

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. a) Interacciones moleculares entre moléculas polares. b) Interacciones moleculares entre moléculas apolares. 1.2. Interacciones moleculares por *punto 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 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 tres tipos principales de interacciones intermoleculares que hacen que las moléculas se asocien para formar sólidos y líquidos:

- a) Las fuerzas entre dipolos de las moléculas polares.
- b) Las fuerzas de London, que afectan a todas las moléculas.
- c) Los puentes de hidrógeno que actúan en moléculas que tienen enlaces OH y NH.

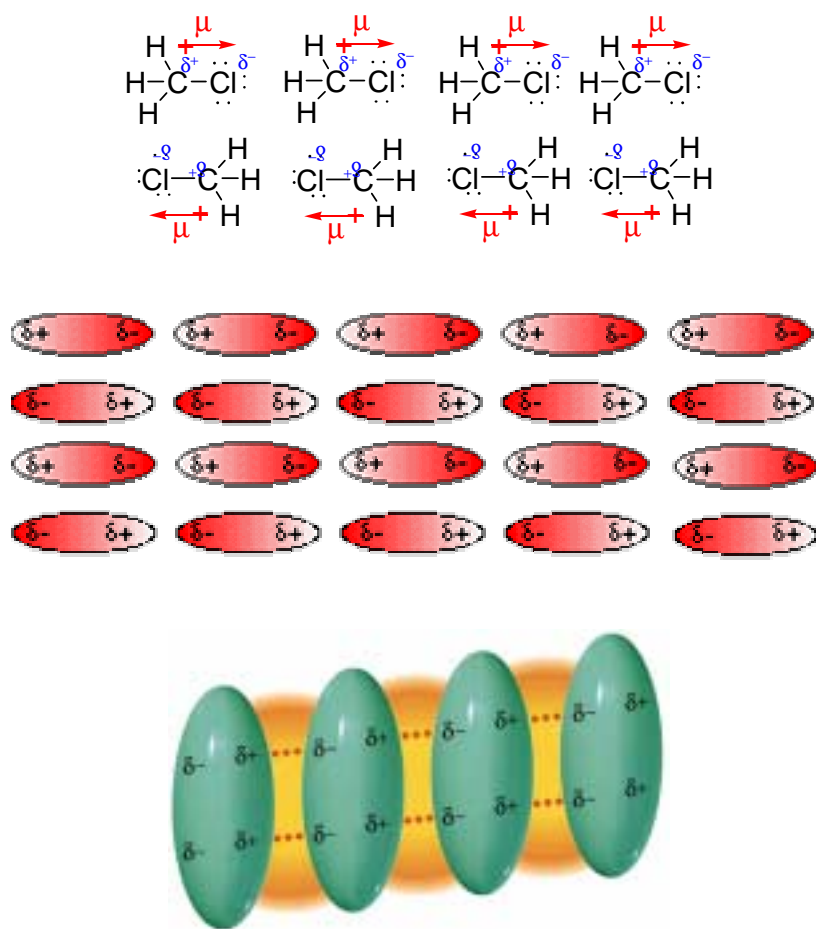
1.1. Fuerzas entre dipolos.

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. En la siguiente figura se indican las orientaciones de atracción y repulsión de las moléculas polares utilizando el clorometano (CH_3Cl) como ejemplo.

Diferentes representaciones de la ordenación intermolecular en el clorometano



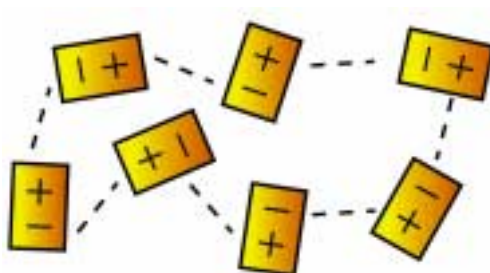
En el estado líquido el resultado de la orientación positivo-negativo es una fuerza de atracción neta que mantiene unidas a las moléculas. Para pasar del estado líquido al gaseoso debe superarse esta fuerza de atracción intermolecular, lo que explica el que los compuestos muy polares tengan mayores calores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

b) Interacciones moleculares entre moléculas apolares: fuerzas de dispersión de London.

En las moléculas no polares, como la del tetracloruro de carbono 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. El CCl_4 no tiene momento dipolar permanente, sin embargo, cuando se provoca un desplazamiento transitorio de la densidad electrónica, por ejemplo por el acercamiento de las nubes electrónicas de dos moléculas, se induce un momento dipolar pequeño y temporal que provoca una atracción intermolecular. Estos dipolos temporales solo duran una fracción de segundo y cambian continuamente de orientación. 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.

En el siguiente dibujo se representan esquemáticamente las atracciones intermoleculares que se producen en el seno del tetracloruro de carbono. El dipolo transitorio que se genera en la molécula de CCl_4 se ha simbolizado con un rectángulo que contiene los signos + y -. En un momento determinado los dipolos inducidos se orientan de forma que los polos de signo opuesto se atraen dando como resultado una fuerza neta de atracción.

Representación esquemática de la atracción intermolecular por fuerzas de London en el CCl_4

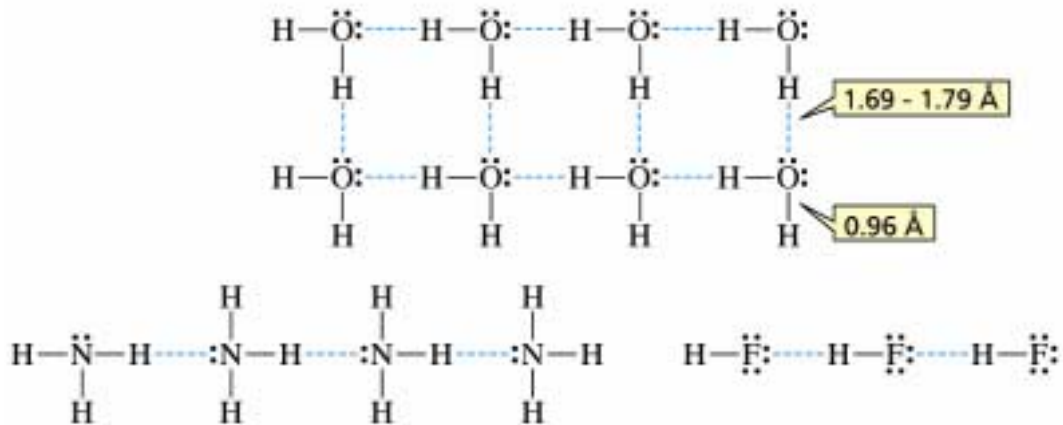


1.2. Interacciones moleculares por puente de hidrógeno

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.

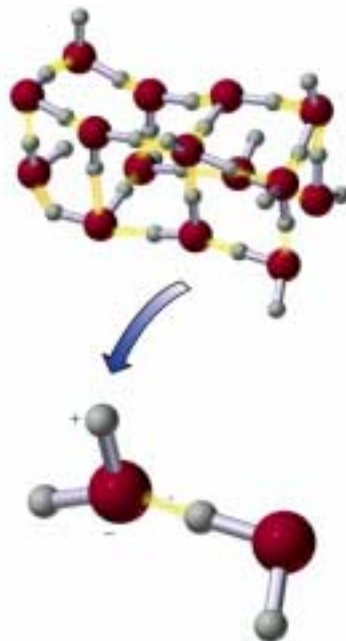
A continuación se representan a modo de comparación las interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas de agua, entre moléculas de amoníaco (NH_3) y ente moléculas de fluoruro de hidrógeno (HF):

Interacciones por puente de hidrógeno en la molécula de H_2O , NH_3 y HF



En la siguiente figura se describe la interacción entre dos moléculas de agua mediante un puente de hidrógeno y la formación de agregados intermoleculares de agua por el efecto de los puentes de hidrógeno:

Interacciones por puente de hidrógeno en la molécula de agua: formación de agregados intermoleculares

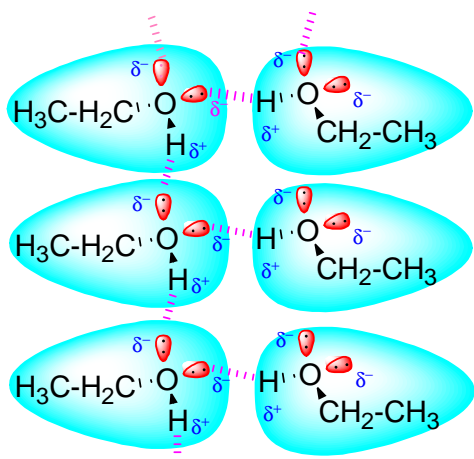


Aunque el puente de hidrógeno es una forma de atracción intermolecular es mucho más débil que un enlace covalente normal O-H, N-H y F-H. La energía de este tipo de interacción puede oscilar entre 8 y 40 KJ/mol.

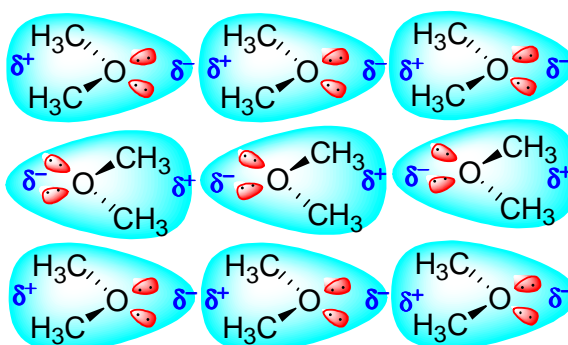
El puente de hidrógeno tiene un efecto importante sobre las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, el etanol y del dimetil éter son dos compuestos isoméricos de fórmula molecular C_2H_6O , cuyo tamaño y peso molecular son similares. Sin embargo, el etanol hierve a 78°C mientras que el punto de ebullición del dimetiléter es de -25°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.

En la siguiente figura se representan esquemáticamente las interacciones por puente de hidrógeno entre las moléculas de etanol y las interacciones dipolo-dipolo, mucho más débiles, entre las moléculas de dimetil éter.

Interacciones por puente de hidrógeno en el etanol



Interacciones dipolo-dipolo en el dimetil éter



2. Influencia de la estructura sobre las propiedades moleculares

Las 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 atracción entre las moléculas, de manera que si las moléculas se mantienen unidas por interacciones fuertes, se necesitará mucha energía para separar las moléculas unas de otras y el compuesto tendrá el punto de ebullición muy alto. Por otra parte, si las fuerzas intermoleculares son débiles, se necesitará una cantidad de energía relativamente baja para separar las moléculas unas de otras, y el compuesto tendrá el punto de ebullición bajo.

Los alcanos, constituidos por moléculas apolares, tienen puntos de ebullición relativamente bajos porque las atracciones intermoleculares se deben a la interacción entre dipolos inducidos (fuerzas de dispersión de London), y este tipo de interacciones son de carácter débil. Las fuerzas de dispersión de London son proporcionales a la superficie de contacto entre las moléculas lo que explica que los alcanos formados por moléculas lineales (mayor superficie de contacto) tengan mayores puntos de ebullición que sus isómeros formados por moléculas ramificadas (menor superficie de contacto)

Los puntos de ebullición de los éteres, los haluros de alquilo, y en general de las moléculas con heteroátomos, son más altos que los de los hidrocarburos de similar peso molecular debido a la presencia de interacciones intermoleculares dipolo-dipolo, que son más intensas que las interacciones de London.

En el caso de los alcoholes y las aminas, además de las interacciones entre dipolos, intervienen las fuerzas por puente de hidrógeno, mucho más fuertes que las primeras. Por ello, los puntos de ebullición de los alcoholes son más altos que los puntos de ebullición de los éteres de igual peso molecular.

Los alcoholes también presentan mayor punto de ebullición que las aminas de igual peso molecular. La explicación a este hecho reside en la mayor electronegatividad del átomo de oxígeno en comparación con el átomo de nitrógeno, que hace que los puentes de hidrógeno O-H sean más fuertes que los puentes de hidrógeno N-H.

2.2. Punto de fusión

Es la temperatura a la que un sólido se convierte en líquido. El factor determinante del punto de fusión es el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina: cuanto mejor se ajusten al cristal mayor será la energía necesaria para romper la red y, por tanto, mayor será el punto de fusión.

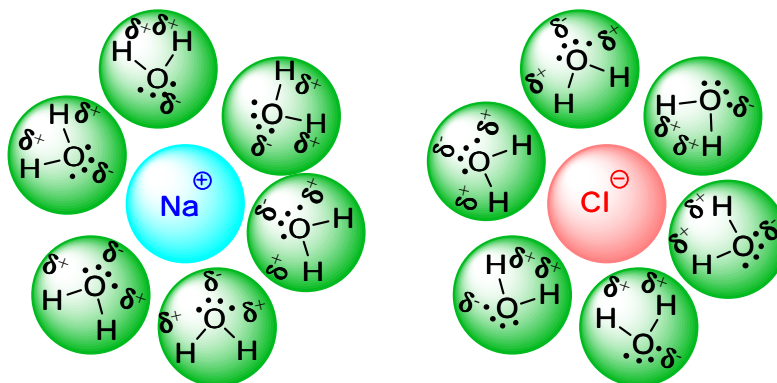
2.3. Solubilidad.

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.

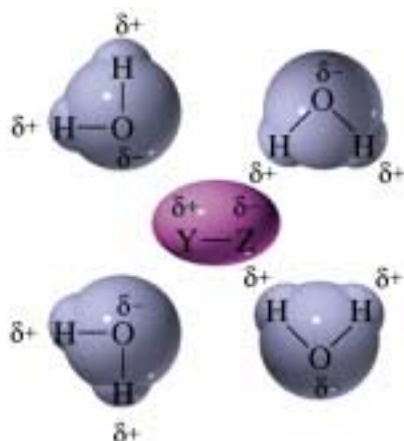
a) *Un soluto polar con un disolvente polar.* por ejemplo la disolución del cloruro sódico (NaCl, compuesto iónico, soluto muy polar) en agua (H₂O, disolvente polar). Para conseguir la disolución de un cristal es necesario romper la atracción electrostática que los iones de signo opuesto se ejercen mutuamente en una red cristalina. Para separar a los iones se necesita una gran cantidad de energía pero el agua, un disolvente muy polar, es capaz de disolver a muchos sólidos iónicos mediante un proceso de solvatación. En la disolución del NaCl, los cationes sodio (Na⁺) quedan rodeados por una esfera de moléculas de agua que dirigen su extremo negativo (el átomo de oxígeno) hacia los cationes: Al mismo tiempo, los aniones cloruro (Cl⁻) se rodean de una esfera de moléculas de agua que dirigen su extremo positivo (los átomos de hidrógeno) hacia los iones negativos. La energía liberada en el proceso de solvatación, junto con el aumento de la entropía, compensa la energía necesaria para romper la red cristalina y el resultado neto es la disolución de los cristales de NaCl.

Solvatación de los aniones Cl⁻ y los cationes Na⁺ por las moléculas de agua

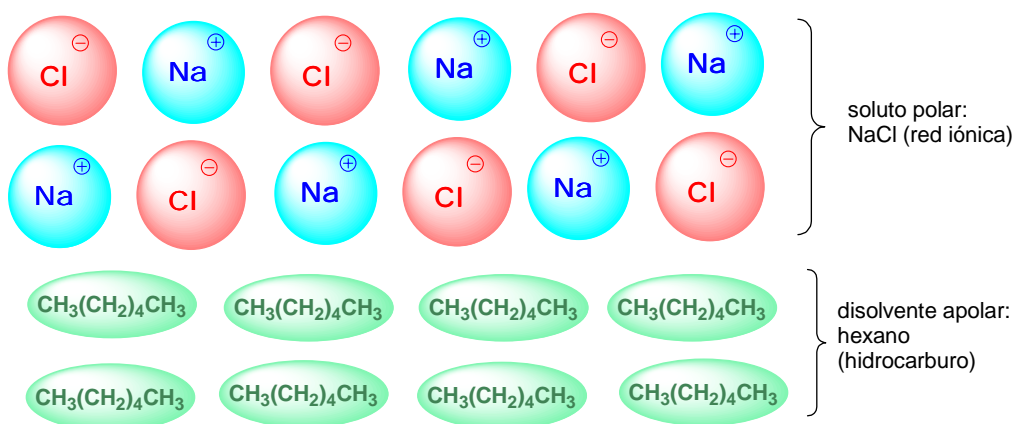


Otro ejemplo de interacción entre un soluto polar y un disolvente polar es el de la disolución del HCl en agua. En este caso se produce la ordenación de las moléculas de soluto y disolvente de manera que las moléculas de agua rodean al cloruro de hidrógeno acercando los oxígenos a la parte positiva (H) del dipolo que forma la molécula de HCl y acercando los hidrógenos hacia la parte negativa (Cl) del dipolo que forma la molécula de HCl. En la siguiente figura se ha representado esta interacción para el caso general de una molécula polar simbolizada como Y-Z.

Interacciones electrostáticas entre el agua y un soluto polar cualquiera



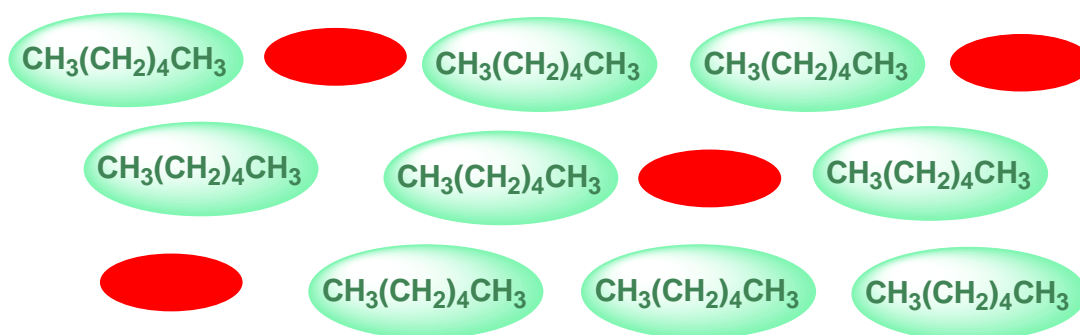
b) *Un soluto polar con un disolvente no polar*, por ejemplo la adición de cloruro sódico (NaCl, soluto polar) a hexano (disolvente no polar). En este caso no se produce la disolución del soluto porque las moléculas no polares del hidrocarburo no solvatan a los iones y no pueden superar la gran energía que se necesita para romper la red cristalina.



c) *Un soluto no polar con un disolvente no polar*, por ejemplo la disolución de la cera de parafina (soluto no polar) en hexano (disolvente no polar). La cera de parafina está constituida por largas moléculas de hidrocarburo no polares que se atraen débilmente, por interacciones de London. Estas atracciones se compensan fácilmente con las atracciones de van der Waals con el disolvente. Aunque el intercambio energético es mínimo, la fuerza impulsora que explica la disolución de la cera de parafina en hexano es el gran aumento de la entropía que se produce en el proceso de disolución.

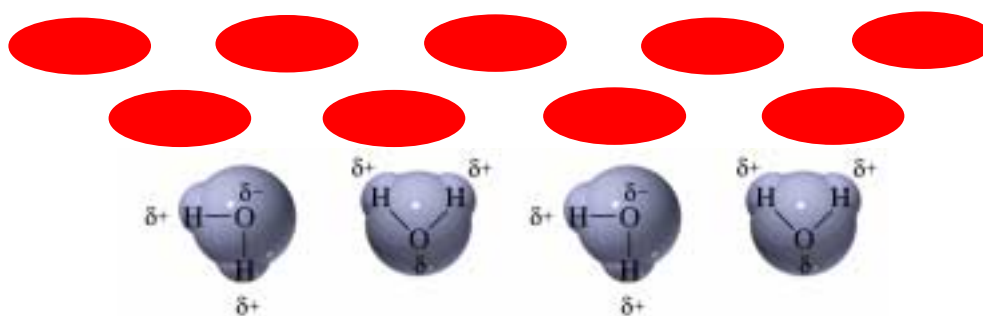
En la siguiente figura se ha simbolizado al soluto no polar con una figura ovalada de color rojo que se acomoda perfectamente entre las moléculas de hexano.

Disolución de un soluto no polar en hexano



d) *Un soluto no polar con un disolvente polar*, como la interacción entre la cera de parafina (soluto no polar) y el agua (disolvente polar). La energía necesaria para separar a las moléculas apolares es mínima puesto que las interacciones que actúan entre este tipo de moléculas son las débiles fuerzas de London. Por el contrario, las interacciones entre las moléculas de agua son mucho más fuertes porque estas moléculas se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno. Para que el soluto no polar se disuelva en agua es necesario que se intercale entre las moléculas del disolvente polar, lo que implica un proceso de separación de las moléculas de agua, y por tanto la consiguiente ruptura de puentes de hidrógeno. La energía necesaria que hay que invertir en este proceso no queda compensada por la energía desprendida en el proceso de solvatación, que es prácticamente nulo y por tanto el soluto no se disuelve: la red de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua excluye a las moléculas de parafina.

soluto no polar y agua

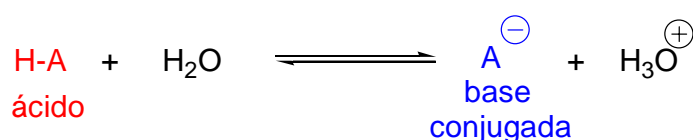


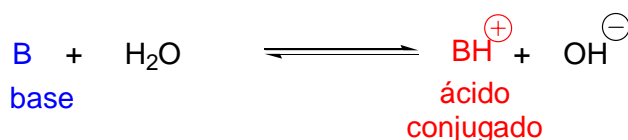
3. Acidez en las moléculas orgánicas.

Según la teoría de Arrhenius, desarrollada a finales del siglo XIX, un ácido es una sustancia que se ioniza en disolución acuosa dando iones H^+ (HCl) y una base es una sustancia que se ioniza en disolución acuosa generando aniones hidroxilos (OH^-). Según esta definición, el HCl, que se disuelve en agua generando H^+ y Cl^- , cabe clasificarlo como un compuesto ácido. Por otro lado, el NaOH, que se disuelve en agua generando Na^+ y OH^- , se clasifica como una base. La definición de ácidos y bases de Arrhenius ayudó en su tiempo a comprender el comportamiento de muchos ácidos y bases pero no explicaba las características ácidas y básicas de otros compuesto, como el amoniaco NH_3 , que neutralizaba a los ácidos sin contener 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 en su estructura 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.

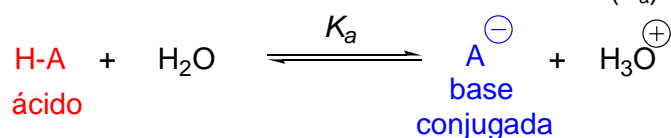
Cuando un compuesto pierde un protón, la especie que se genera es su base conjugada. De la misma forma, cuando un compuesto acepta un protón, la especie generada es su ácido conjugado.





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 una constante que se denomina constante de disociación ácida (K_a).



$$K_a = \frac{[\text{A}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{HA}]}$$

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 $\text{p}K_a$ mayor será la acidez del compuesto. Hay que tener presente que la acidez y basicidad son conceptos termodinámicos: no importa la velocidad a la que se alcance el equilibrio sino la posición de éste. Un ácido fuerte es el que tiene una elevada K_a , lo que significa que el equilibrio está muy desplazado a la derecha, lo que a su vez implica una gran estabilización termodinámica de la base conjugada en relación con el ácido que la genera.

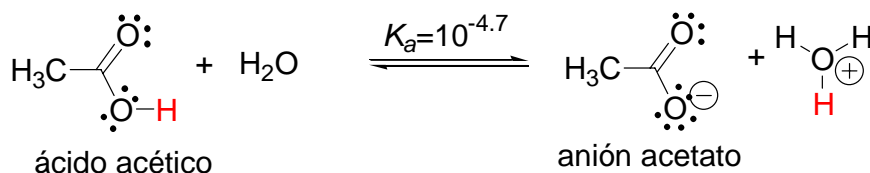
Determinados compuestos orgánicos poseen características ácidas. Los más importantes son:

- Los *ácidos carboxílicos* (RCOOH) con $\text{p}K_a$ 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 anfóteros.
- Las *sales de amonio*, ácidos conjugados de las aminas, con valores de pK_a entre 5-10. Son más ácidos que los alcoholes.

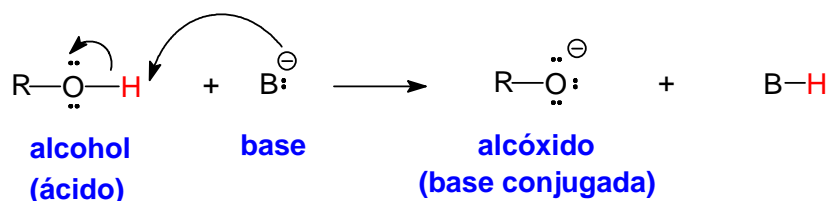
Especies	Valores pK_a
Ácidos carboxílicos	Alrededor de 5
Aminas protonadas	Alrededor de 10
Alcoholes	Alrededor de 15

La disociación de un ácido carboxílico en agua conlleva la cesión de un protón al disolvente y la formación de un anión carboxilato. Normalmente, los valores de la constante de acidez de los ácidos carboxílicos simples son de alrededor de 10^{-5} ($pK_a=5$). Por ejemplo, la constante de acidez del ácido acético (CH_3COOH) es de $10^{-4.7}$ ($pK_a=4.7$).

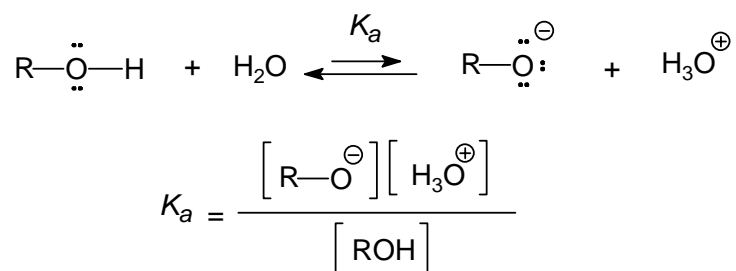


Aunque los ácidos carboxílicos no son tan ácidos como los ácidos minerales (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) son mucho más ácidos que los alcoholes. Por ejemplo, el ácido acético es 10^{11} veces más ácido que los alcoholes más ácidos. De hecho, el ácido acético concentrado puede provocar quemaduras graves en 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.



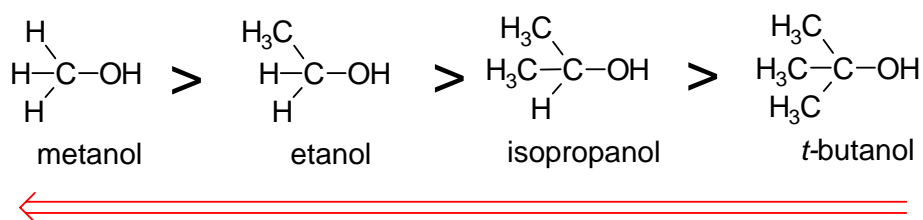
La constante de disociación de un alcohol queda definida por el siguiente equilibrio:



La constante de disociación ácida de los alcoholes varía según su estructura desde, aproximadamente, 10^{-16} para el metanol hasta, aproximadamente, 10^{-19} para la mayor parte de los alcoholes terciarios.

La acidez de los alcoholes disminuye a medida que aumenta el grado de sustitución en el carbono unido al grupo hidroxilo (OH).

Variación de la acidez de los alcoholes con el grado de sustitución

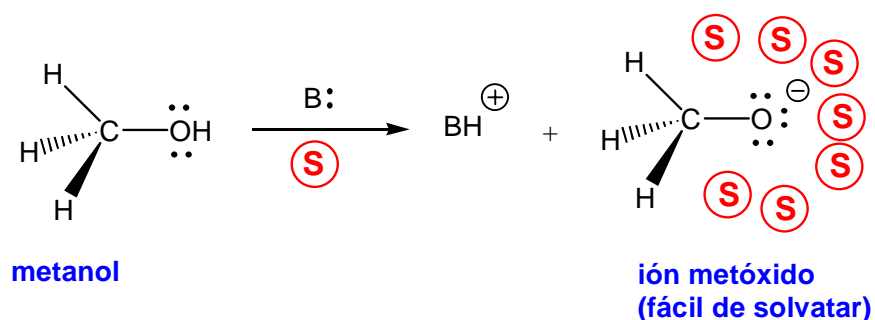


En la siguiente tabla se comparan los valores de pK_a de los alcoholes anteriores y el agua.

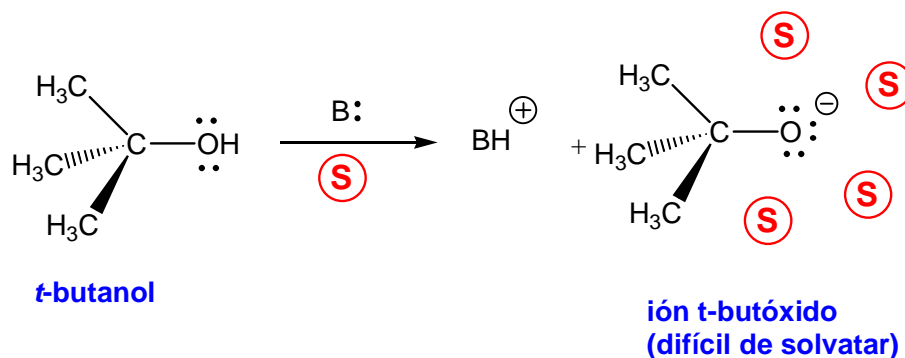
Compuesto	Fórmula	pK_a
Agua	H_2O	15.7
Metanol	CH_3OH	15.2
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9
Isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	16.5
<i>t</i> -Butanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	16.6

Este orden de acidez en disolución acuosa se explica mediante el diferente grado de solvatación del anión alcóxido, la base conjugada del alcohol. La solvatación tiene un efecto estabilizante sobre el anión alcóxido de manera que 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:



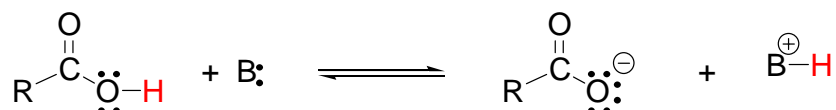
El anión *t*-butóxido es mucho más voluminoso que el anión metóxido y la aproximación de las moléculas de agua del disolvente al átomo de oxígeno que transporta la carga negativa se ve muy impedida.



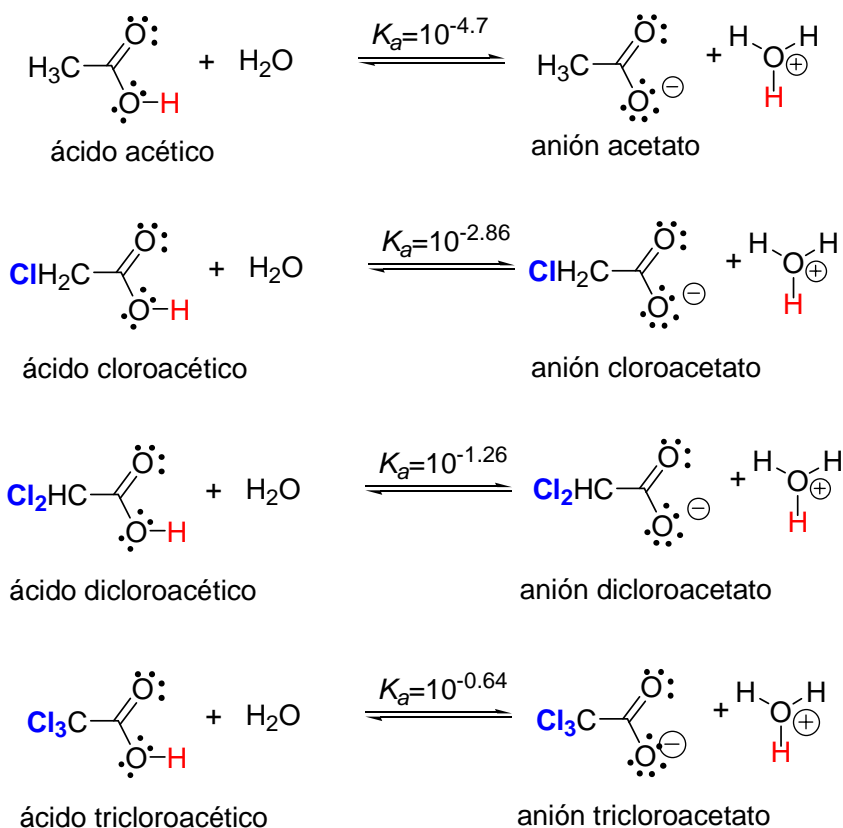
En consecuencia, el anión *t*-butóxido está menos solvatado que el anión metóxido: la carga negativa del anión *t*-butóxido solvatado está menos repartida que en el anión metóxido solvatado y por tanto el anión *t*-butóxido se estabiliza menos por solvatación. El equilibrio ácido-base del *t*-butanol 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.

Cuando un ácido carboxílico se disocia se genera un anión carboxilato, de manera que cuanto más estable sea el anión carboxilato más desplazado hacia la derecha estará el equilibrio y más ácido será el ácido carboxílico:

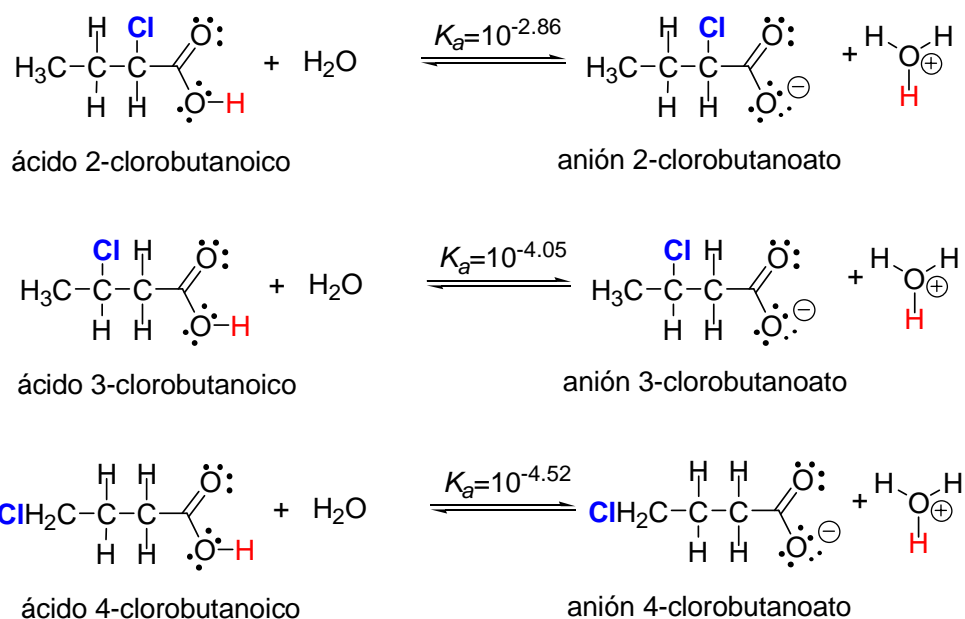


Si un ácido carboxílico contiene en su estructura átomos electronegativos su acidez aumenta porque el efecto inductivo electrón-atrayente de esta clase de átomos contribuye a deslocalizar la carga negativa del anión carboxilato. Este efecto inductivo puede ser muy grande si están presentes uno o más grupos electrón-atrayentes en el átomo de carbono α . Por ejemplo, el ácido cloroacético (ClCH_2COOH) 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 (Cl_2CHCOOH) es todavía más fuerte, con un $\text{p}K_a$ de 1.26. El ácido tricloroacético (Cl_3CCOOH) tiene un $\text{p}K_a$ de 0.64, comparable en fuerza a algunos de los ácidos minerales.

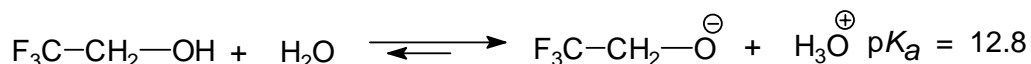
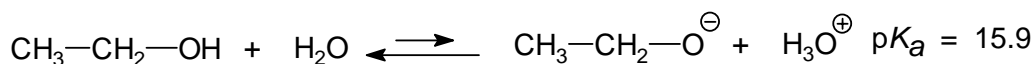


La magnitud del efecto de un sustituyente depende de su distancia al grupo carboxilo. Los sustituyentes electrón-atrayentes en el carbono α son los más eficaces a la hora de aumentar la fuerza de un ácido. Los sustituyentes más alejados tienen efectos mucho más pequeños sobre la acidez, lo que pone de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

Aumento de la acidez con la proximidad al grupo carboxilo de los átomos electrón-atrayentes



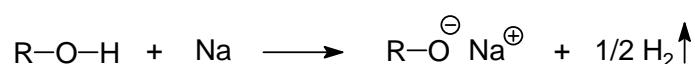
El aumento de la acidez provocada por el efecto electrón-atrayente también se pone de manifiesto en los alcoholes. Por ejemplo, el 2,2,2,-trifluoroetanol ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{p}K_a=12.8$) es más de mil veces más ácido que el etanol ($\text{p}K_a = 15.9$), porque el anión trifluoroetóxido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

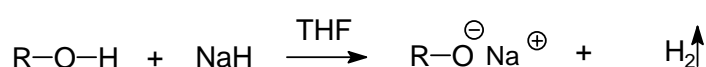
Alcohol	Estructura	K_a	pK_a
Metanol	CH ₃ -OH	3.2×10^{-16}	15.5
Etanol	CH ₃ CH ₂ -OH	1.3×10^{-16}	15.9
2-Cloroetanol	Cl-CH ₂ CH ₂ -OH	5.0×10^{-15}	14.3
2,2,2-Trifluoroetanol	F ₃ C-CH ₂ -OH	4.0×10^{-13}	12.4
Isopropanol	(CH ₃) ₂ CH-OH	1.0×10^{-18}	18.0
<i>t</i> -Butanol	(CH ₃) ₃ C-OH	1.0×10^{-19}	19.0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

Un método que permite transformar cuantitativamente los alcoholes en sus bases conjugadas, los alcóxidos, consiste en la reacción con metales tales como sodio o potasio. En este proceso se desprende hidrógeno gas y por ello el equilibrio se desplaza completamente hacia la derecha. Los alcóxidos metálicos derivados de metanol y etanol se suelen generar mediante la reacción con sodio metálico.



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

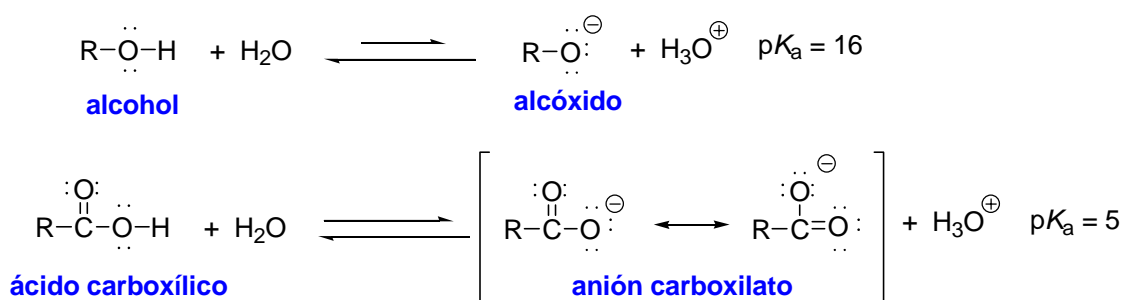
La reacción de alcoholes con hidruros metálicos, como NaH (hidruro sódico) o KH (hidruro potásico), también permite transformar cuantitativamente a los alcoholes en los correspondientes alcóxidos:



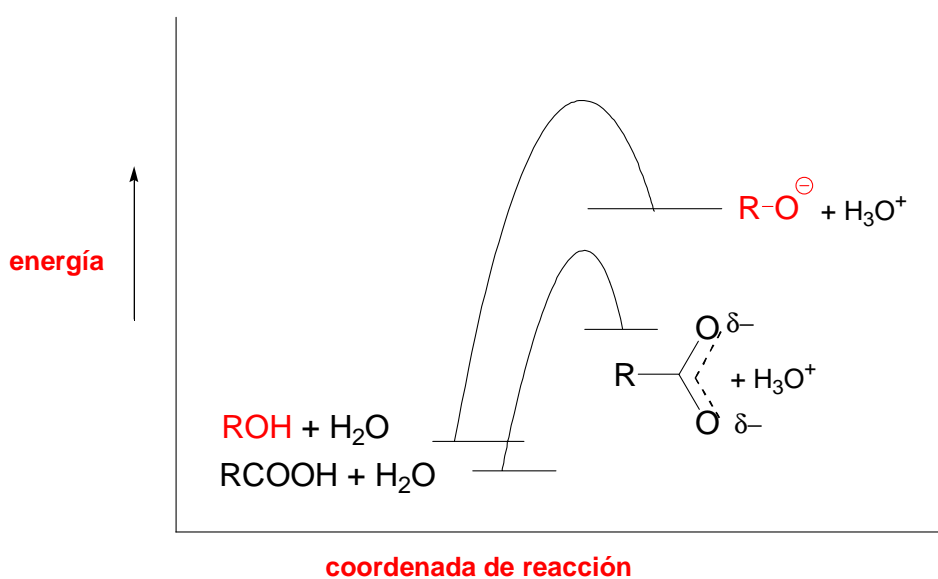
Los ácidos carboxílicos son mucho más ácidos que los alcoholes análogos. Por ejemplo el ácido acético tiene un $pK_a=4.7$ y el etanol tiene un $pK_a=15.9$. La disociación

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.

A continuación se describen las ecuaciones de disociación de un alcohol y de un ácido carboxílico en agua. El anión carboxilato que se genera en la disociación del ácido carboxílico se puede describir mediante dos estructuras resonantes equivalentes, lo que significa que la deslocalización de la carga negativa es mucho más eficiente que en el caso del alcóxido.

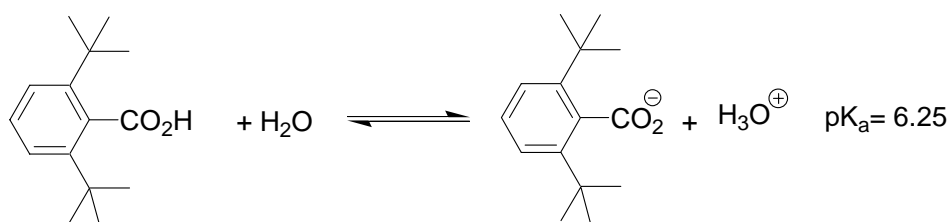
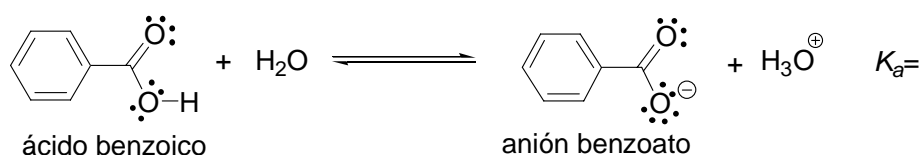


En la siguiente gráfica se representan los niveles energéticos relativos del anión carboxilato y del alcóxido. La reacción de formación del alcóxido es mucho más endotérmica que la reacción de formación del carboxilato lo que está de acuerdo con la menor constante de equilibrio del proceso de ionización del alcohol.

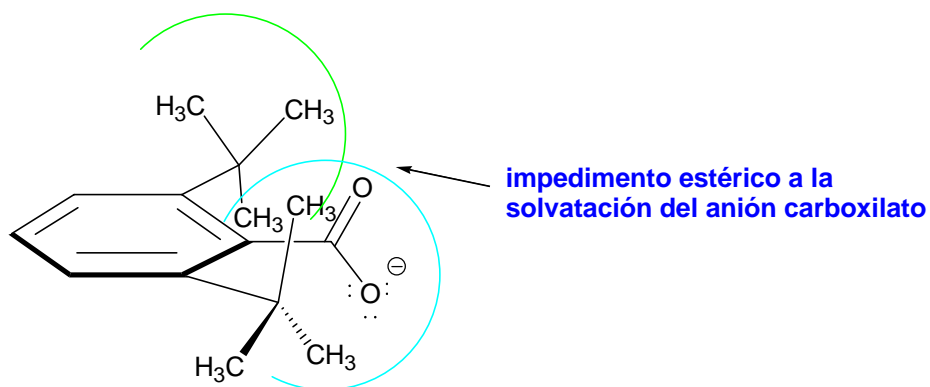


3.2. Efectos estéricos y fuerza ácida.

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 (COOH) está rodeado tan sólo de un anillo aromático y las moléculas de agua pueden solvatar sin dificultad al anión benzoato.

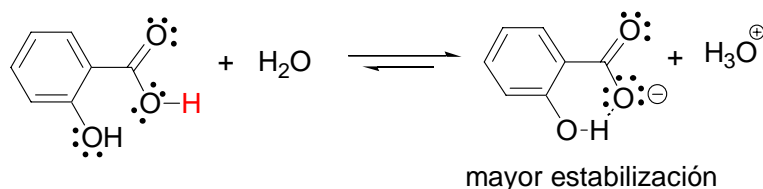
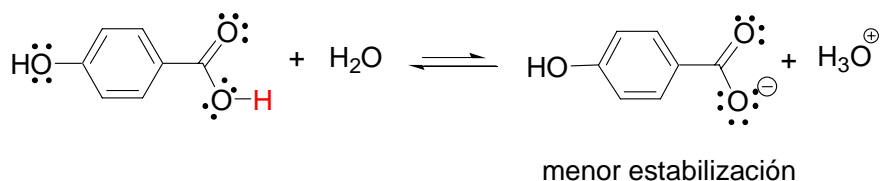


Sin embargo, cuando se disocia el ácido 2,6-di-*t*-butilbenzoico se genera el anión 2,6-di-*ter*-butilbenzoato, en el que los voluminosos grupos *ter*-butilo, que se encuentran flanqueando al grupo carboxilato (-COO⁻), impiden el acercamiento de las moléculas de disolvente y por tanto la estabilización del anión por solvatación.



3.3. Influencia de otros efectos sobre la fuerza ácida.

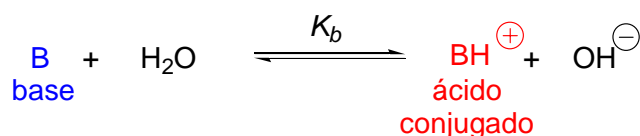
El ácido *o*-hidroxibenzoico es unas 40 veces más ácido que el ácido *p*-hidroxibenzoico. Esto se explica por la estabilización adicional que consigue el anión *o*-hidroxibenzoato por formación de un puente de hidrógeno intramolecular, que no se puede formar en el anión *p*-hidroxibenzoato. Como este 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

Según la definición de Brønsted y Löwry una base es una sustancia capaz de aceptar protones, y por tanto cualquier compuesto con *un par de electrones solitario* puede actuar como una base.

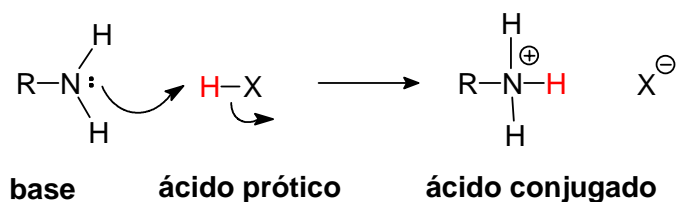
Cuando un compuesto acepta un protón, la especie generada es su ácido conjugado. La fuerza básica se puede medir por la constante de basicidad K_b (o $pK_b = -\log K_b$) de manera que las sustancias que presenten constantes de basicidad elevadas (pK_b pequeña) se comportan como bases fuertes y si tienen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



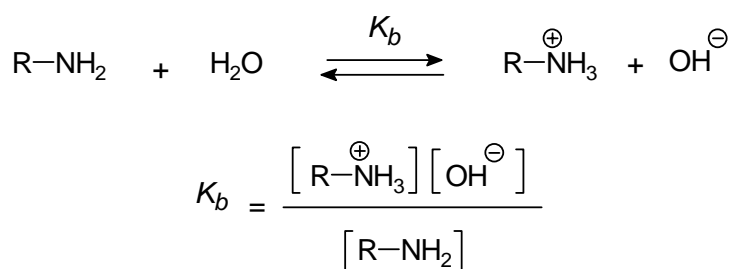
$$K_b = \frac{[\text{BH}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{B}]}$$

Las bases más usuales de la Química Orgánica son las aminas. Una amina puede actuar como base de Bronsted-Lowry aceptando el protón de un ácido.

Reacción de una amina como base



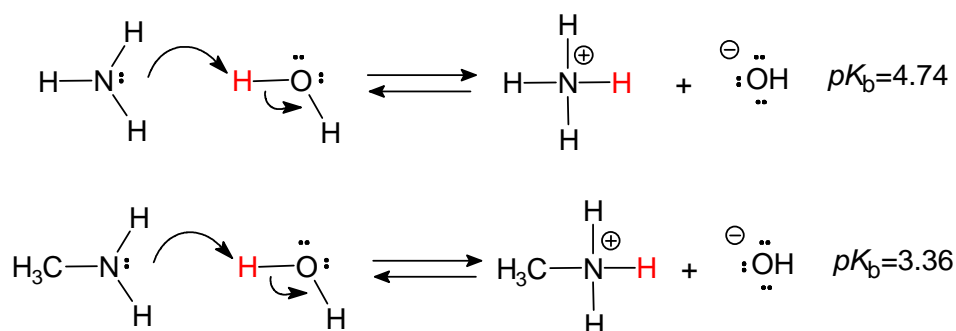
Cuando una amina se disuelve en agua se observa un importante aumento del pH, lo que se explica por la sustracción del protón del agua, lo que genera un catión amonio y un anión hidroxilo. A la constante de equilibrio de esta reacción se le llama constante de basicidad de la amina y se representa por K_b .



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

Cualquier característica estructural y/o electrónica 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 y/o electrónica 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 amoniaco. Por ejemplo la metilamina (amina primaria, $pK_b = 4.74$) es más básica que el amoniaco ($pK_b = 3.36$).



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.

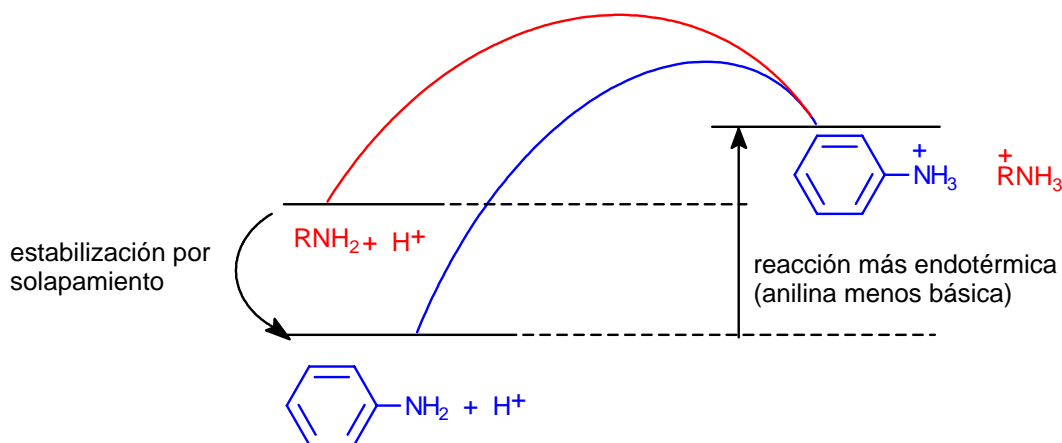
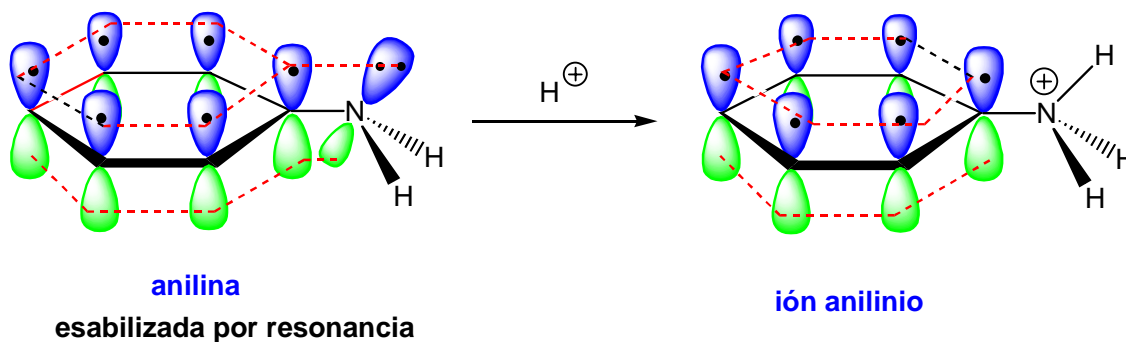
Por tanto, los grupos alquilo sobre los átomos de nitrógeno en las aminas ejercen dos efectos contrapuestos: por una parte estabilizan al catión amonio por efecto inductivo electrón-dador, pero por otra desestabilizan al catión amonio al impedir una buena solvatación. Como resultado de todo ello, las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

Por ejemplo, en la anilina, una amina aromática, el par aislado de electrones no enlazantes en el nitrógeno está deslocalizado sobre el sistema π del anillo aromático. Este solapamiento es imposible en el catión 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.

