

## TEMA 4. ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

**Enlace covalente en los compuestos orgánicos. Efecto inductivo y efecto resonante. Influencia de la estructura en la acidez y basicidad de los compuestos orgánicos.**

Existen millones de compuestos orgánicos y su estudio se facilita agrupándolos en familias que presenten propiedades similares. Hay un conjunto de átomos que confieren unas propiedades características a los compuestos cuando están unidos a una cadena carbonada. A tales agrupaciones de átomos se les denomina **grupo funcional**. Dependiendo del grupo funcional presente podemos clasificar los compuestos orgánicos como:

- Hidrocarburos alifáticos
- Hidrocarburos aromáticos
- Derivados halogenados
- Alcoholes
- Fenoles
- Éteres
- Compuestos carbonílicos
- Ácidos
- Derivados de ácido
- Nitrilos
- Aminas
- Hidroxilaminas
- Azoderivados
- .....

El estudio sistemático de la Química Orgánica se fundamenta en la Química de los grupos funcionales. Una familia de compuestos en la que sus miembros difieren entre sí en el número de grupos  $-\text{CH}_2-$  presentes en la cadena se denomina **serie homóloga**.

## 4.1 ENLACE COVALENTE EN LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

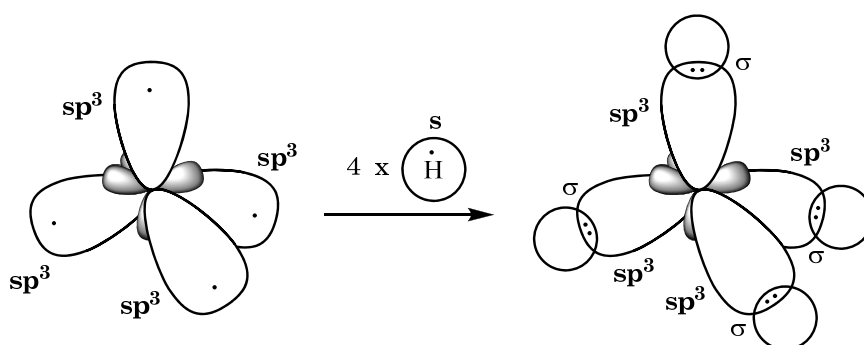
### 4.1.1 ESTRUCTURA DE LOS HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos constituidos por carbono e hidrógeno. Se clasifican en hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

#### Hibridación de los orbitales del carbono.

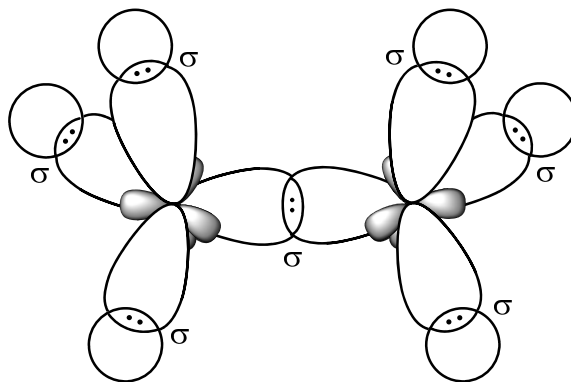
##### a) Metano, CH<sub>4</sub>

En esta molécula los orbitales del carbono presentan hibridación  $sp^3$  y el enlace se realiza por solapamiento de estos cuatro orbitales híbridos con los orbitales s del hidrógeno, dando origen a cuatro enlaces  $\sigma$ . Los ángulos de enlace son de  $109,5^\circ$ .



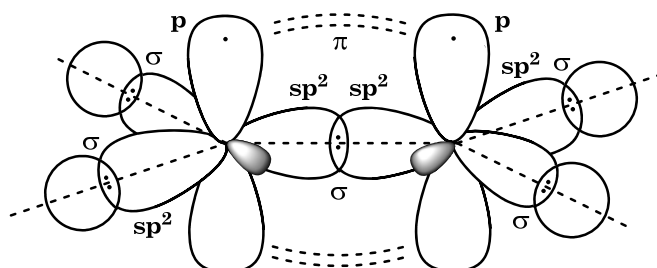
##### b) Etano, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Los átomos de carbono de los hidrocarburos saturados tienen hibridación  $sp^3$ . Es de destacar que el giro en torno al enlace carbono-carbono requiere un aporte de energía muy pequeño por lo que podemos considerar que el giro es libre.



### c) Etileno, $C_2H_4$

En este caso los orbitales presentan hibridación trigonal  $sp^2$ . El solapamiento de uno de los orbitales  $sp^2$  de cada carbono da un enlace  $\sigma$ . Los otros dos orbitales  $sp^2$  se solapan con orbitales  $1s$  del hidrógeno dando cuatro enlaces  $\sigma$  C–H. Cada átomo de carbono tiene un electrón localizado en un orbital  $p$ . Estos orbitales se solapan lateralmente dando un enlace  $\pi$ . Este orbital está constituido por dos lóbulos extendidos por encima y por debajo del plano de la molécula.



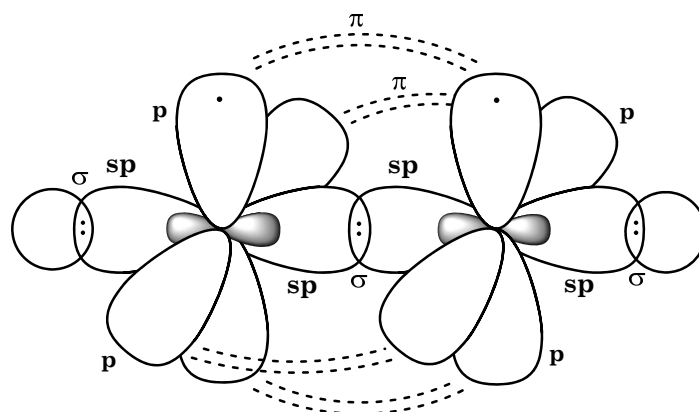
El solapamiento lateral de dos orbitales  $p$  es menor que el solapamiento entre dos orbitales híbridos  $sp^2$ . Por tanto, el enlace  $\pi$  es más débil que el enlace  $\sigma$  y esto justifica su reactividad. El valor de los ángulos de enlace es del orden de  $120^\circ$ .

Al haber dos enlaces, uno  $\sigma$  y otro  $\pi$  los átomos de carbono están más fuertemente unidos, por lo que la distancia C–C es menor que si sólo hubiera un enlace.

#### d) Acetileno, $C_2H_2$

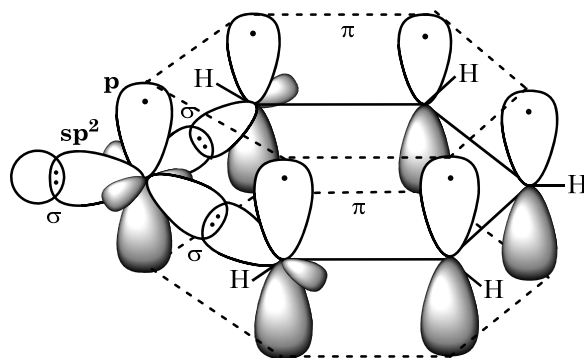
Presenta hibridación digonal  $sp$ . Se unen entre sí un orbital híbrido de cada átomo de carbono para dar un enlace  $\sigma$ . El otro orbital híbrido de cada carbono se une con el orbital  $1s$  del hidrógeno para dar un enlace  $\sigma$  C–H.

Por otra parte, cada carbono tiene 2 orbitales  $p$  puros, cada uno de ellos con un electrón, que se unen por solapamiento lateral dando dos enlaces  $\pi$ . La superposición de estos orbitales  $p$  conduce a una simetría cilíndrica alrededor del eje C–C. El ángulo de enlace es de  $180^\circ$ .



#### e) Benceno, $C_6H_6$

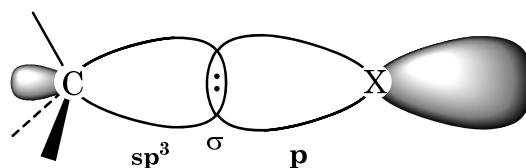
Merece consideración especial. Los seis enlaces C–C se hallan formando ángulos de  $120^\circ$  y tienen la misma longitud, la cual es intermedia entre la del enlace simple y la del enlace doble. Además, tanto estos enlaces como los enlaces C–H se encuentran en un mismo plano.



Esto se puede explicar atribuyendo hibridación  $sp^2$  a los átomos de carbono. Cada C emplea dos orbitales híbridos para unirse con los C adyacentes y el tercero para unirse a un H. Los orbitales p puros, con un electrón cada uno, no se solapan dos a dos, sino los seis "en conjunto" dando origen a una nube  $\pi$  con dos zonas de densidad electrónica, una por encima del plano de la molécula y la otra por debajo, donde se encuentran deslocalizados los seis electrones. La existencia de esta nube, junto con los ángulos de  $120^\circ$  correspondientes a la hibridación  $sp^2$  confieren planaridad y estabilidad a la molécula.

#### 4.1.2 Estructura de otros tipos de compuestos orgánicos

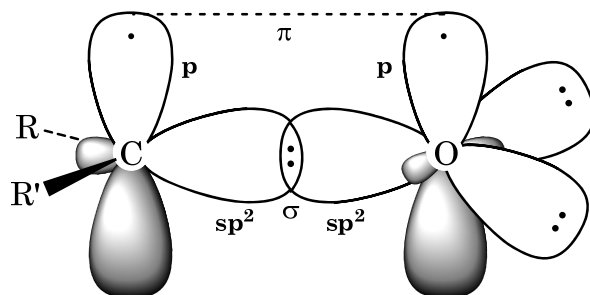
##### *Derivados halogenados*



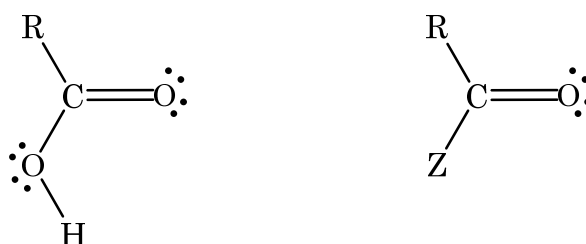
##### *Alcoholes, éteres*



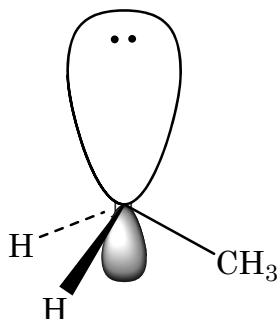
*Compuestos carbonílicos*



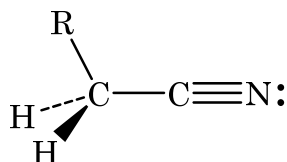
*Ácidos y derivados*



*Aminas*



*Nitrilos*



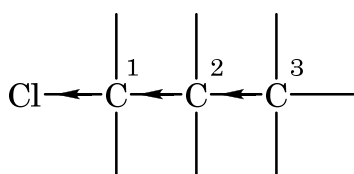
## 4.2 EFECTO INDUCTIVO Y EFECTO RESONANTE

### 4.2.1 EFECTO INDUCTIVO

El efecto inductivo **I**, es una donación de densidad electrónica a través de los enlaces sigma de la molécula. Está generado por la diferencia de electronegatividad de los grupos unidos mediante un enlace.

Los átomos electronegativos tienden a sustraer densidad electrónica y crear un efecto atrayente: **Efecto -I**. Si un sustituyente tiende a ceder carga, se dice que presenta: **Efecto +I**

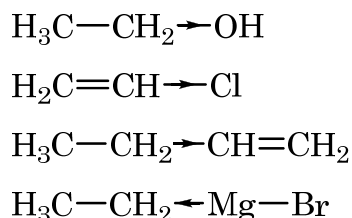
Supongamos el caso de un átomo de cloro, unido al extremo de una cadena carbonada. El enlace Cl-C está polarizado por la diferente electronegatividad del cloro y del carbono; el par electrónico está fuertemente desplazado hacia el cloro y la densidad electrónica sobre el carbono 1 es muy débil. Se produce, por tanto, un “tirón” (una atracción) sobre los electrones del enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> en dirección a C<sub>1</sub> (es decir, en definitiva hacia el cloro) y el enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> queda a su vez polarizado. El déficit creado sobre C<sub>2</sub> polariza a su vez el enlace C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> y así sucesivamente.



La polarización producida por la electronegatividad del cloro se transmite de enlace en enlace a lo largo de la cadena y se produce una especie de desplazamiento general de los electrones hacia el cloro. El *efecto "inductivo"* no es más que este desplazamiento, del que es responsable el cloro y se representa por las flechas indicadas.

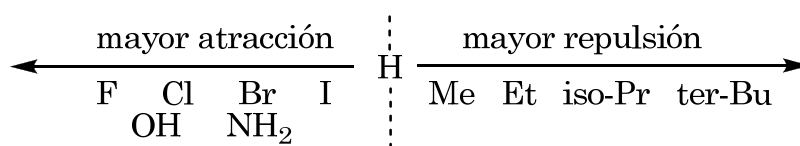
Si bien el cloro ejerce un efecto “*atractivo*” sobre los electrones, otros átomos o grupos lo ejercen “*repulsivo*” y polarizan los enlaces en sentido contrario.

Ejemplos:



La importancia del efecto inductivo depende:

- de la naturaleza del átomo o radical que lo origina; es posible clasificar los átomos o radicales más corrientes según la intensidad de sus efectos inductivos comparándolos con el H, elegido como base de tal comparación (efecto inductivo nulo, por definición):



- de la aptitud del enlace para sufrir esta polarización, es decir, de su *polarizabilidad*; a este respecto los enlaces  $\pi$  son más polarizables que los  $\sigma$ .

Si la cadena no contiene más que enlaces sencillos, el efecto se atenúa muy rápidamente y es prácticamente nulo al cabo de tres enlaces  $\sigma$ . Y al contrario, se puede transmitir mucho más lejos si la cadena contiene enlaces múltiples.

La mayoría de los elementos que sustituyen al hidrógeno en una molécula orgánica son más electronegativos que el hidrógeno, de modo que estos sustituyentes ejercen efecto inductivo de atracción de electrones. Por ejemplo:  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ , sustituyentes que aparecen en las moléculas orgánicas.



### 4.2.2 EFECTO RESONANTE

Cuando existen diversas formas de describir la estructura electrónica de una especie se dice que presenta Resonancia y a cada una de las formas se les denomina Formas o Estructuras Resonantes.

La estructura electrónica real es una estructura promedio de las diversas formas resonantes y se denomina: **Híbrido de Resonancia**.

La resonancia es sinónimo de deslocalización de electrones (electrones  $\pi$  y no enlazantes) y esta deslocalización da estabilidad al sistema.

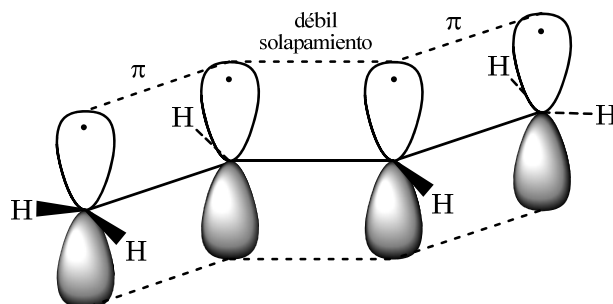
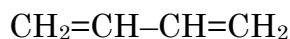
Si un átomo o grupo de átomos resulta dador de electrones, se dice que presenta **Efecto +R**.

Si un átomo o grupo de átomos resulta aceptor de electrones por resonancia, presenta **Efecto -R**.

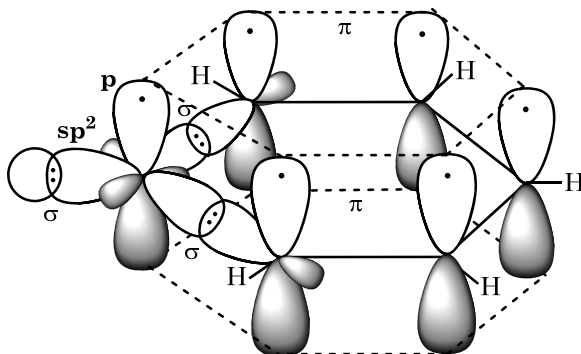
En las estructuras resonantes la posición relativa de los átomos es la misma en todas ellas. Sólo se desplazan los electrones. Este desplazamiento lo señalamos con flechas.

Ejemplos:

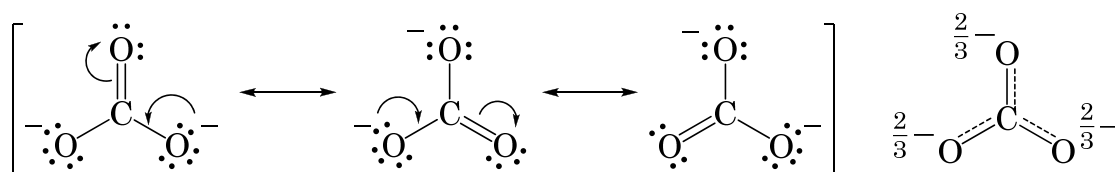
a) Buta-1,3-dieno



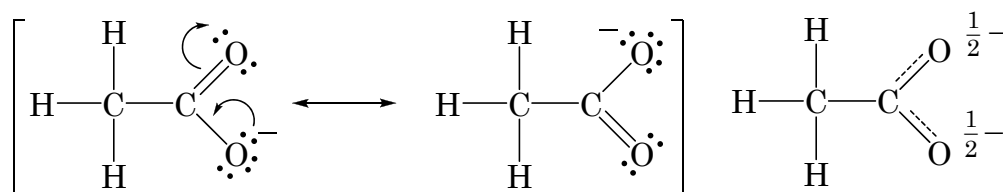
b) Benceno  $C_6H_6$



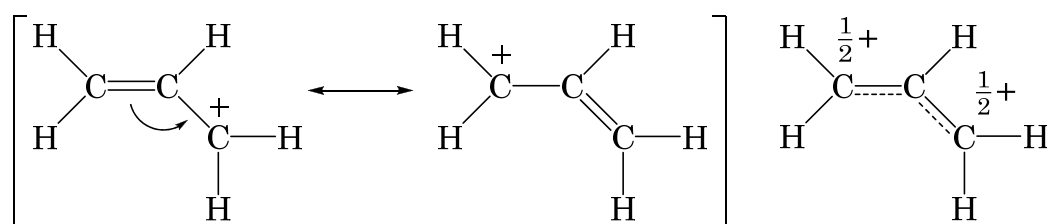
c) Anión carbonato



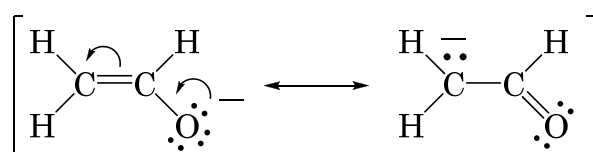
d) Anión acetato



e) Catión 2-propenilo (alilo)



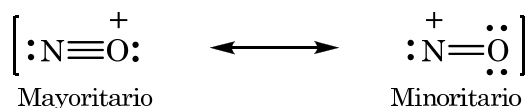
f) Anión enolato



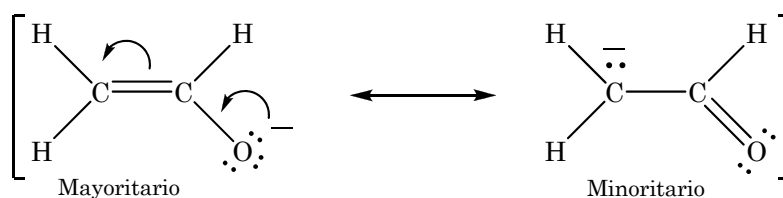
### Criterios para priorizar formas resonantes.

No todas las estructuras de resonancia tienen que ser equivalentes ni tienen la misma importancia.

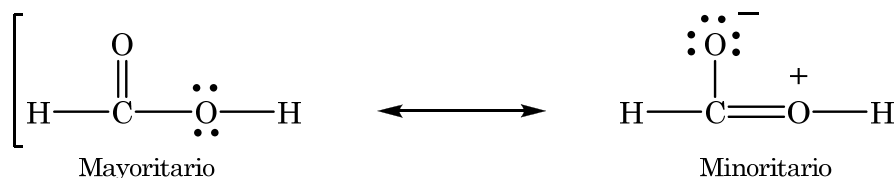
A- Tienen preferencia las estructuras con el máximo nº de octetes.



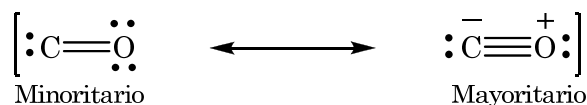
B- Las cargas deben colocarse en los átomos siguiendo las pautas de electronegatividad.



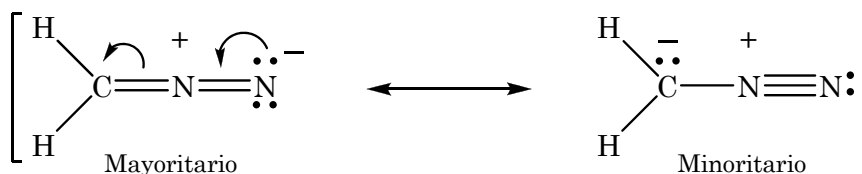
C- Tienen preferencia las estructuras con el mínimo de separación de cargas. Así las estructuras neutras son más estables que las polares.



No obstante, la norma A prevalece sobre la C:



D- Si hay varias formas con cargas separadas y que cumplan la regla del octete, será más favorable aquella en que la distribución de las cargas sea compatible con las electronegatividades de los átomos.



### 4.3 INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA EN LA ACIDEZ Y BASICIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

#### 4.3.1 ACIDEZ-BASICIDAD

Las definiciones de “ácido” y de “base” han evolucionado mucho desde que se dieron por primera vez por Arrhenius (1887).

#### Ácidos y Bases. Definición de Bronsted-Lowry

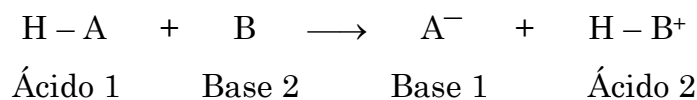
Según Bronsted-Lowry un ácido es una sustancia que dona o cede un protón. Una base es una sustancia que recibe o capta un protón.



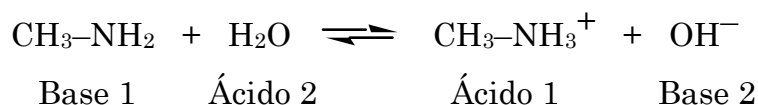
Una molécula de HCl dona un protón y una molécula de agua lo acepta.

Los productos resultantes se denominan: Base conjugada (B<sub>1</sub>) Cl<sup>-</sup> y Ácido conjugado (A<sub>2</sub>) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, respectivamente.

De forma general:



En concreto:

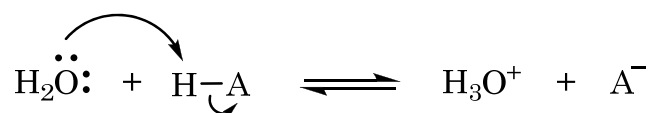


Esta nueva definición origina el que a cada ácido le corresponda una base (denominada “base conjugada”) y a la inversa. Por ejemplo, cuando un ácido se disocia según la reacción reversible

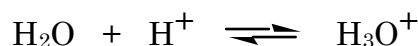


el ion  $\text{A}^-$  producido es capaz de recombinarse con un protón para reconstruir la molécula AH:  $\text{A}^-$  es por lo tanto la “base conjugada” de AH, lo mismo que AH es el “ácido conjugado” de  $\text{A}^-$ .

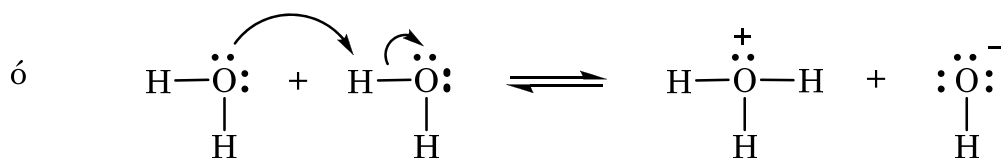
Si se considera además que el protón,  $\text{H}^+$ , no existe libre en disolución acuosa, sino que se hidrata para dar el ion “hidronio”,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la disociación de un ácido en disolución acuosa debe formularse:



siendo una auténtica reacción del ácido con el agua, la cual puede comportarse bien como un ácido, bien como una base, ya que los pares de electrones no compartidos del oxígeno le permiten coger un protón:



El agua es “anfótera” y su disociación corresponde a la ecuación global:



## Ácidos y Bases. Definición de Lewis

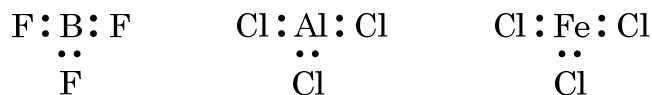
Un ácido según Lewis es cualquier especie química que sea capaz de aceptar un par de electrones. Una base de Lewis es una especie química capaz de donar un par de electrones no enlazantes.

Podemos definir una reacción ácido-base como una reacción en la que una especie química con un orbital vacío acepta un par de electrones de una especie dadora.

Según Lewis (1875-1946) un ácido es una sustancia que contiene un átomo capaz de unirse a un par de electrones no compartido y una base es una sustancia que lleva uno de estos pares no compartidos, por tanto las reacciones “ácido-base” no requieren necesariamente la transferencia de un protón.

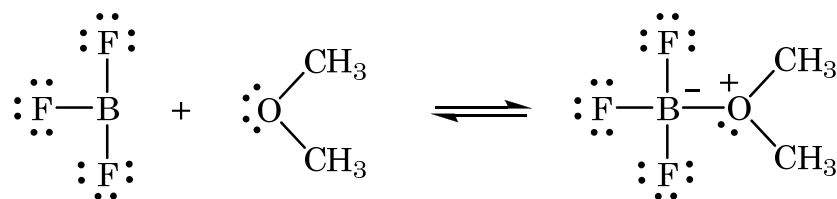
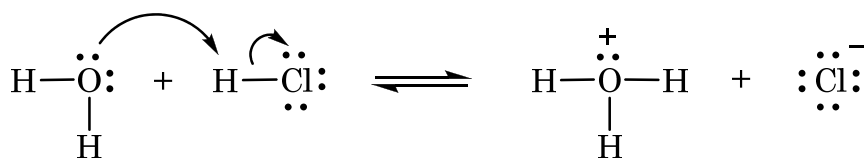
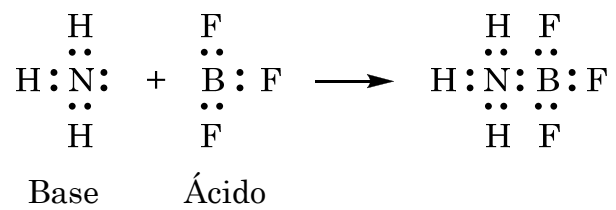
En lo concerniente a las bases no hay gran diferencia respecto a la definición de Brønsted porque las sustancias que pueden aceptar un protón poseen precisamente un par de electrones no compartido.

En cambio, la nueva definición de ácidos es mucho más amplia, puesto que se aplica a toda sustancia poseedora de un átomo con un orbital vacío. En estas condiciones el  $H^+$  es efectivamente un ácido, lo mismo que lo son compuestos como  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ :



Todos estos compuestos son “ácidos de Lewis”.

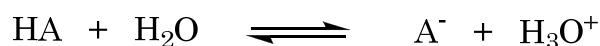
Bajo esta definición, la formación de un enlace coordinado es una reacción “ácido-base” como puede verse en estos ejemplos:



### 4.3.2 FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

La fuerza exacta de un ácido, HA, en disolución acuosa, se describe con la constante de equilibrio de su proceso de disociación.

La  $[H_2O]$  permanece casi constante e igual a 55,6 M, con lo que la acidez puede representarse por la llamada constante de acidez:  $K_a$ .



$$K_e = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad K_a = K_e [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

La fuerza de ácidos y bases se expresa con valores de  $pK_a$  y  $pK_b$

Los ácidos más fuertes tienen sus equilibrios desplazados hacia la derecha, por lo que sus constantes de acidez son mayores, mientras que los ácidos más débiles los tienen hacia la izquierda, y sus constantes de acidez son menores.

$$10^{15} \text{ (ác. fuerte)} > K_a > 10^{-60} \text{ (ác. débil)}$$

Un ácido más fuerte (de mayor  $K_a$ ) tiene menor  $pK_a$ ; a la inversa, un ácido más débil (menor  $K_a$ ) tiene un  $pK_a$  mayor (Ver Tabla).

Un ácido fuerte pierde con facilidad un  $H^+$ , lo que significa que su base conjugada tiene poca afinidad hacia el  $H^+$  y en consecuencia es una base débil.

Un ácido débil pierde un  $H^+$  con dificultad, lo que quiere decir que su base conjugada tiene gran afinidad para el  $H^+$ , y por lo tanto es una base fuerte.



Así, si el HCl se considera un ácido fuerte, supone que el  $\text{Cl}^-$  no retiene al  $\text{H}^+$  con firmeza por lo cual es una base débil.

Obsérvese en la tabla que existe una relación inversa entre la fuerza de un ácido y la fuerza de su base conjugada.

#### Fuerza relativa de algunos ácidos

Ácido		Nombre	pKa	Base Conjugada	
Ácido Débil	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	Etano	50	$\text{CH}_3\text{-CH}_2^-$	
	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	Eteno	44	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}^-$	
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Etanol	16	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$	
	$\text{H}_2\text{O}$	Agua	15,7	$\text{HO}^-$	
	$\text{HCN}$	Ác. cianhídrico	9,31	$\text{CN}^-$	
	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	Ác. acético	4,76	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	
	$\text{HF}$	Ác. fluorhídrico	3,45	$\text{F}^-$	
	$\text{HNO}_3$	Ác. nítrico	-1,3	$\text{NO}_3^-$	
Ácido fuerte	$\text{HCl}$	Ác. clorhídrico	-7	$\text{Cl}^-$	

Los **ácidos fuertes** tienen **bases conjugadas débiles**

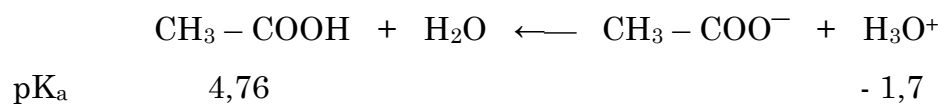
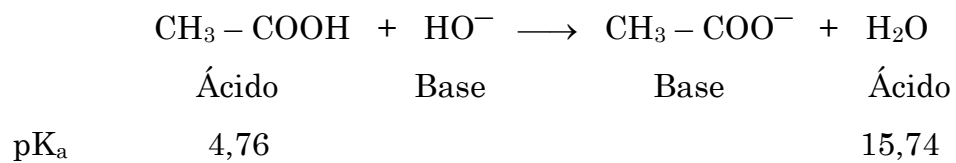
Los **ácidos débiles** tienen **bases conjugadas fuertes**

#### 4.3.3 PREDICCIÓN DE REACCIONES ÁCIDO-BASE A PARTIR DE VALORES DE $\text{pK}_a$ .

La lista de los valores de  $\text{pK}_a$  es muy útil para pronosticar si se efectuará determinada reacción ácido-base.

Los datos de la tabla anterior indican que el ácido acético ( $\text{pK}_a = 4,76$ ) es un ácido más fuerte que el agua ( $\text{pK}_a = 15,74$ ). Esto quiere decir que el

ión hidróxido tiene mayor afinidad por el  $H^+$  que el ión acetato y que el  $OH^-$  aceptará al  $H^+$  del  $CH_3COOH$  para obtener  $CH_3COO^-$  y  $H_2O$

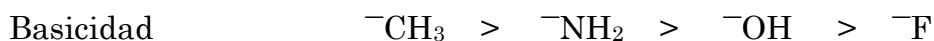
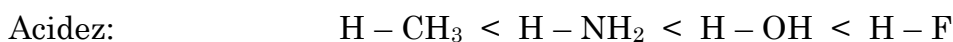
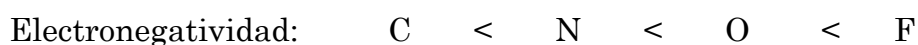


En general, un ácido con menor  $pK_a$  reaccionará con la base conjugada de un ácido con mayor  $pK_a$ .

#### 4.3.4 EFECTO DE LA ESTRUCTURA EN LA ACIDEZ Y BASICIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

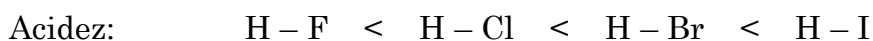
##### A. Electronegatividad

Cuanto más electronegativo sea un elemento, mayor será su capacidad para adquirir una carga negativa, lo que dará lugar a un ácido más fuerte y a una base conjugada más estable.

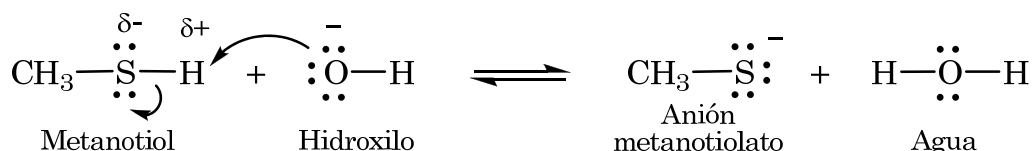


##### B. Tamaño

La carga negativa de un anión es más estable cuando se distribuye sobre una región del espacio más amplia. Si se considera una columna de la tabla periódica, la acidez aumenta hacia abajo, a medida que aumenta el tamaño de los elementos.

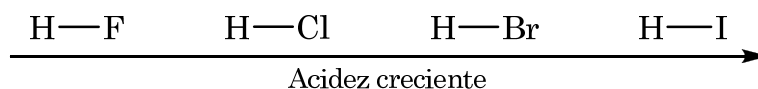


En la reacción entre el metanotiol y el hidroxilo el equilibrio está mucho más desplazado hacia la derecha:



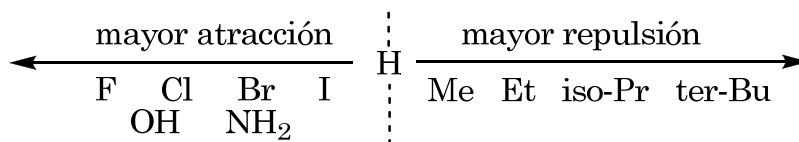
El átomo de H unido al S es más ácido que el unido al O. El átomo de S es más grande; la carga  $\ominus$  se encuentra distribuida en un volumen mayor y por tanto el anión correspondiente es más estable.

Estas consideraciones son semejantes a las que se podían haber hecho con los halohidrógenos:

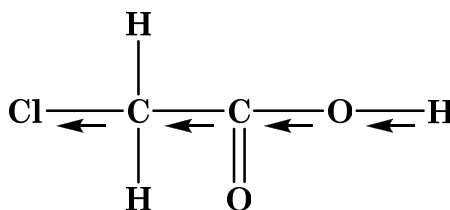


### C. Efecto inductivo

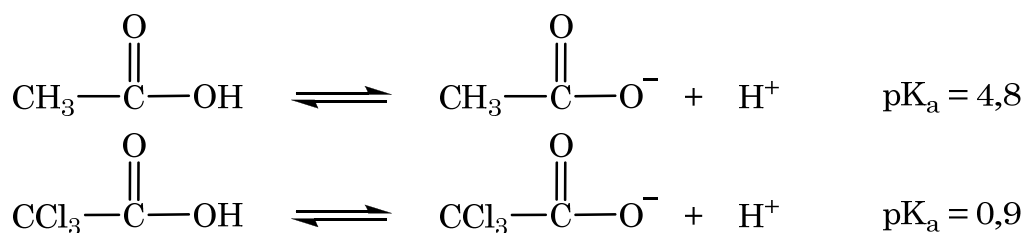
El efecto inductivo se transmite a lo largo de la cadena. Un sustituyente electronegativo en una cadena carbonada desplazará la densidad electrónica de un enlace haciendo que el enlace carbono–hidrógeno esté más polarizado y sea más fácil de eliminar.



Efecto inductivo en ácidos



Veámoslo con un ejemplo:



En el segundo equilibrio, los átomos de Cl atraen hacia sí los e<sup>-</sup> de los enlaces Cl–C y en los átomos de C vecinos. Esto hace que se produzca una disminución de densidad electrónica en el carbonilo, polarizando más el enlace O–H y, además, actúa como estabilizante del anión carboxilato. Este se convierte en una base más débil y por tanto el ácido conjugado se hace más fuerte.

Ácido acético	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Ácido cloroacético	$\text{ClCH}_2\text{-COOH}$	$K_a = 155 \cdot 10^{-5}$
Ácido propiónico	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	$K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$
Ácido clorobutírico	$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	$K_a = 3,2 \cdot 10^{-5}$
Ácido clorocrotónico	$\text{ClCH}_2\text{-CH=CH-COOH}$	$K_a = 126 \cdot 10^{-5}$

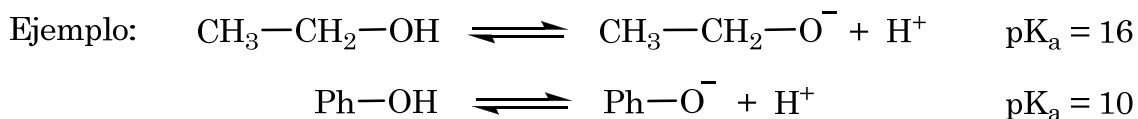
#### D. Estabilización por Resonancia

La carga negativa de una base conjugada puede estar deslocalizada entre dos o más átomos, y estabilizada por resonancia. Dependiendo de la electronegatividad que tengan esos átomos y de cómo se comparta esa carga, la deslocalización por resonancia es con frecuencia el efecto dominante que ayuda a la estabilización del anión.

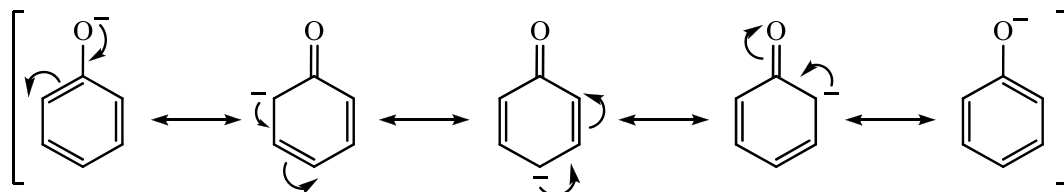
Obsérvese las bases conjugadas siguientes:

Ion etóxido	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$	$\text{p}K_a = 16$
Ion fenóxido	$\text{Ph-O}^-$	$\text{p}K_a = 10$
Ion acetato	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	$\text{p}K_a = 4,74$
Ion metanosulfonato	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-O}^-$	$\text{p}K_a = -1,2$

En todos los casos, el enlace que se rompe es el O-H, pero ¿cuál es la diferencia?



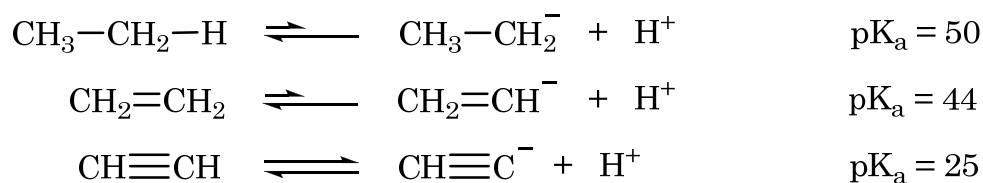
En el primer caso la carga  $\ominus$  de la base está localizada sobre el oxígeno. En el segundo caso la carga se deslocaliza por resonancia en el núcleo bencénico:



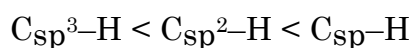
### 4.3.5 ACIDEZ-BASICIDAD DE DIFERENTES TIPOS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

#### A - HIDROCARBUROS

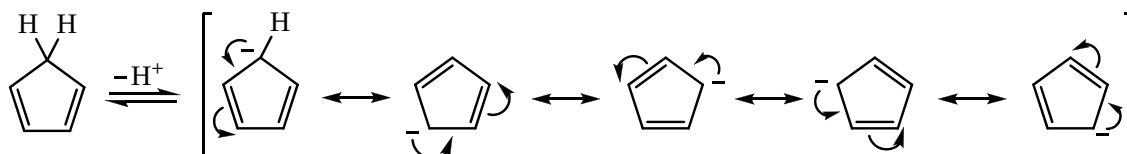
Los alquinos son más ácidos que los alquenos y los alcanos. Los acetiluros se pueden preparar utilizando bases fuertes.



La electronegatividad del carbono  $\text{sp}^3$  es menor que la del carbono  $\text{sp}^2$  y la de éste menor que la del carbono  $\text{sp}$ . Al aumentar el carácter  $s$  se soporta mejor la carga  $\ominus$ .

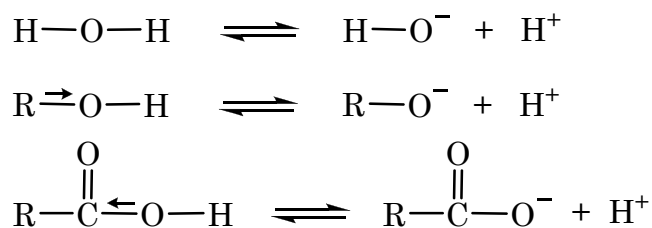


Los alcanos y alquenos no tienen una acidez apreciable salvo en algunos casos especiales:

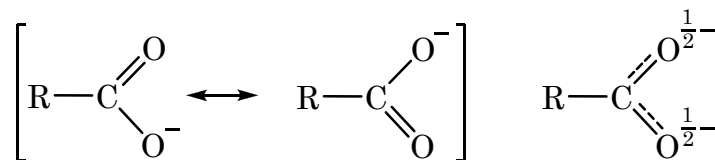


#### B - COMPUESTOS CON GRUPO HIDROXILO

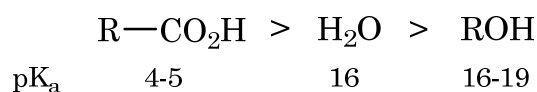
Si consideramos los alcoholes y los ácidos, en ambos tipos de compuestos el átomo de hidrógeno se encuentra unido a un átomo de oxígeno pero en relación a su acidez existen claras diferencias.



Los ácidos orgánicos son más ácidos que el agua y los alcoholes. La base conjugada de un ácido orgánico (anión carboxilato) presenta formas de resonancia que estabilizan dicha base.

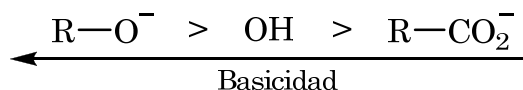


Relación de acidez:

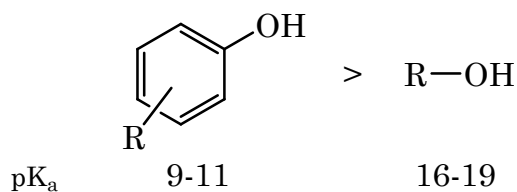


En el agua no existen grupos adyacentes que debiliten el enlace O–H y en el alcohol los grupos alquilo son dadores de electrones y fortalecen el enlace haciéndolo más difícil de romper.

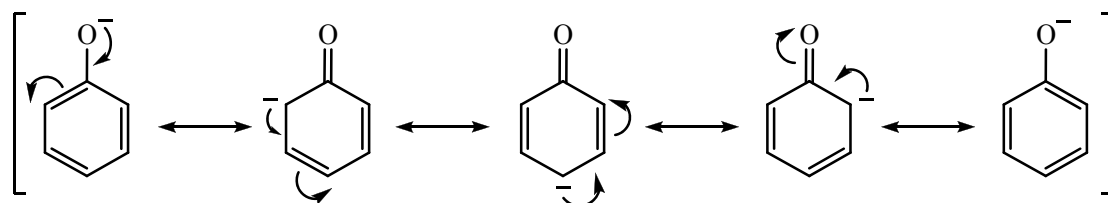
Relación de basicidad de sus bases conjugadas:



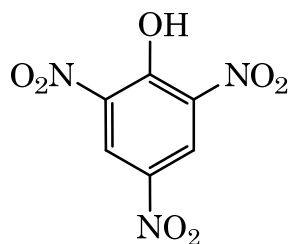
En el caso de los **fenoles** la acidez es mayor que en los alcoholes:



ya que la base se estabiliza por resonancia:

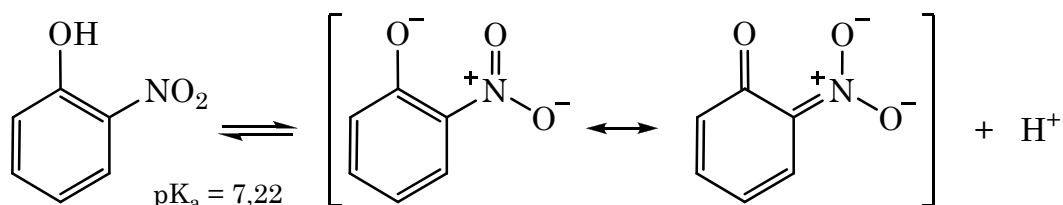


Según qué sustituyentes tenga el ciclo la deslocalización puede ser mayor. Un caso extremo es el del ácido pícrico:



el  $pK_a$  para este fenol es de 0,25, muy parecido al del ácido trifluoroacético. En este caso también existe efecto inductivo que incrementa el efecto resonante.

Dependiendo de los sustituyentes del anillo tendremos mayor o menor acidez.



En general, sustituyentes electroatrayentes por resonancia situados en posiciones relativas 2,4,6 (*orto* y *para*) aumentan la acidez del fenol. Electrodadores en *orto* y *para* disminuyen la acidez (dan electrones: desestabilizan la carga negativa creada). En posiciones 3 y 5 (*meta*) el efecto es menos acusado ya que sólo hay que tener en cuenta el efecto inductivo y no el de resonancia. En cualquier caso el efecto inductivo es importante. Esto explica los siguientes datos:

Sustituyente\posición	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
H	10,00	10,00	10,00
CH <sub>3</sub>	10,29	10,09	10,26
NO <sub>2</sub>	7,22	8,39	7,15

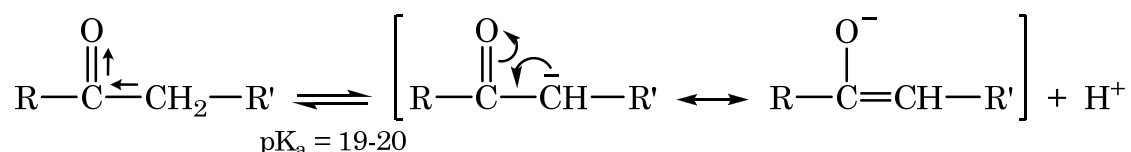
Así se explica la acidez del ácido pícrico.



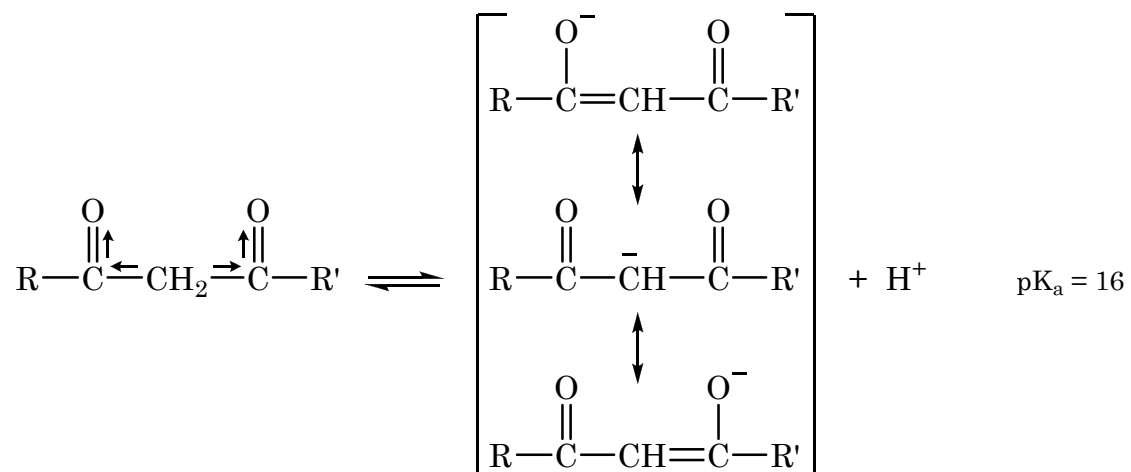
## C – COMPUESTOS CARBONÍLICOS

### – Cetonas

Hay que considerar los efectos inductivo y resonante. El enlace C–H (C en  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo) se debilita por efecto inductivo. Una vez perdido el  $H^+$  la base se estabiliza por resonancia. Así la cetona es relativamente ácida:

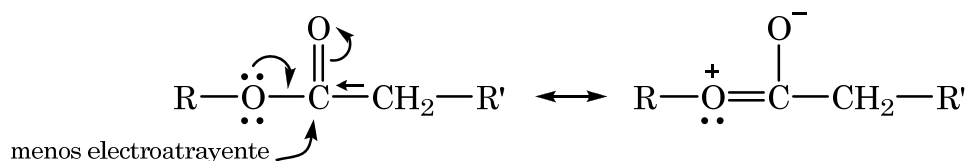


En el caso de cetonas con dos grupos carbonilo en posición relativa 1,3, los dos efectos son más intensos y por ello las dicetonas son más ácidas:



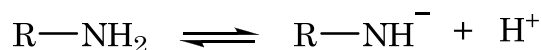
### – Ésteres

Aquí el metileno adyacente no es tan ácido. El efecto resonante del  $-\ddot{O}-$  hace que el carbonilo robe menos densidad electrónica, es decir, el carbonilo no es tan deficiente de carga como en aldehídos y cetonas.

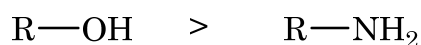


## D – AMINAS

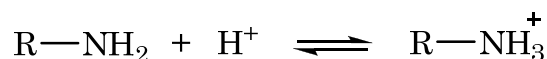
Si consideráramos las aminas como ácidos, el equilibrio de disociación sería:



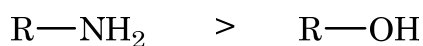
Su acidez es aún menor que la de los alcoholes:



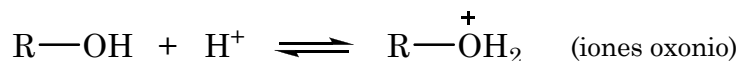
Las aminas son ácidos muy débiles; en realidad se estudian como bases:



y la basicidad sería:

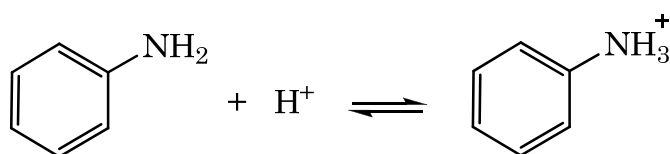
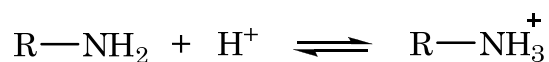
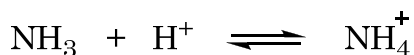


ya que también se podría hablar de la basicidad de un alcohol cuyo equilibrio sería:



Como hemos dicho, vamos a considerar a las aminas como bases, más concretamente como bases de Lewis: el par de electrones no enlazante del átomo de nitrógeno va a ser el responsable de esta basicidad al intentar penetrar en orbitales vacíos de otras especies (ácidos de Lewis).

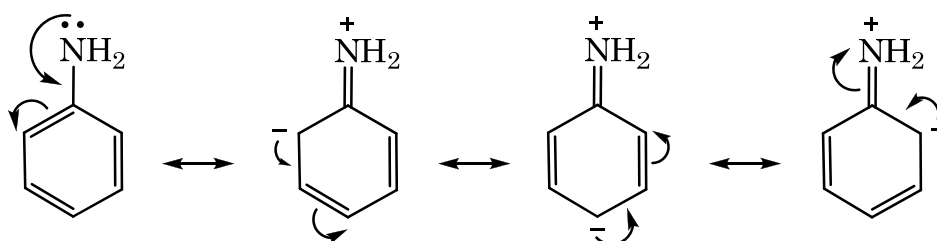
Así, podemos considerar los equilibrios:



Debido al efecto dador de electrones de los grupos alquilo, las aminas alifáticas serán más básicas que el amoníaco. Dentro de éstas el orden de basicidad será:



En el caso de las aminas aromáticas la situación se invierte: el par de electrones del nitrógeno se deslocaliza en el anillo, por lo que la basicidad disminuye al no estar dicho par tan disponible.



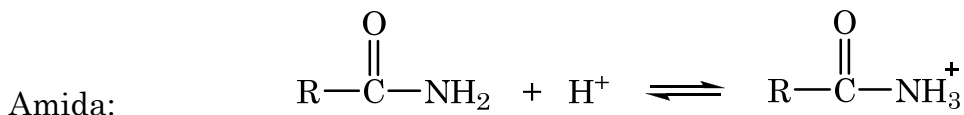
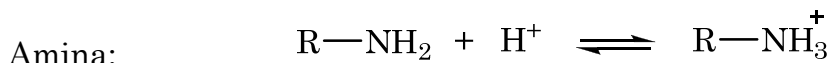
Vemos que disminuye la densidad electrónica sobre el nitrógeno haciéndolo menos básico.

Por tanto, el orden de basicidad, dentro de los distintos tipos de aminas será:

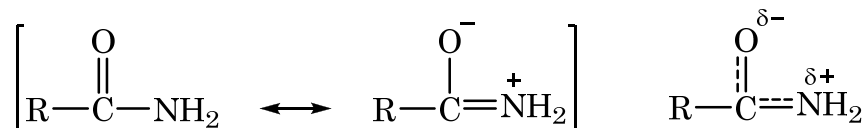


### Basicidad de aminas *vs.* amidas

Por lo general las amidas son menos básicas que las aminas

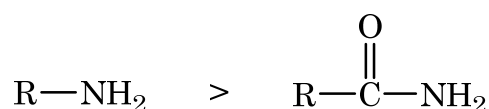


Hay que tener en cuenta que una amida se estabiliza por resonancia, de tal forma que el par de electrones del N está deslocalizado y por tanto, menos disponible. Además, el grupo carbonilo de la amida ejerce efecto inductivo atractor.



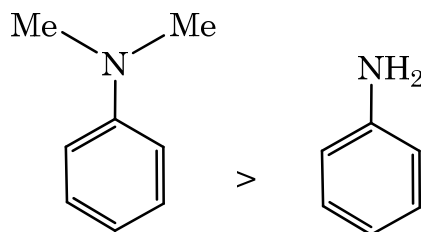
En cambio, el ácido conjugado de la amina está estabilizado por el grupo R, dador de electrones.

Por tanto la basicidad de la amina será mayor que la de la amida:



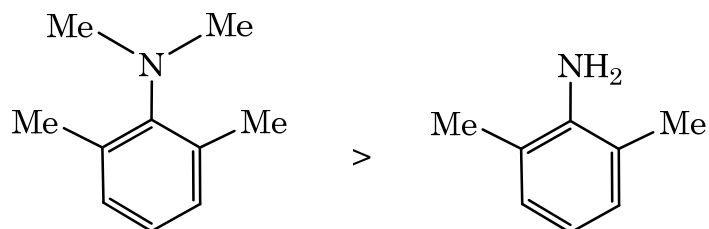
### Efectos estéricos en aminas

Veamos el caso de algunas anilinas:



la basicidad de estas aminas está en relación 3:1. Se explica por el efecto dador de electrones de los grupos metilo, que hace que el par de electrones del N esté menos estabilizado.

Si consideramos las mismas estructuras, pero con dos metilos en posición orto en cada ciclo:



cabría esperar la misma relación de basicidad. En cambio, esta relación es de 40000 a 1. Esta gran diferencia se explica por efecto estérico; en efecto, el

tamaño de los metilos obliga a que el grupo Me–N–Me no esté en el plano del ciclo, con lo que se impide la deslocalización por el mismo del par de electrones no enlazante del nitrógeno. Esto hace que el par de electrones esté localizado sobre el nitrógeno y puedan interaccionar con un protón (u otro ácido de Lewis).

Consideremos ahora el caso en que los metilos están en posición meta; nuevamente la relación de basicidad es de 3 a 1: el par de electrones no enlazante del nitrógeno vuelve a deslocalizarse en el ciclo ya que desaparece el efecto estérico. La única diferencia entre ambos compuestos sería el efecto inductivo de los grupos metilo.

