

TEMA 5. FUERZAS INTERMOLECULARES

Interacciones de Van der Waals. Enlace de hidrógeno. Fuerzas intermoleculares y propiedades físicas. Aplicaciones a sistemas biológicos.

De acuerdo con los modelos de enlace estudiados anteriormente la estabilidad alcanzada por los átomos e iones al originar las moléculas sería máxima (configuraciones de gas noble en la mayor parte de los casos). Bajo este supuesto no era de esperar nuevas interacciones entre éstas. Sin embargo, la existencia de fuerzas que atraen entre sí a las moléculas no puede dudarse desde el momento en que todos los compuestos, hasta los gases nobles, pueden condensarse y solidificarse.

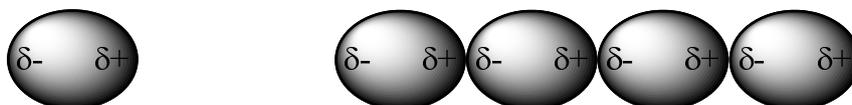
La mayoría de esas fuerzas intermoleculares son de tipo electrostático y se originan por la atracción entre dipolos, recibiendo el nombre genérico de **Fuerzas de Van der Waals**. Las energías de estas uniones son mucho menores que las de los enlaces iónico y covalente. Estas fuerzas permiten explicar el comportamiento de la mayoría de los compuestos con enlaces covalentes. Se observan sin embargo algunos compuestos, algunos tan importantes como el agua o el amoníaco, para los cuales las energías de las fuerzas intermoleculares son muy superiores a las que pudieran originarse mediante enlaces de Van der Waals, aunque muy pequeñas para ser enlaces iónicos o covalentes. Todos estos compuestos tienen en común la presencia de átomos hidrógeno que participan en las uniones formadas, por este motivo este tipo de enlace se denomina **enlace por puente de hidrógeno** o simplemente **enlace de hidrógeno** (nunca debe decirse simplemente puente de hidrógeno).

5.1 INTERACCIONES DE VAN DER WAALS

Son uniones de tipo dipolo-dipolo y de carácter electrostático. Podemos clasificarlas en tres tipos en función de la naturaleza de los dipolos, según sean éstos permanentes o inducidos.

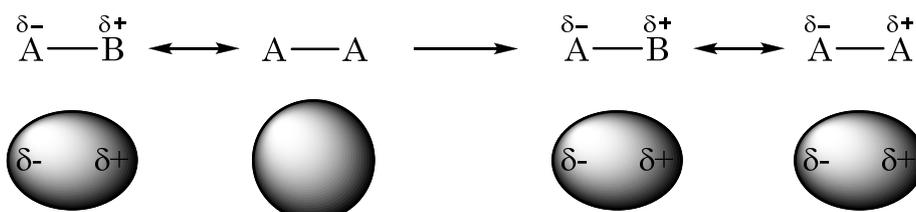
A- Fuerzas Dipolo-Dipolo: Fuerzas de Keeson

Son las más frecuentes e intensas. Se establecen entre moléculas polares. Las moléculas se orientan por sí mismas de forma que se enfrentan los polos de signo contrario. de moléculas contiguas. Los dipolos se atraen entre sí y el ordenamiento se extiende a todo el material. Evidentemente estas fuerzas serán más intensas cuanto mayor sea la polaridad de las moléculas y también cuanto mayor sea el tamaño de los átomos que las constituyen, dado que los dipolos serán más intensos cuanto mayor sea el número de electrones involucrados.



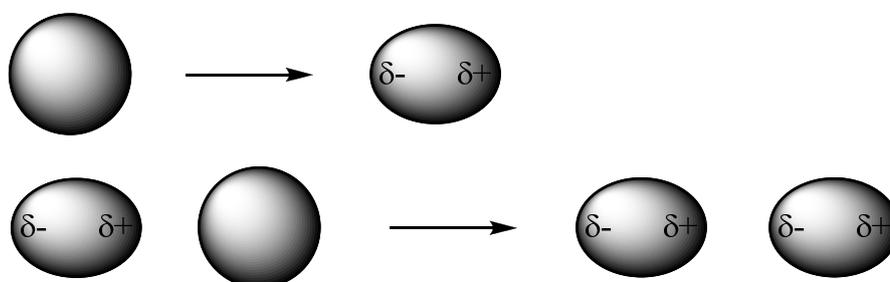
B- Fuerzas Dipolo-Dipolo Inducido: Fuerzas de Debye

Son muy poco frecuentes y sólo aparecen en sistemas complejos con partes polares y partes apolares. Cuando una molécula polar se aproxima a otra apolar (o bien, cuando en una misma molécula la parte polar se aproxima a la parte apolar), genera en ésta un dipolo al deformar su nube de carga. Finalmente se produce la interacción entre el dipolo permanente de la molécula polar y el inducido en la molécula apolar.



C- Fuerzas Dipolo Instantáneo-Dipolo Inducido: Fuerzas de London

Son las de menor intensidad, pero muy importantes pues son las que cohesionan las moléculas de los compuestos apolares, como el Cl_2 , así como las moléculas monoatómicas de los gases nobles. El movimiento continuo de los electrones alrededor del núcleo origina situaciones en las que la distribución de cargas no es homogénea, es decir dipolos instantáneos. La polaridad de estos dipolos cambia rápidamente con el tiempo con lo cual el momento resultante es cero. Pero si el sistema está a una temperatura lo suficientemente baja, los movimientos de reordenación serán muy lentos de manera que un dipolo instantáneo tiene tiempo para inducir otro dipolo en una molécula vecina y ésta a su vez en otra, etc., de manera que se extiende la polarización a todo el material y se produce la cohesión entre todas las moléculas. Evidentemente la magnitud de estas fuerzas aumenta con el tamaño de las moléculas. Cuanto mayor es el tamaño más lejos del núcleo están los electrones y por tanto más fácilmente polarizable es la molécula.



En todos los casos anteriores un aumento de la temperatura supone una dificultad para el ordenamiento de los dipolos de manera que las fuerzas intermoleculares se rompen fácilmente. Así, una sustancia ordenada por este tipo de fuerzas que es sólida a temperatura ambiente es el I_2 .

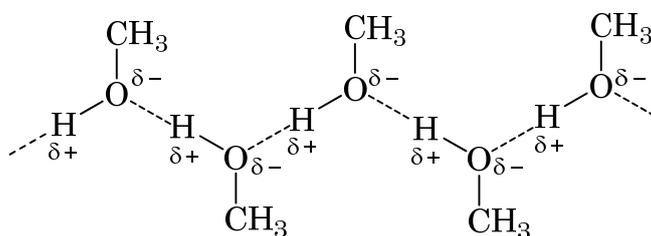
5.2 ENLACE DE HIDROGENO

El enlace de hidrógeno es una fuerza intermolecular mucho mayor que las de Van der Waals. Se ha observado fundamentalmente en sistemas en los que se unen F, O, N (y con mucha menor fuerza Cl) al hidrógeno. Puede darse entre átomos iguales: X-H...X o diferentes: X-H...Y, siendo más fuerte cuanto mayor es la electronegatividad de los átomos unidos, y menor la diferencia de electronegatividades entre X e Y.

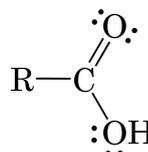
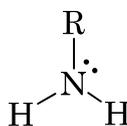
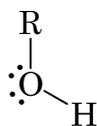


La naturaleza de esta interacción es compleja, no corresponde únicamente a una fuerza dipolo-dipolo aunque ésta sea el primer paso en el establecimiento del enlace. La fuerte atracción electrostática entre un dipolo X-H y otro Y-H hace que un par de electrones sin compartir del átomo Y sea atraído por el átomo de hidrógeno deslocalizándose parcialmente sobre un orbital vacío, distinto del 1s, del átomo de hidrógeno, originándose una especie de enlace covalente, aunque no tan fuerte como un enlace covalente normal por la aparición de fuerzas repulsivas entre los átomos X e Y, ambos con carga parcial negativa. Por eso el enlace de hidrógeno es más fuerte que uno dipolo-dipolo pero menos que uno covalente.

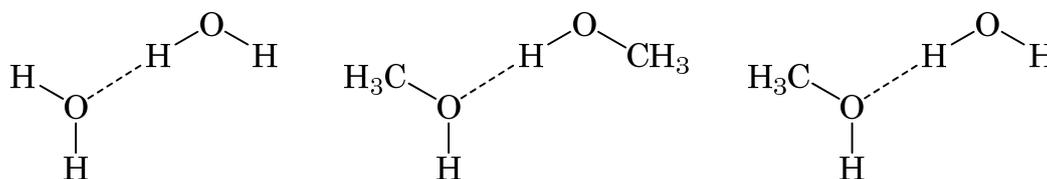
Así, en la molécula de metanol podemos representar los enlaces de hidrógeno:



Compuestos típicos que presentan enlaces de hidrógenos son los alcoholes, las aminas, los ácidos carboxílicos, ...



Los enlaces de hidrógeno pueden formarse entre moléculas iguales o diferentes, tales como metanol-agua.



Los enlaces de hidrógeno son los responsables de muchas de las anómalas propiedades del agua que, como sus elevados puntos de fusión y ebullición, su alta capacidad calorífica o su elevada tensión superficial, tanta importancia poseen para el desarrollo de numerosos procesos biológicos.

Otra propiedad extraordinaria del agua es la variación de su densidad con la temperatura. La densidad del agua en estado sólido es menor que en estado líquido, a diferencia de lo que ocurre con las demás sustancias. Además la densidad aumenta entre 0 y 4 °C (para los que alcanza su máximo valor de 1 g.cm⁻³) y disminuye a temperaturas superiores. Esta variación anómala de densidad tiene una importancia vital desde el punto de vista ecológico. Al flotar el hielo sobre la superficie de los mares, lagos o ríos, actúa como un aislante entre la atmósfera y el resto del agua. De esta manera, las especies acuáticas pueden sobrevivir debajo del hielo. Si el hielo fuera más denso que el agua se hundiría hasta el fondo y toda la masa de agua acabaría congelándose impidiendo la vida acuática.

La causa de esta anómala variación de densidad radica en los enlaces de hidrógeno. En el hielo, y debido a estos enlaces se forma una estructura muy abierta, con una coordinación 4 para cada molécula de agua, quedando numerosos espacios vacíos en la estructura lo que provoca una disminución de densidad importante. Al aumentar la temperatura parte de los enlaces de hidrógeno se van rompiendo (un 10% a 4 °C), disminuyendo la coordinación hasta aproximadamente 3 y formándose una estructura más compacta y densa. Por encima de 4 °C el comportamiento del agua es semejante al del

resto de los líquidos, la movilidad térmica tiende a separar las moléculas y la densidad disminuye.

5.3 FUERZAS INTERMOLECULARES Y PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas que presenta un compuesto nos dan idea de su estructura, y viceversa, de la estructura de un compuesto podemos predecir sus propiedades físicas. Vamos a considerar la variación de tres propiedades físicas concretas.

a) Punto de fusión

Para que un sólido funda hay que romper una gran parte de sus enlaces intermoleculares (interiónicos, si se trata de un compuesto iónico). Cuanto mayores sean las fuerzas intermoleculares, mayor será su punto de fusión y habrá que proporcionar mayor energía para romper esas uniones. Así, los compuestos iónicos presentan puntos de fusión superiores a los de los compuestos covalentes y dentro de éstos, los compuestos polares poseen puntos de fusión superiores a los apolares.

b) Punto de ebullición

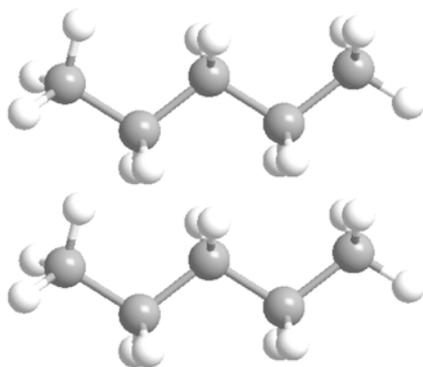
El paso de un líquido a gas supone la ruptura de todas las uniones intermoleculares. La energía necesaria para ello dependerá del tipo de unión.

En moléculas enlazadas por fuerzas de Van der Waals el punto de ebullición aumenta al aumentar el tamaño de la molécula y al aumentar la superficie disponible para interaccionar. Así, en una serie homóloga el punto de ebullición aumenta a medida que aumenta el número de átomos de carbono.

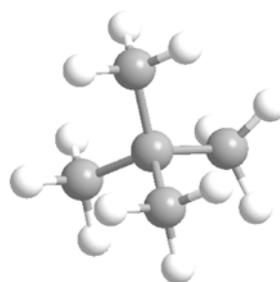
Se pueden apreciar los efectos de las fuerzas de London en la variación del punto de ebullición de los hidrocarburos saturados. Así, en el caso de los alcanos de cinco átomos de carbono podemos considerar:

<i>Hidrocarburo</i>	<i>P.e. (°C)</i>
Pentano	36
Isopentano	28
Neopentano	10

Se aprecia que a medida que las moléculas se hacen más esféricas, el área superficial de contacto disminuye y las fuerzas intermoleculares también



P.e. 36 °C



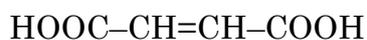
P.e. 9,5 °C

Si comparamos el propanol y el etil metil éter, dos compuestos de fórmula C_3H_8O , de tamaño similar e igual peso molecular, observamos:

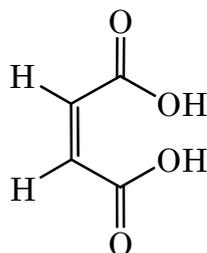
$CH_3-CH_2-CH_2OH$	Pm = 60	P.e. = 98 °C
$CH_3-O-CH_2-CH_2$	Pm = 60	P.e. = 8 °C

La presencia de grupos OH en el propanol hace que se formen enlaces de hidrógeno, lo que no sucede en la molécula del éter, que presenta fuerzas de Van der Waals.

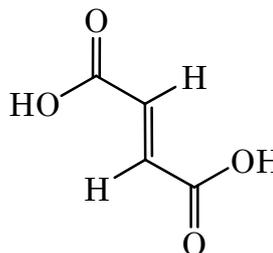
En el caso del ácido butenoico la posibilidad o no de formar enlaces de hidrógeno también condicionará el valor del punto de fusión.



Hay dos isómeros netamente distintos:



Ácido maleico (cis)



Ácido fumárico (trans)

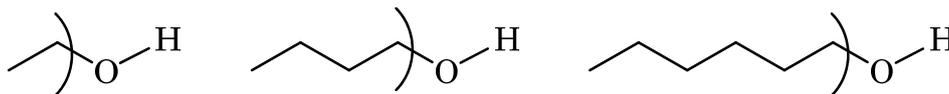
El isómero trans tendrá puntos de fusión y ebullición mayores debido a que únicamente forma enlaces de hidrógeno intermoleculares, posibilidad que será menor en el cis, que forma tanto enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares.

c) Solubilidad

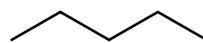
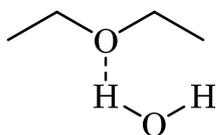
La mayoría de los compuestos iónicos son solubles en agua. Los iones son solvatados por el agua. En los no iónicos la solubilidad viene determinada por la polaridad: los compuestos polares se disolverán en disolventes polares y los no polares en disolventes no polares.

La solubilidad de los compuestos covalentes en agua es una propiedad directamente afectada por el enlace de hidrógeno. Un compuesto que pueda formar enlaces de hidrógeno con el agua es más soluble en ella que uno que no los forme

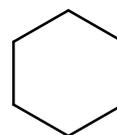
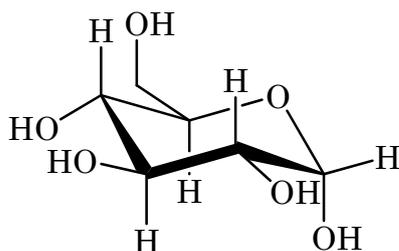
<i>Compuesto</i>	<i>Pm</i>	<i>solubilidad en agua</i>
Etanol	46	totalmente soluble
1-butanol	74	7,9 g en 100 ml
1-hexanol	102	0,59 g en 100 ml
Eter etílico	74	7,8 g en 100 ml
Pentano	72	0,036 g en 100 ml
Glucosa	180	soluble en agua
Ciclohexano	84	insoluble en agua



La región no polar va creciendo respecto a la zona polar



No forma enlaces de hidrógeno



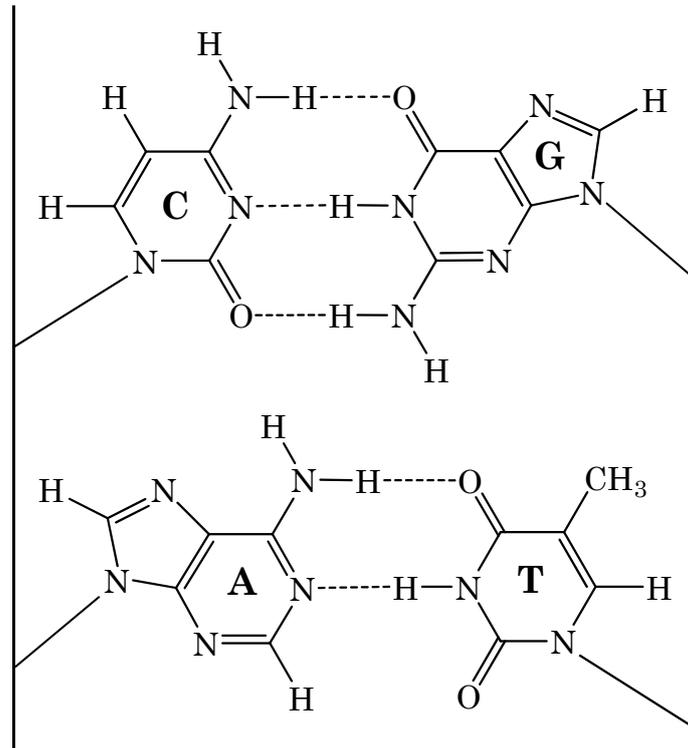
5.4 APLICACIONES A SISTEMAS BIOLÓGICOS

En gran parte de los sistemas biológicos la estructura y función de las biomoléculas dependen en mayor medida de los enlaces débiles que de los fuertes. Por otra parte, las moléculas en las células sufren continuas y rápidas transformaciones, en condiciones muy suaves, que sólo son posibles por la debilidad de los enlaces involucrados.

Los **enzimas** se unen a los sustratos generalmente mediante enlaces de Van der Waals. El reconocimiento del sustrato por su forma se debe a que es la que permite el mayor número de interacciones de este tipo y por consiguiente la mayor estabilización del complejo formado. Por otra parte, la alta velocidad a la que se forma el complejo, se modifica el sustrato y se rompe el complejo final (base de su actividad catalítica) sólo es posible porque se trata de enlaces débiles. Si los enlaces enzima-sustrato fueran covalentes las reacciones serían demasiado lentas.

Las dos cadenas de nucleótidos que forman el **ADN** se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno entre las bases nitrogenadas. Si una

molécula de ADN se calienta ($T_m=83\text{ }^\circ\text{C}$) los enlaces de hidrógeno se rompen y la molécula se desnaturaliza. Si se enfría gradualmente el sistema la molécula se regenera exactamente como estaba a pesar de las infinitas combinaciones de formar enlaces de hidrógeno posibles. Este hecho es posible por la alta velocidad a la que se forman y se rompen los enlaces de hidrógeno, lo que permite adoptar finalmente la configuración más estable.



Las conformaciones tridimensionales de las **proteínas**, fundamentales para su función biológica, se sustentan en los enlaces de hidrógeno que se forman entre los grupos NH y C=O de los aminoácidos de la misma cadena o de otra paralela. Al cambiar las condiciones fisiológicas: temperatura, pH, etc., las proteínas pierden su conformación (**desnaturalización**) y también su función. Sin embargo, en muchos casos si se vuelve a las condiciones adecuadas todo el complicado entramado se regenera rápidamente. Esto es debido a la llamada **cooperatividad** de los enlaces débiles: una vez formado uno es más fácil formar el segundo, etc., lo que posibilita que se formen numerosos enlaces en muy poco tiempo.

Las llamadas **interacciones hidrofóbicas**, de gran importancia en numerosos procesos celulares son sólo una consecuencia de la tendencia del agua a excluir los grupos no polares que modifican su propio ordenamiento debido a los enlaces de hidrógeno.