unen a las moléculas de cada sustancia por separado deben ser similares.** Si las fuerzas son similares podríamos decir que “a una molécula A le dará más o menos lo mismo unirse con otra de B que con una de A”. Por eso se dice que lo similar disuelve lo similar, las sustancias polares se disuelven en solventes polares y las no polares se disuelven en solventes no polares. Las sustancias iónicas se disolverán en solventes muy polares, como el agua. La atracción entre los dipolos y los iones externos de la red cristalina es tan importante que logra “arrancarlos” y solubilizarlos.

INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA

La química orgánica es el estudio de los compuestos de carbono. Por lo general, para que un compuesto sea orgánico tiene que tener carbono. Hay excepciones a esta consideración, como lo son el CO_3^- , CN^- , CO_2 y CO a los cuales se los considera compuestos inorgánicos.

Existen varias propiedades que diferencian los compuestos orgánicos de los inorgánicos. En los compuestos inorgánicos predominan las uniones iónicas, en cambio, en los orgánicos, el tipo de unión es covalente, lo que hace que sean menos reactivos que los primeros. Los compuestos inorgánicos conducen la corriente eléctrica, los orgánicos no.

Un átomo está formado por un núcleo con carga positiva rodeado por uno o más electrones con carga negativa. Estructura atómica: orbitales (zonas del espacio donde es más probable encontrar al electrón). La estructura electrónica de un átomo se puede describir mediante una ecuación de onda, mecánica-cuántica, en la que se considera que los electrones ocupan orbitales en torno al núcleo. Los diversos orbitales tienen distintos niveles de energía y formas diferentes. Por ejemplo, los orbitales s son esféricos y los orbitales p parecen una mancuerna. La configuración electrónica de un átomo se puede determinar asignando los electrones a los orbitales correspondientes, comenzando con los de menor energía.

Se forman enlaces covalentes cuando los átomos comparten un par de electrones. Según la teoría del enlace de valencia, la repartición de electrones se hace por traslape de dos orbitales atómicos. Para la teoría del orbital molecular (OM), los enlaces son el resultado de combinar orbitales atómicos para producir orbitales moleculares, que pertenecen a toda la molécula. Los enlaces que tienen corte transversal circular y que se presentan por la interacción frontal se llaman enlaces sigma (σ), los que se dan por interacción lateral de orbitales p se denominan enlaces pi (π).

El enlace covalente y la estructura de Lewis (estructura de punto por electrón). La cantidad de enlaces covalentes que forma un átomo depende de cuántos electrones de valencia tenga y cuántos electrones más de valencia necesita para tener una configuración de gas noble (llegar al octeto). Hibridación: de acuerdo a la teoría del enlace de valencia, los 4 enlaces del H con el Carbono en el CH_4 formarían dos clases de enlaces C-H (s y p). Sin embargo, se comprobó que los 4 enlaces son iguales y se orientan en el espacio hacia los vértices de un tetraedro. Pauling propuso (1931) que los orbitales s se combinan con los p y se hibridan formando orbitales sp, que no son simétricos respecto al núcleo. Estos orbitales forman enlaces más fuertes que los que orbitales s o p no hibridados.

En el carbono se presentan orbitales híbridos para originar enlaces en las moléculas orgánicas.

Hibridación: orbitales sp^3 : El carbono tiene 4 electrones en su capa de valencia y puede formar cuatro enlaces con los hidrógenos, como es el caso del metano (CH_4), es decir, se forman enlaces sencillos, que poseen geometría tetraédrica, por lo que el carbono tiene cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes (el índice tres indica que se combinan 3 orbitales atómicos p para dar lugar al híbrido, no que lo ocupen tres electrones). Los orbitales sp^3 no son simétricos con respecto al núcleo, uno de los lóbulos es mucho mayor que el otro, por lo que puede traslaparse mejor con un orbital de otro átomo cuando ocurre un enlace. Como resultado, los orbitales sp^3 forman enlaces más fuertes que los orbitales s o p no hibridados. En el caso del metano, los cuatro orbitales hibridados sp^3 se traslapan con los orbitales 1s de cuatro átomos de hidrógeno y se forman cuatro enlaces idénticos C-H. Cada enlace C-H tiene una energía de 438 kJ/mol, una longitud de 110pm y un ángulo de enlace 109.5°. El mismo tipo de hibridación aclara el enlace de los átomos de carbono para formar cadenas y anillos, lo cual hace posible la existencia de millones de sustancias orgánicas. El etano, C_2H_6 , es la molécula más sencilla que posee un enlace carbono-carbono. En ella los dos átomos de carbono se enlazan mediante el traslape s de un orbital híbrido sp^3 de cada uno. Los 3 orbitales híbridos sp^3 en cada carbono se traslapan con orbitales 1s del hidrógeno para

formar los seis enlaces C-H. Estos enlaces son parecidos a los del metano sólo que un poco más débiles. Los ángulos de enlace se encuentran cerca del valor tetraédrico anteriormente mencionado.

Hibridación: orbitales sp^2 : Cuando ocurre un doble enlace con geometría plana, el carbono tiene tres orbitales híbridos sp^2 y un orbital p no hibridado. Un doble enlace carbono-carbono se produce cuando se enlazan dos átomos de carbono con hibridación sp^2 . Un ejemplo de ello es la molécula de etileno, C_2H_4 . Imaginemos que el orbital 2s del carbono se combina con sólo dos de los tres orbitales 2p, dando como resultado tres orbitales sp^2 y un orbital 2p que no cambia. Los tres orbitales sp^2 están en un plano y forman ángulos de 120 grados entre sí; el orbital p restante queda perpendicular al plano sp^2 . Cuando se acercan dos carbonos con hibridación sp^2 , forman un enlace σ o por traslape sp^2-sp^2 , de acuerdo con la teoría del enlace de valencia. Al mismo tiempo, los orbitales p no hibridados se aproximan con la geometría correcta para traslaparse lateralmente y dan lugar a un enlace π . El resultado de la combinación de un enlace σ sp^2-sp^2 y un enlace π 2p-2p es compartir cuatro electrones y la formación de un doble enlace carbono-carbono. Para completar la estructura del etileno, cuatro átomos de hidrógeno forman enlaces σ con los cuatro orbitales restantes sp^2 . El etileno tiene una estructura plana, con ángulos de enlace H-C-H y H-C=C de unos 120 grados. El doble enlace carbono-carbono es más corto y fuerte que el enlace sencillo del etano porque es el resultado de compartir cuatro electrones y no dos.

Hibridación: orbitales sp: Cuando se forma un triple enlace carbono-carbono con geometría lineal, el carbono posee dos orbitales híbridos sp equivalentes (el tercer tipo de orbital hibridado) y dos orbitales p sin hibridación. Un triple enlace carbono-carbono tiene lugar cuando se enlazan dos átomos de carbono con hibridación sp. El ejemplo más sencillo es el del acetileno (C_2H_2). Imaginemos que un orbital 2s del carbono se combina con sólo un orbital p. El resultado son dos orbitales híbridos sp, y quedan sin cambiar dos orbitales p. Los dos orbitales sp son lineales, es decir, están a 180 grados uno de otro en un mismo eje (x), mientras que los dos orbitales p restantes son perpendiculares, están en el eje y y z. Cuando dos átomos de carbono con orbitales híbridos sp se acercan, el orbital de cada carbono se traslapa de frente para formar un enlace σ sp-sp fuerte. Además, los orbitales pz de cada carbono forman un enlace π , pz-pz, por traslape lateral, y los orbitales py se traslapan de manera parecida para formar un enlace π , py-py. El efecto neto es compartir seis electrones y la formación de un triple enlace carbono-carbono. Cada uno de los orbitales sp híbridos restantes forma un enlace σ con el hidrógeno, para completar la molécula del acetileno. Como sugiere la hibridación sp, la del acetileno es una molécula lineal con ángulos de enlace H-C \equiv C de 180 grados. La energía de enlace C-C es de 835 kJ/mol, por consiguiente, el triple enlace es el enlace carbono-carbono más corto y fuerte de todos.

Otros átomos, como el nitrógeno y el oxígeno, también se hibridan para formar enlaces fuertes y orientados. El átomo de nitrógeno del amoníaco y el de oxígeno del agua presentan hibridación sp^3 .

Compuestos orgánicos: Hoy en día hay más de 18 millones de compuestos orgánicos conocidos. A lo largo de muchos años de experiencia se ha visto que los compuestos orgánicos se pueden clasificar en familias, de acuerdo con sus características estructurales, y que los miembros de determinada familia suelen tener comportamientos químicos parecidos.

Grupos funcionales: Las características estructurales que hacen posible clasificar los compuestos por su reactividad se llaman grupos funcionales. Un grupo funcional es un conjunto de átomos en una molécula que tiene un comportamiento químico característico. Químicamente, un grupo funcional se comporta casi igual en cada molécula de la que forma parte, sin importar su tamaño.

Esto es característico de los compuestos orgánicos. Uno de los grupos funcionales más sencillos es el doble enlace carbono-carbono. El etileno, el compuesto más simple con un doble enlace, participa en reacciones muy similares a las del colesterol, que es una molécula mucho más complicada pero que también contiene un doble enlace. Por ejemplo, ambos reaccionan con Br_2 y dan productos en que se ha agregado un átomo de Br a cada carbono del doble enlace.

1) GRUPOS FUNCIONALES CON ENLACES CARBONO-CARBONO MÚLTIPLES

Los alquenos, alquinos y arenos (compuestos aromáticos) contienen enlaces carbono-carbono múltiples. Los alquenos presentan un doble enlace, los alquinos un triple enlace y los arenos, enlaces dobles y sencillos que alternan en un anillo de seis miembros de átomos de carbono.

2) GRUPO FUNCIONAL CON EL CARBONO UNIDO A UN ÁTOMO ELECTRONEGATIVO CON UN ENLACE SENCILLO

Los halogenuros de alquilo, alcoholes, éteres, aminas, tioles y sulfuros tienen un átomo de carbono unido con un enlace sencillo a un átomo electronegativo.

Los halogenuros de alquilo poseen un átomo de carbono enlazado con un halógeno. Los alcoholes poseen un átomo de carbono enlazado al oxígeno de un grupo hidroxilo (-OH).

Los éteres, dos átomos de carbono enlazados con el mismo oxígeno. Las aminas, un átomo de carbono enlazado a un nitrógeno. Los Tioles, un átomo de carbono enlazado a un grupo -SH; y los sulfuros, dos átomos de carbono enlazados al mismo azufre.

En todos los casos, los enlaces son polares y el átomo de carbono tiene carga positiva parcial, mientras que el átomo electronegativo tiene una carga negativa parcial.

3) GRUPOS FUNCIONALES CON UN DOBLE ENLACE CARBONO-OXÍGENO (GRUPOS CARBONILO, C=O)

Los doble enlaces carbono oxígeno se encuentran en algunos de los compuestos más importantes de la química orgánica, los cuales se comportan en forma parecida en muchos aspectos, pero difieren dependiendo de la identidad de los átomos enlazados con el carbono del grupo carbonilo (C=O). Los aldehídos tienen, cuando menos, un hidrógeno enlazado con el C=O; las cetonas, dos carbonos enlazados con el C=O; los ácidos carboxílicos tienen un grupo -OH enlazado al C=O; los ésteres, un oxígeno como el de los éteres enlazado con el C=O; las amidas, un nitrógeno de amina enlazado con el C=O; los cloruros de ácido, un cloro enlazado con el C=O, etc.