

# TEMA 5.

## ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

### MOLECULARES

1. Enlaces más débiles que el enlace covalente.
  - 1.1. Fuerzas entre dipolos.
  - 1.2. Fuerzas de dispersión de London.
  - 1.3. Puente de hidrógeno.
2. Influencia de la estructura sobre las propiedades moleculares.
  - 2.1. Puntos de ebullición.
  - 2.2. Puntos de fusión.
  - 2.3. Solubilidad.
3. Acidez en las moléculas orgánicas.
  - 3.1. Efecto inductivo y fuerza ácida.
  - 3.2. Efectos estéricos y fuerza ácida.
  - 3.3. Influencia de otros efectos sobre la fuerza ácida.
4. Basicidad en las moléculas orgánicas.
  - 4.1. Efecto inductivo y de solvatación en la fuerza básica.
  - 4.2. Efecto resonante y fuerza básica.

## TEMA 5. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MOLECULARES

1. Enlaces más débiles que el enlace covalente. 1.1. Fuerzas entre dipolos. 1.2. Fuerzas de dispersión de London. 1.3. Puente de hidrógeno. 2. Influencia de la estructura sobre las propiedades moleculares. 2.1. Puntos de ebullición. 2.2. Puntos de fusión. 2.3. Solubilidad. 3. Acidez en las moléculas orgánicas. 3.1. Efecto inductivo y fuerza ácida. 3.2. Efectos estéricos y fuerza ácida. 3.3. Influencia de otros efectos sobre la fuerza ácida. 4. Basicidad en las moléculas orgánicas. 4.1. Efecto inductivo y de solvatación en la fuerza básica. 4.2. Efecto resonante y fuerza básica.

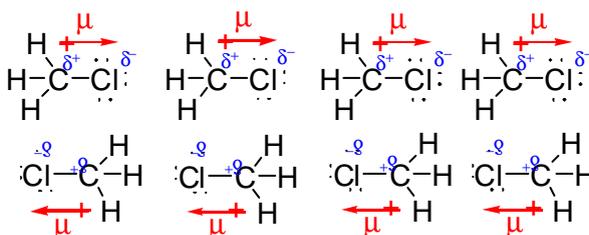
### 1. Enlaces más débiles que el enlace covalente.

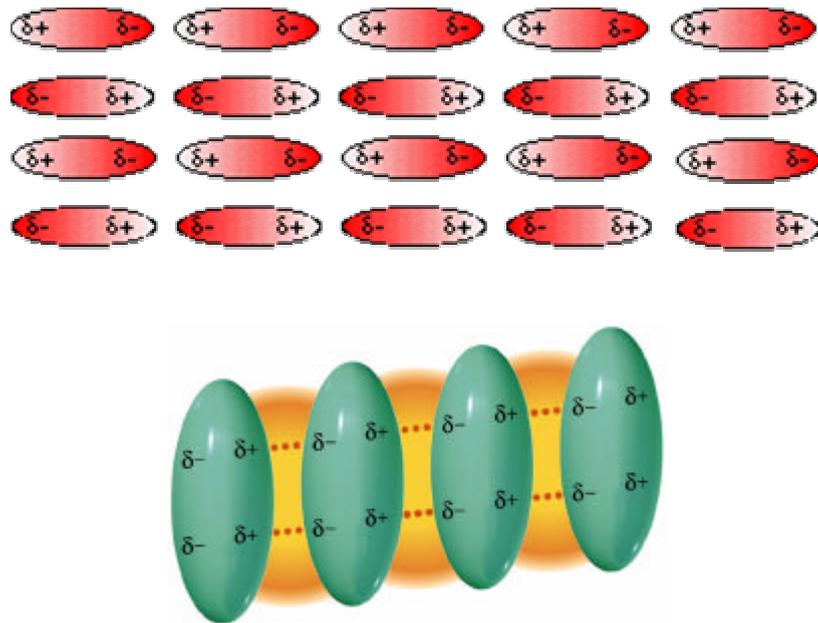
El enlace covalente es la unión que explica el mantenimiento de la unidad estructural de un compuesto orgánico. Además de este enlace intramolecular se pueden dar entre las moléculas una serie de interacciones, mucho más débiles que el enlace covalente, pero que a menudo son las responsables de las propiedades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

Hay tres tipos principales de interacciones intermoleculares que hacen que las moléculas se asocien para formar sólidos y líquidos: las fuerzas entre dipolos de las moléculas polares, las fuerzas de London que afectan a todas las moléculas, y los puentes de hidrógeno que atraen moléculas que tienen grupos OH y NH.

#### 1.1. Fuerzas entre dipolos.

La mayor parte de las moléculas tienen momentos bipolares permanentes como resultado de sus enlaces polares. Cada momento bipolar molecular tiene un extremo positivo y otro negativo. La situación más estable es la que presenta el extremo positivo cerca del extremo negativo de otra molécula. Las moléculas pueden girar y orientarse hacia la situación más estable que es en la orientación positivo-negativo. Las fuerzas entre dipolo-dipolo son fuerzas de atracción intermolecular. En la siguiente figura se indican las orientaciones de atracción y repulsión de las moléculas polares utilizando el clorometano como ejemplo.

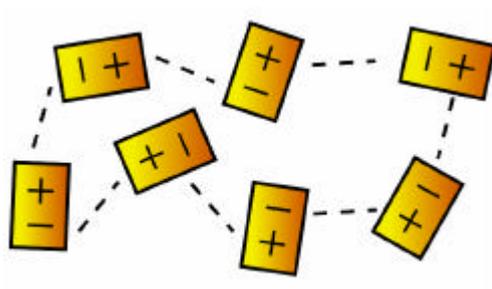




Como las moléculas polares se orientan en la situación positivo-negativo de menor energía y la fuerza neta es de atracción para pasar del estado líquido al gaseoso debe superarse esta atracción, lo cual provoca mayores calores de evaporación y mayores puntos de ebullición para los compuestos de moléculas muy polares.

## 1.2. Fuerzas de dispersión de London.

En las moléculas no polares, como la del tetracloruro de carbono  $\text{CCl}_4$ , la principal 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. Por ejemplo, el  $\text{CCl}_4$  no tiene momento bipolar permanente pero los electrones no están siempre distribuidos de manera uniforme. Cuando una molécula de  $\text{CCl}_4$  se acerca a otra, en la que los electrones estén ligeramente desplazados, se induce un momento bipolar pequeño y temporal, de manera que los electrones en la molécula que se acerca se desplazarán ligeramente apareciendo una interacción atractiva entre dipolos.

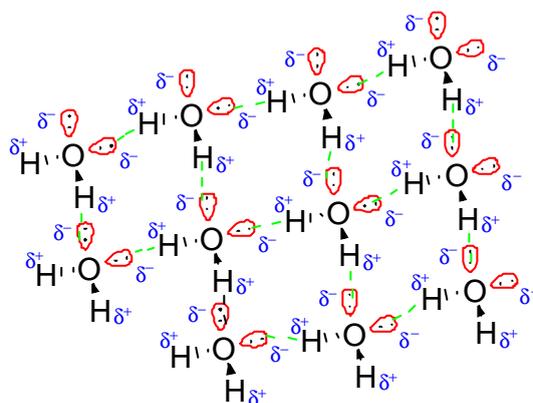


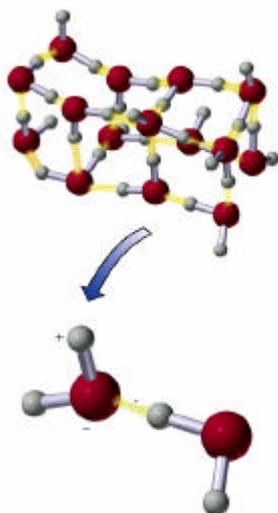
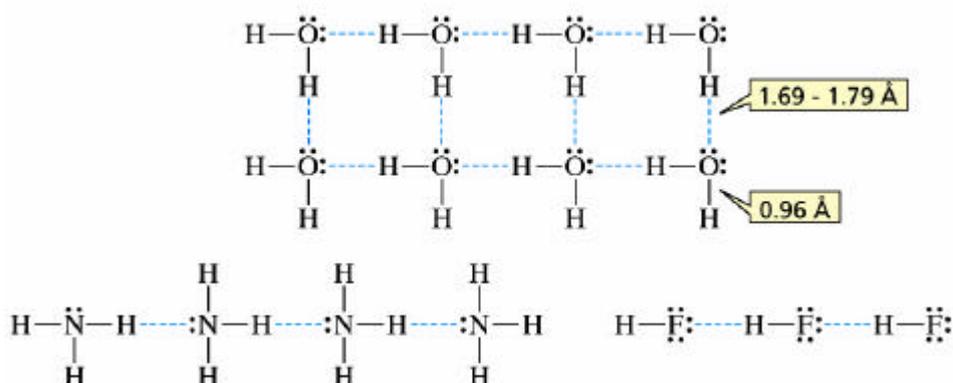
Estos dipolos temporales solo duran una fracción de segundo y cambian continuamente. Sin embargo, se correlacionan de forma que su fuerza neta es de atracción. Esta fuerza de atracción depende del contacto superficial entre las moléculas y por tanto es proporcional al área molecular. El  $\text{CCl}_4$  tiene un área superficial mayor que la del cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) ya que un átomo de cloro es mayor que un átomo de hidrógeno las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de  $\text{CCl}_4$  son más fuertes que las que aparecen entre las moléculas de  $\text{CHCl}_3$ .

Las **fuerzas de Van der Waals** son fuerzas de atracción intermolecular entre dipolos, sean éstos permanentes o inducidos. Son fuerzas de tipo electrostático que unen a las moléculas tanto polares como apolares. Su valor oscila entre 0.1 y 35 KJ/mol.

### 1.3. Puente de hidrógeno.

Un puente de hidrógeno no es un enlace verdadero sino una forma especialmente fuerte de atracción entre dipolos. Un átomo de hidrógeno puede participar en un puente de hidrógeno si está unido a oxígeno, nitrógeno o flúor, porque los enlaces O-H, N-H y F-H están muy polarizados dejando al átomo de hidrógeno con una carga parcial positiva. Este átomo de hidrógeno tiene una gran afinidad hacia electrones no compartidos y forma agregados intermoleculares con los electrones no compartidos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y flúor.

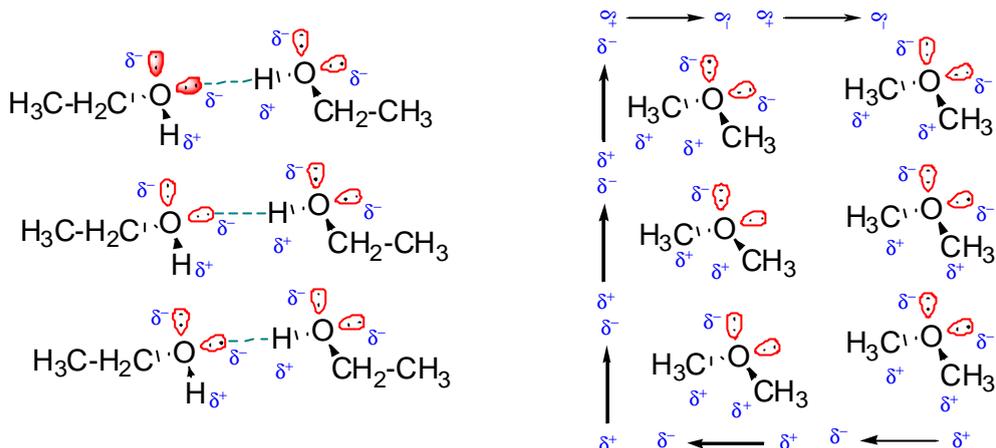




puente de hidrógeno en el agua

Aunque el puente de hidrógeno es una forma de atracción intermolecular es mucho más débil que un enlace covalente normal O-H, N-H y F-H. La ruptura de un puente de hidrógeno requiere de aproximadamente 5 Kcal/mol, en comparación con las 100 kcal/mol que se necesitan para romper un enlace O-H, N-H o F-H. La energía de este tipo de interacción puede oscilar entre 8 y 40 KJ/mol.

El puente de hidrógeno tiene un efecto importante sobre las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, las estructuras y puntos de ebullición del etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OH) y del dimetil éter (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>), dos compuestos isoméricos son de 78°C para el etanol y -25°C para el dimetil éter. Estos dos isómeros poseen el mismo tamaño y peso molecular, sin embargo el etanol tiene un hidrógeno unido a oxígeno y forma puentes de hidrógeno de manera extensa. El dimetil éter no tiene hidrógeno unido a oxígeno, y por tanto no puede formar puentes de hidrógeno. Como resultado de la interacción por puente de hidrógeno el etanol presenta un punto de ebullición de más de 100°C superior al del dimetil éter.



## 2. Influencia de la estructura sobre las propiedades moleculares

Estas fuerzas intermoleculares influyen de la siguiente manera en las propiedades físicas de los compuestos orgánicos:

### 2.1. Puntos de ebullición

El punto de ebullición de un compuesto es la temperatura a la cual el compuesto líquido se convierte en gas. Para que un compuesto se vaporice, las fuerzas que mantienen las moléculas unidas unas a otras deben romperse. Esto significa que el punto de ebullición de un compuesto depende de la tracción entre las moléculas, de manera que si las moléculas se mantienen unidas por fuertes fuerzas, se necesitará mucha energía para apartar las moléculas unas de otras y el compuesto tendrá el punto de ebullición muy alto. Por otra parte, si las fuerzas intermoleculares son débiles, una cantidad de energía relativamente baja será necesaria para separar las moléculas unas de otras, y el compuesto tendrá el punto de ebullición bajo.

Los alcanos tienen punto de ebullición relativamente bajo porque como se trata de moléculas polares las fuerzas intermoleculares que actúan son las de dispersión de London entre dipolos inducidos que son las más débiles. Además estas fuerzas son mayores cuanto mayor es el área de contacto entre moléculas, por eso para moléculas lineales al aumentar el número de C (aumenta el peso molecular) el punto de ebullición también aumenta, sin embargo para un mismo número de C la molécula ramificada presenta un punto de ebullición menor que la lineal.

En el caso de alcoholes, éteres... (moléculas con heteroátomos) con cierto carácter polar, las fuerzas que intervienen son las dipolo-dipolo, más fuertes que las de London. Por tanto, sus puntos de ebullición serán mayores que los de los alcanos.

En el caso de alcoholes y las aminas, además de estas fuerzas entre dipolos intervienen las fuerzas por puente de hidrógeno. Aunque cada puente de hidrógeno sólo supone 5 KJ/mol hay que pensar que hay al menos un puente de H por cada molécula.

Como el O es más electronegativo que el N el punto de ebullición de los alcoholes será mayor que el de las aminas.

## 2.2. Punto de fusión

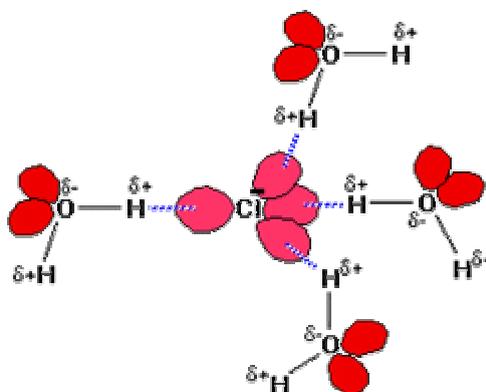
Es la temperatura a la que un sólido se convierte en líquido. En este caso el factor que influye en el valor del punto de fusión es el empaquetamiento de las moléculas. El empaquetamiento determina como se acomodan las moléculas dentro de una red cristalina. Cuanto mejor se ajusten al cristal mayor energía será necesaria para romper la red y, por tanto, mayor será el punto de fusión.

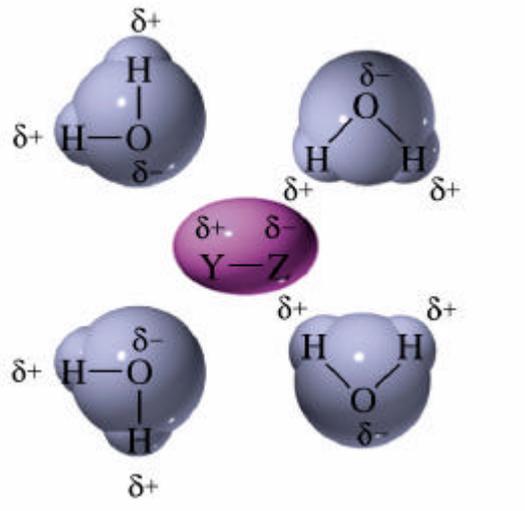
## 2.3. Solubilidad.

Además de afectar a los puntos de ebullición y de fusión, las fuerzas intermoleculares determinan la solubilidad de los compuestos orgánicos. La regla general es que *lo semejante disuelve a lo semejante*, las sustancias polares se disuelven en disolventes polares y las no polares en disolventes no polares.

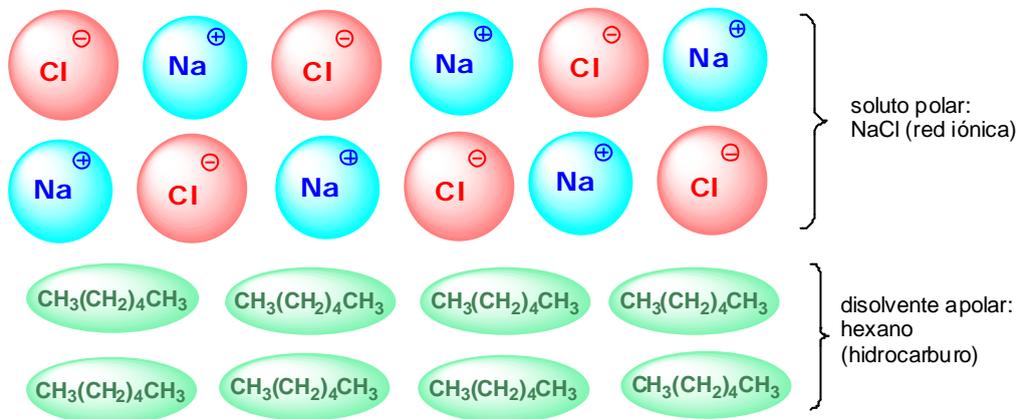
Hay cuatro casos distintos a la hora de considerar los efectos de la polaridad sobre la solubilidad.

- 1) *Un soluto polar con un disolvente polar*, como la disolución del cloruro sódico (soluto polar) en agua (disolvente polar). Se necesita una gran cantidad de energía para separar los iones del cloruro sódico pero el agua puede separarlos porque los solvata. Es decir, las moléculas de agua rodean al ión con el extremo adecuado del dipolo del agua hacia el ión. En el caso del ión positivo, el  $\text{Na}^+$ , el átomo de oxígeno de la molécula de agua es el que se acerca, mientras que los átomos de hidrógeno se acercan a los iones negativos cloruro ( $\text{Cl}^-$ ). Como las moléculas de agua son muy polares se libera una gran cantidad de energía, que junto con el aumento de la entropía, compensa la energía necesaria para romper la red cristalina.



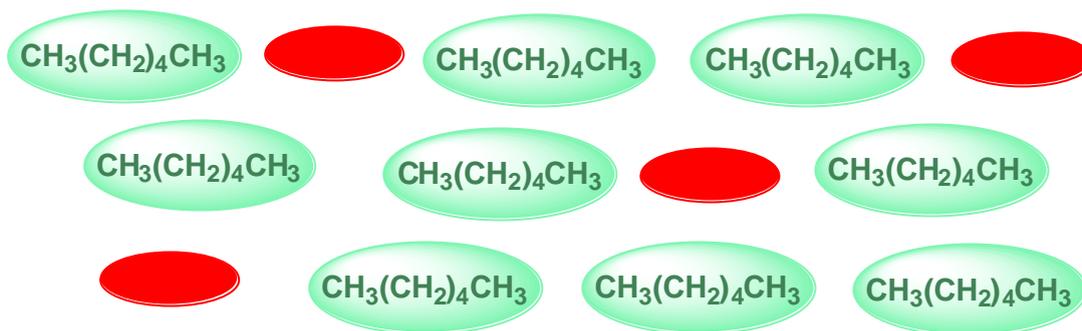


- 2) *Un soluto polar con un disolvente no polar*, como el cloruro sódico (soluto polar) en la gasolina (disolvente no polar). En este caso no se produce la disolución del soluto porque las moléculas no polares de los hidrocarburos que constituyen las gasolinas no solvatan a los iones y no pueden superar la gran energía necesaria para romper la red cristalina.



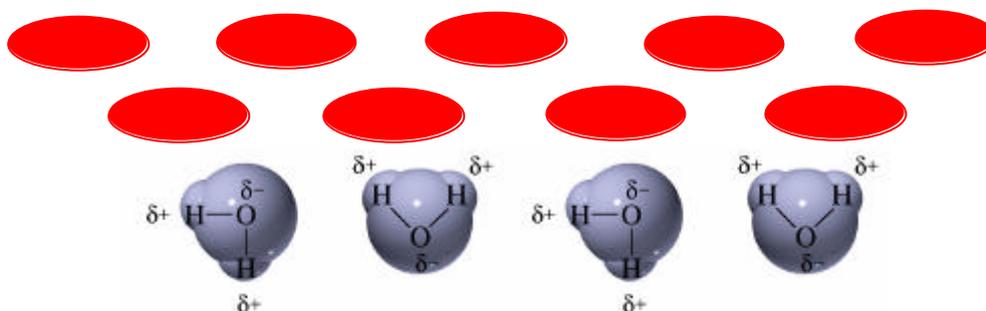
- 3) *Un soluto no polar con un disolvente no polar*, como la cera de parafina que se disuelve en gasolina. La cera de parafina está constituida por largas moléculas de hidrocarburo y por tanto son moléculas no polares que se atraen débilmente, y estas atracciones se compensan fácilmente con las atracciones de van der Waals con el disolvente. Aunque hay poco cambio energético cuando la sustancia no polar se disuelve en el disolvente no polar, hay un gran aumento de la entropía, que hace que el proceso sea favorable.

### Disolución de un soluto no polar en hexano



- 4) *Un soluto no polar con un disolvente polar*, como la cera de parafina y el agua. Las moléculas no polares sólo se atraen débilmente y se necesita poca energía para separarlas. El problema es que las moléculas de agua se atraen fuertemente entre sí, por puentes de hidrógeno. La molécula no polar debería desplazar a estos enlaces, pero casi no se libera energía de solvatación. La red de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua excluye a las moléculas de parafina.

### soluto no polar y agua



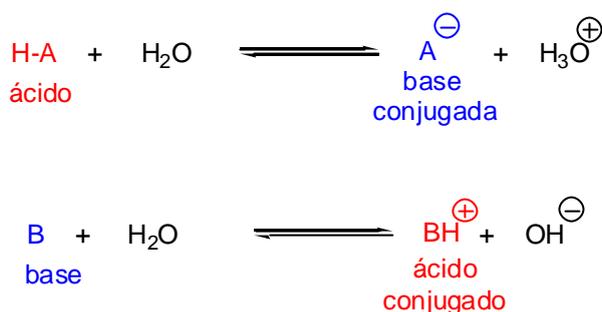
### 3. Acidez en las moléculas orgánicas.

Según la teoría de Arrhenius, desarrollada al final del siglo XIX, un ácido es una sustancia que se ioniza en disolución dando iones  $H^+$  y una base es una sustancia que se ioniza en disolución generando aniones hidroxilos ( $OH^-$ ). Esta definición ayudó a comprender el comportamiento de muchos ácidos y bases pero no explicaba la reactividad de otros compuestos, como el amoníaco  $NH_3$ , que neutraliza a los ácidos pero no contiene una función hidroxilo en su fórmula molecular.

En 1923 Brönsted y Löwry definieron un ácido como una sustancia capaz de ceder protones y una base como una sustancia capaz de aceptar protones. Según

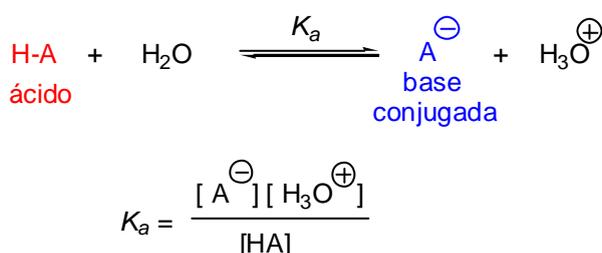
esta definición, cualquier compuesto que contenga un H puede potencialmente actuar como ácido y cualquier compuesto con un par de electrones solitario puede actuar como una base. Las dos especies, ácido y base, se necesitan en cualquier reacción de transferencia de protones, puesto que si una base cede un protón ha de haber una base que lo acepte. Por eso las reacciones de transferencia de protones se les conoce con el nombre de reacciones ácido-base.

Cuando un compuesto pierde un protón, la especie que se genera es su base conjugada. De la misma forma, cuando un compuesto acepta un protón, la especie generada es su ácido conjugado.



Cuanto más fuerte es el ácido más débil será su base conjugada y viceversa. Se podría decir que la basicidad es una medida de la capacidad que posee un compuesto para compartir sus electrones con un protón.

La fuerza de un ácido depende de la capacidad para donar protones. Cuando un ácido se disuelve en agua se disocia hasta alcanzar un equilibrio en el que coexisten especies iniciales (ácido) y finales (base conjugada). Este equilibrio viene definido por su constante  $K_a$  que se denomina constante de disociación ácida.



La constante de acidez es una medida de la fuerza del ácido, de manera que cuanto mayor sea su valor más fuerte será el ácido (mayor facilidad para donar el protón). La acidez también se puede expresar como  $\text{p}K_a$ , que se define como:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

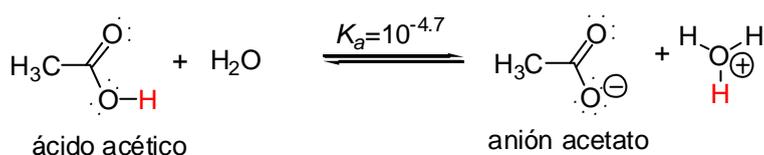
Cuanto menor sea el  $pK_a$  mayor será la acidez del compuesto.

Determinados compuestos orgánicos poseen características ácidas. Los más importantes son:

- Los ácidos carboxílicos ( $RCOOH$ ) con  $pK_a$  del orden de 3 a 5. Estos compuestos son, al igual que el agua, anfotéricos y por tanto capaces de actuar como ácidos o como bases.
- Los alcoholes, mucho menos ácidos que los ácidos carboxílicos, con valores de  $pK_a$  alrededor de 16. Son también de anfóteros.
- Los sales de amonio, ácidos conjugados de las aminas, tienen un valor de  $pK_a$  entre 5-10, y son más ácidos que los alcoholes.

Especies	Valores $pK_a$
Ácidos carboxílicos	Alrededor de 5
Aminas protonadas	Alrededor de 10
Alcoholes	Alrededor de 15

Un ácido carboxílico se puede disociar en agua para dar un protón y un ión carboxilato. Normalmente, los valores de la constante de acidez ( $K_a$ ) de los ácidos carboxílicos simples son de alrededor de  $10^{-5}$  ( $pK_a=5$ ). Por ejemplo, la constante de acidez del del ácido acético ( $CH_3COOH$ ) es de  $10^{-4.7}$  ( $pK_a=4.7$ ).



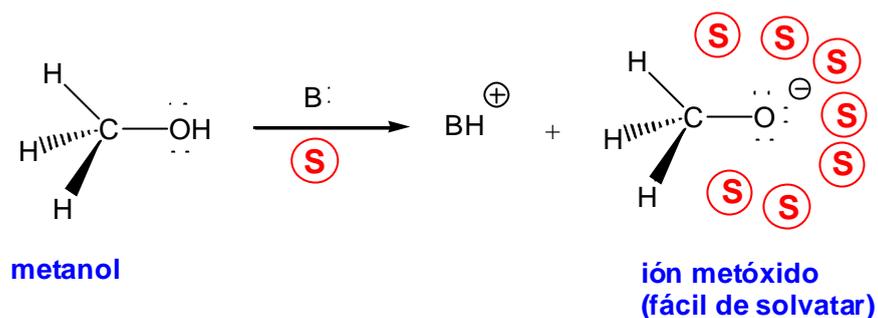
Aunque los ácidos carboxílicos no son tan ácidos como los ácidos minerales ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) son mucho más ácidos que los alcoholes. Por ejemplo, el ácido acético es  $10^{11}$  veces más ácido que los alcoholes más ácidos. De hecho, el ácido acético concentrado puede provocar quemaduras graves en contacto con la piel.

Al igual que el protón del hidroxilo del agua, el protón del hidroxilo de un alcohol es débilmente ácido. Una base fuerte puede sustraer el protón del hidroxilo de un alcohol para generar un alcóxido.

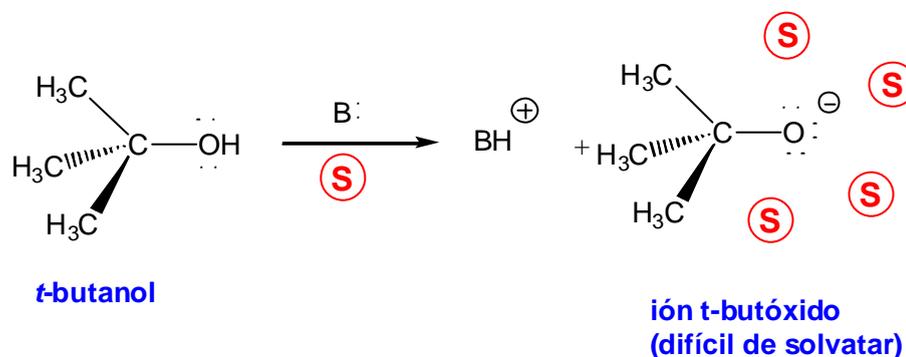


solvatación de la base conjugada del alcohol, el ión alcóxido: la solvatación tiene un efecto estabilizante sobre el anión alcóxido y cuanto más solvatado esté más desplazado hacia la derecha estará el equilibrio ácido-base.

El anión metóxido, la base conjugada del metanol, es relativamente pequeño y se rodea de un número relativamente elevado de moléculas de agua de solvatación. De esta forma la densidad electrónica asociada al átomo de oxígeno se reparte entre las moléculas de agua de solvatación y la especie se estabiliza:



El anión *t*-butóxido es mucho más voluminoso que el anión metóxido y la aproximación de las moléculas de agua del disolvente al átomo de oxígeno que transporta la carga negativa se ve muy impedida.

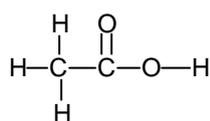


En consecuencia, el anión *t*-butóxido está menos solvatado que el anión metóxido; la carga negativa del anión *t*-butóxido solvatado está menos repartida que en el anión metóxido solvatado y por tanto el anión *t*-butóxido se estabiliza menos por solvatación. El equilibrio ácido-base del *t*-butanol se desplaza menos a la derecha que en el metanol y como consecuencia el *t*-butanol es un ácido más débil que el metanol.

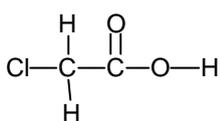
### 3.1. Efecto inductivo y fuerza ácida.

Un sustituyente que estabilice al anión carboxilato aumenta la disociación y produce un ácido más fuerte. Los átomos electronegativos aumentan la fuerza de un ácido porque su efecto inductivo electrón-atrayente contribuye a deslocalizar la carga negativa del anión carboxilato. Este efecto inductivo puede ser muy grande si están presentes uno o más grupos electrón-atrayentes en el átomo de carbono  $\alpha$ . Por ejemplo, el ácido cloroacético ( $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ) tiene un  $\text{p}K_a$  de 2.86, lo que indica que es un ácido más fuerte que el acético ( $\text{p}K_a = 4.74$ ). El ácido dicloroacético ( $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ ) es todavía más fuerte, con un  $\text{p}K_a$  de 1.26. El ácido tricloroacético ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ) tiene un  $\text{p}K_a$  de 0.64, comparable en fuerza a algunos de los ácidos minerales.

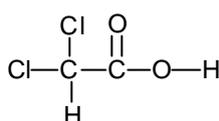
La magnitud del efecto de un sustituyente depende de su distancia al grupo carboxilo. Los sustituyentes electrón-atrayentes en el carbono  $\alpha$  son los más eficaces a la hora de aumentar la fuerza de un ácido. Los sustituyentes más alejados tienen efectos mucho más pequeños sobre la acidez, lo que pone de manifiesto que los efectos inductivos decrecen rápidamente con la distancia.



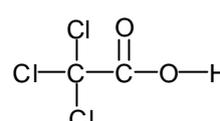
ácido acético  
 $\text{p}K_a = 4.74$



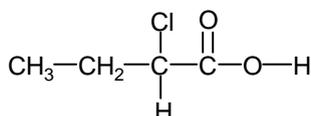
ácido cloroacético  
 $\text{p}K_a = 2.86$



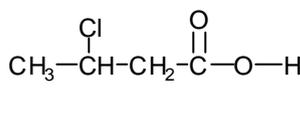
ácido dicloroacético  
 $\text{p}K_a = 1.26$



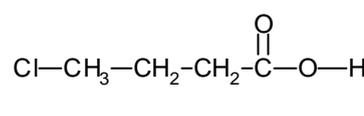
ácido tricloroacético  
 $\text{p}K_a = 0.64$



ácido 2-clorobutanoico  
 $\text{p}K_a = 2.86$

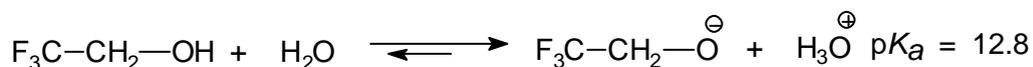
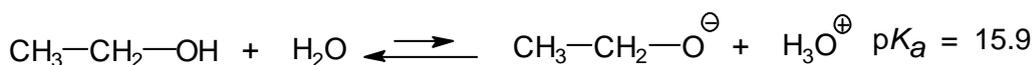


ácido 3-clorobutanoico  
 $\text{p}K_a = 4.05$



ácido 4-clorobutanoico  
 $\text{p}K_a = 4.52$

El aumento de la acidez provocada por el efecto electrón-atrayente también se pone de manifiesto en los alcoholes. Por ejemplo, el 2,2,2-trifluoroetanol ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{p}K_a = 12.8$ ) es más de mil veces más ácido que el etanol ( $\text{p}K_a = 15.9$ ), porque el anión trifluoroetóxido está más estabilizado que el etóxido debido al efecto atrayente sobre la carga negativa que ejercen los átomos de halógeno.



En la siguiente tabla se comparan las constantes de disociación ácida de algunos alcoholes.

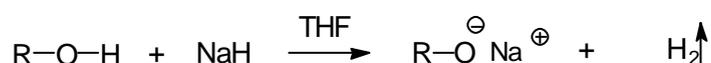
Alcohol	Estructura	$K_a$	$pK_a$
Metanol	CH <sub>3</sub> -OH	$3.2 \times 10^{-16}$	15.5
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	$1.3 \times 10^{-16}$	15.9
2-Cloroetanol	Cl-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	$5.0 \times 10^{-15}$	14.3
2,2,2-Trifluoroetanol	F <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -OH	$4.0 \times 10^{-13}$	12.4
Isopropanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OH	$1.0 \times 10^{-18}$	18.0
<i>t</i> -Butanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OH	$1.0 \times 10^{-19}$	19.0
Ciclohexanol	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -OH	$1.0 \times 10^{-18}$	18.0
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	$1.0 \times 10^{-10}$	10.0
comparación con otros ácidos			
Agua	H <sub>2</sub> O	$1.8 \times 10^{-16}$	15.7
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	$1.6 \times 10^{-5}$	4.8
Ácido clorhídrico	HCl	$1.6 \times 10^2$	-2.2

Los alcóxidos metálicos derivados de metanol y etanol se suelen generar mediante la reacción del correspondiente alcohol con sodio metálico.

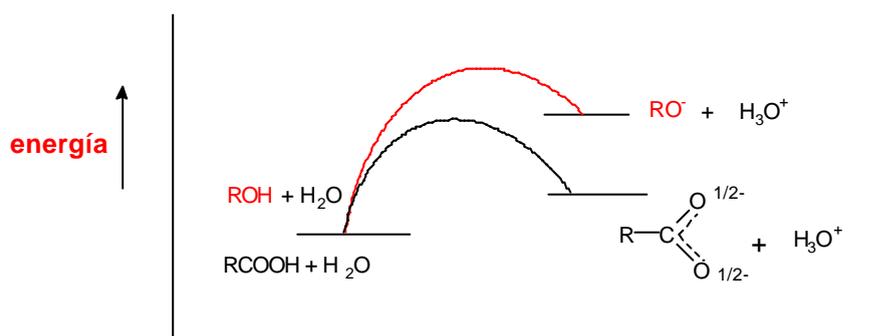
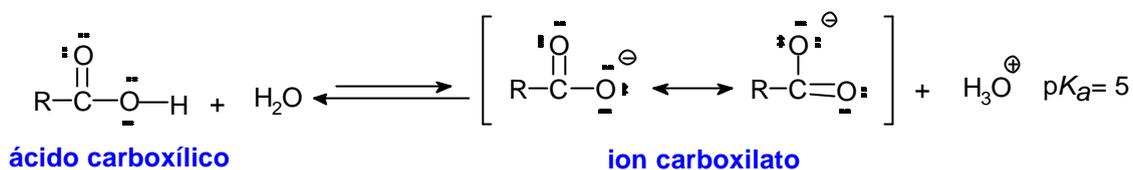
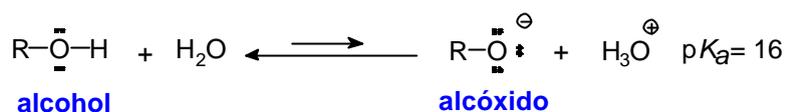


Con estos dos alcoholes primarios, metanol y etanol, la reacción con el sodio metálico es relativamente rápida. Los alcoholes secundarios reaccionan más lentamente y con los alcoholes terciarios, como el *t*-butanol, la reacción con el sodio es muy lenta y por ello se emplea potasio, más reactivo que el sodio, para generar el anión *t*-butóxido.

La reacción de alcoholes con hidruros metálicos, como NaH o KH, también permite transformar cuantitativamente a los alcoholes en los correspondientes alcóxidos:

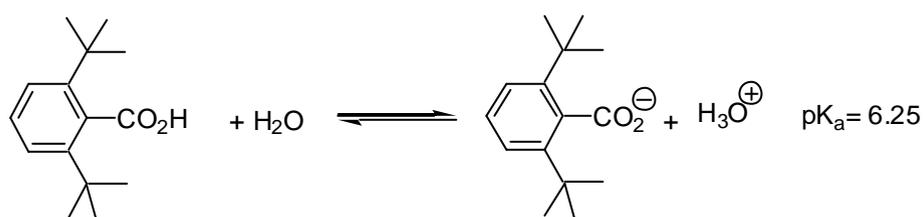
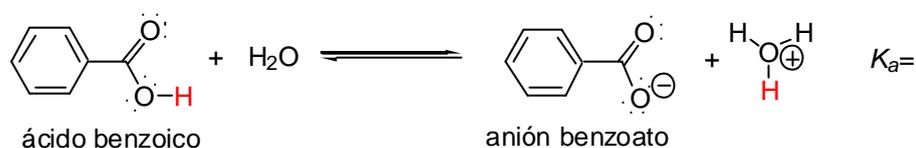


La disociación de un ácido o un alcohol implica, en ambos casos, la ruptura heterolítica de un enlace O-H, pero cuando la disociación se produce sobre el ácido carboxílico se genera un anión carboxilato con la carga negativa repartida por igual sobre dos átomos de oxígeno, mientras que la ionización de un alcohol genera un anión alcóxido, en el que la carga negativa se encuentra casi en su totalidad sobre un sólo átomo de oxígeno. La deslocalización de la carga en el anión carboxilato hace que éste sea mucho más estable que un anión alcóxido y por tanto, la disociación de un ácido carboxílico es menos endotérmica que la de un alcohol.



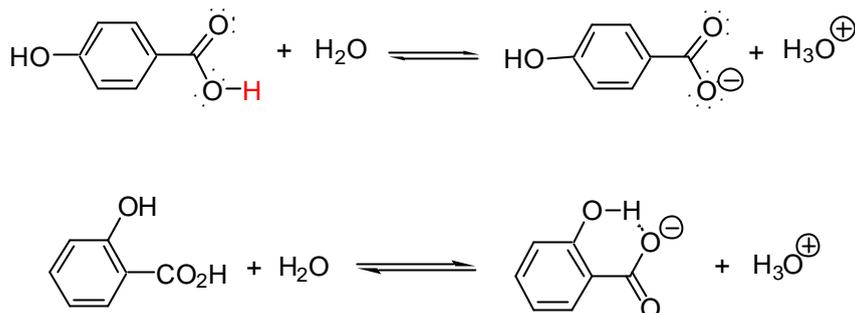
### 3.2. Efectos estéricos y fuerza ácida.

Los efectos estructurales que proceden de interacciones espaciales entre los grupos se denominan **efectos estéricos**. Los efectos estéricos también pueden jugar un papel importante en la acidez. El impedimento estérico a la solvatación, causado por el tamaño del ácido o del disolvente, puede inhibir la estabilización de la base conjugada por parte del disolvente y, en consecuencia, disminuir la acidez. Por ejemplo, el ácido benzoico es un ácido más fuerte que el ácido 2,6-di-*t*-butilbenzoico ya que en el primero el grupo ácido carboxílico está rodeado tan sólo de un anillo aromático y las moléculas de agua pueden solvatar sin dificultad al anión carboxilato que se forma, sin embargo, en el caso del ácido 2,6-di-*t*-butilbenzoico, los dos sustituyentes, que presentan un elevado volumen, se sitúan rodeando al grupo carboxílico por lo que una vez el ácido cede el protón y se forma el anión carboxilato, las moléculas de agua no pueden acercarse a dicho anión debido al impedimento estérico producido por los dos grupos *t*-butilos. Esta incapacidad del disolvente para rodear al anión hace que el proceso de solvatación no sea efectivo y por tanto, el anión estará menos estabilizado que en el caso del ácido benzoico donde este impedimento estérico no se produce.



### 3.3. Influencia de otros efectos sobre la fuerza ácida.

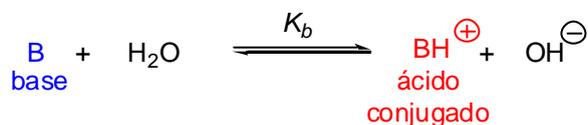
El ácido *o*-hidroxibenzoico es unas 40 veces más ácido que el ácido *p*-hidroxibenzoico. Esto se explica por la estabilización adicional que consigue el anión *o*-hidroxibenzoato por formación de un puente de hidrógeno intramolecular. Este puente de hidrógeno no se puede formar en el anión *p*-hidroxibenzoato. Como esta anión está menos estabilizado, el equilibrio se desplaza menos hacia la derecha y el ácido *p*-hidroxibenzoico es menos fuerte que el ácido *o*-hidroxibenzoico,



#### 4. Basicidad en las moléculas orgánicas

Tal y como se ha descrito en el apartado anterior Brönsted y Löwry definieron un una base como una sustancia capaz de aceptar protones. Según esta definición, cualquier compuesto con *un par de electrones solitario* puede actuar como una base.

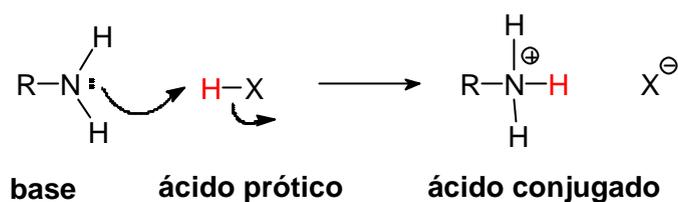
Cuando un compuesto acepta un protón, la especie generada es su ácido conjugado. La fuerza básica se puede medir por la constante de basicidad  $K_b$  (o  $pK_b = -\log K_b$ ) de manera que las sustancias que presenten constantes de basicidad elevadas ( $pK_b$  pequeña) se comportan como bases fuertes y si tienen constantes de basicidad pequeñas ( $pK_b$  grandes) se comportan como bases débiles.



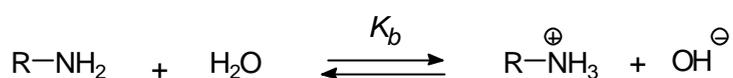
$$K_b = \frac{[\text{BH}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{B}]}$$

Las bases más usuales de la Química Orgánica son las aminas. Una amina puede comportarse como una base de Lewis debido al par de electrones no enlazantes sobre el átomo de nitrógeno. Una amina puede actuar también como base de Bronsted-Lowry aceptando el protón de un ácido.

### Reacción de una amina como base



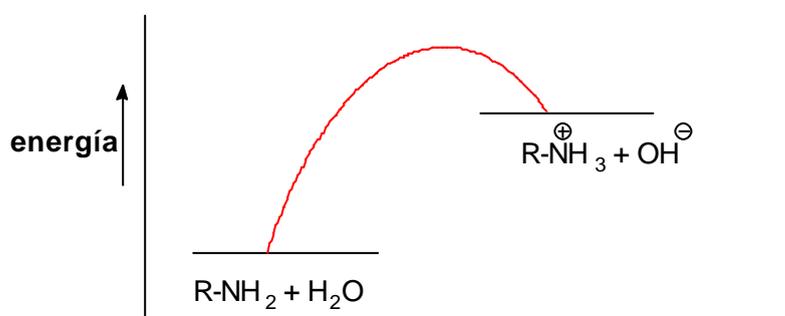
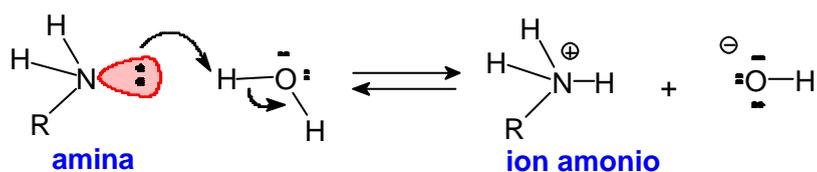
Como las aminas son bases fuertes, sus disoluciones acuosas son básicas. Una amina puede sustraer un protón del agua, formando un ión amonio y un ión hidroxilo. A la constante de equilibrio de esta reacción se le llama constante de basicidad de la amina y se representa por  $K_b$ .



$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{R-NH}_2]}$$

Los valores de  $K_b$  para la mayoría de las aminas son del orden de  $10^{-3}$  y el equilibrio de la reacción de disociación se encuentra desplazado hacia la izquierda.

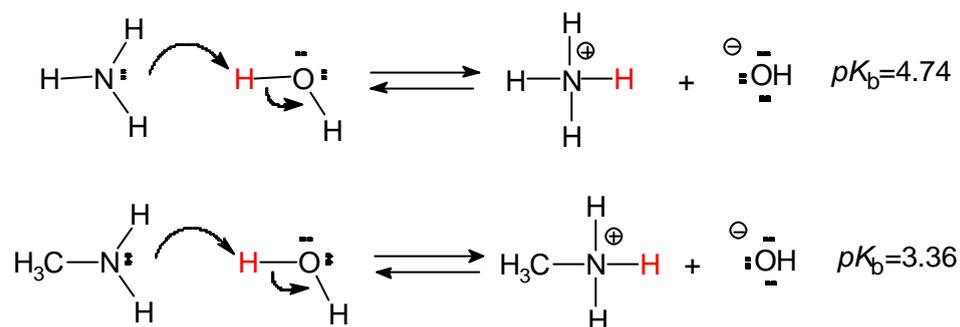
A continuación, se muestra un diagrama de energía para la reacción de una amina con agua.



#### 4.1. Efecto inductivo y de solvatación en la fuerza básica.

Cualquier característica estructural que estabilice al ión amonio (en relación con la amina libre) desplaza la reacción hacia la derecha, haciendo que la amina sea una base más fuerte. Por el contrario, cualquier característica estructural que tienda a estabilizar a la amina libre (en relación con el ión amonio) desplaza la reacción hacia la izquierda, haciendo que la amina sea una base más débil.

Las alquilaminas son bases más fuertes que el amoníaco. Por ejemplo la metilamina (amina primaria,  $pK_b = 4.74$ ) es más básica que el amoníaco ( $pK_b = 3.36$ ).



La diferencia de basicidad entre la metilamina y el amoníaco se explica por el efecto electrón-dador de los grupos alquilo. En el caso de la metilamina, el grupo metilo ayuda a estabilizar la carga positiva del nitrógeno, lo que provoca una disminución de la energía potencial del catión metilamonio y desplaza el equilibrio hacia la derecha.

Siguiendo el anterior razonamiento, se debería esperar que las aminas secundarias fuesen bases más fuertes que las aminas primarias, y las aminas terciarias fuesen bases más fuertes que las aminas secundarias. La situación real es más complicada debido a la solvatación. Como los iones amonio tienen carga positiva, están fuertemente solvatados por el agua y la energía de solvatación contribuye a aumentar su estabilidad. Si el átomo de nitrógeno en el catión amonio presenta muchos grupos alquilo (caso de las aminas secundarias y terciarias) la solvatación se ve dificultada porque las moléculas de agua no se pueden acercar al átomo de nitrógeno que porta la carga positiva.

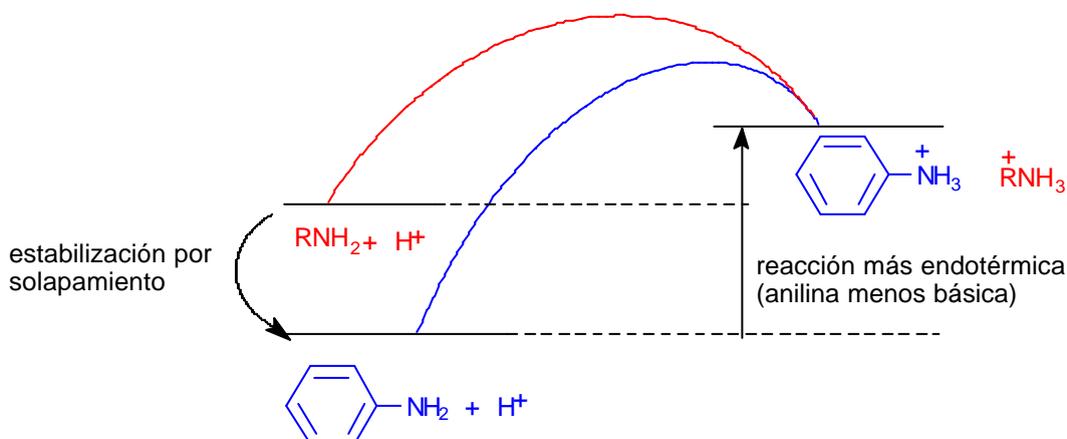
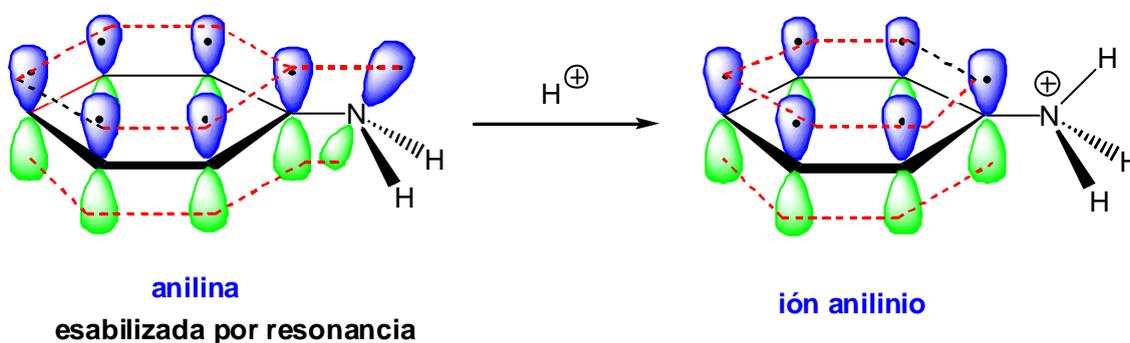
Por tanto, los grupos alquilo sobre los átomos de nitrógeno en las aminas ejercen dos efectos contrapuestos: por una parte estabilizan al catión amonio por efecto inductivo electrón-dador, pero por otra desestabilizan al catión amonio al impedir una buena solvatación. Como resultado de todo ello, las aminas primarias, secundarias y terciarias muestran valores semejantes de basicidad.

En fase gaseosa no puede actuar el efecto de solvatación del catión amonio y en este caso el efecto inductivo electrón-dador hace que una amina terciaria sea más básica que una amina secundaria y ésta más básica que una amina primaria.

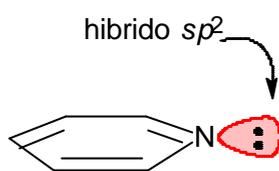
#### 4.2. Efecto resonante y fuerza básica.

Las aminas aromáticas son bases mucho más débiles que las aminas alifáticas. Esta disminución de la basicidad se debe a la deslocalización por resonancia de los electrones no enlazantes de la amina.

En la anilina el par aislado de electrones no enlazantes en el nitrógeno está deslocalizado sobre el sistema  $\pi$  del anillo aromático. Este solapamiento es imposible en el ión anilinio y por ello el reactivo está estabilizado en comparación con el producto. La reacción está desplazada hacia la izquierda y la anilina no es tan básica como las aminas alifáticas.

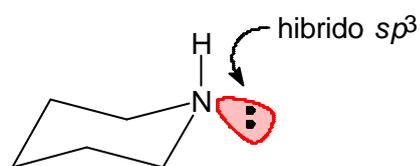


Los efectos de hibridación también juegan un papel en la basicidad de las aminas. Por ejemplo, la piridina es una base más débil que las aminas alifáticas, como la piperidina. En la piridina, el par de electrones no enlazantes ocupan un orbital con hibridación  $sp^2$  y en la piperidina ocupan un orbital con hibridación  $sp^3$ . Cuanto mayor es el carácter s de un orbital mayor es la atracción que ejerce el núcleo sobre los electrones. En la piridina, el par electrónico solitario está en un orbital con más carácter s que el orbital que ocupa el par de electrones solitarios de la piperidina y por tanto los electrones están menos disponibles para unirse al protón.



**piridina**

$pK_b = 8.75$



**piperidina**

$pK_b = 2.88$