

Tema 2. : Enlace químico en los compuestos orgánicos

1.- Mecánica cuántica.

- 1.1.- Solapamiento de orbitales atómicos: enlaces σ y π .
- 1.2.- Enlace en los compuestos de carbono: Hibridación
 - 1.2.1.- Estructura del metano y etano.
 - 1.2.2.- Estructura del eteno.
 - 1.2.3.- Estructura del etino.
- 1.2.- Estructuras de otros grupos funcionales.
- 1.3.- Estructuras de algunas moléculas.

2- Enlace localizado.

- 2.1.- Enlace polar y apolar.
- 2.1.- Efecto inductivo.

3.- Enlace deslocalizado.

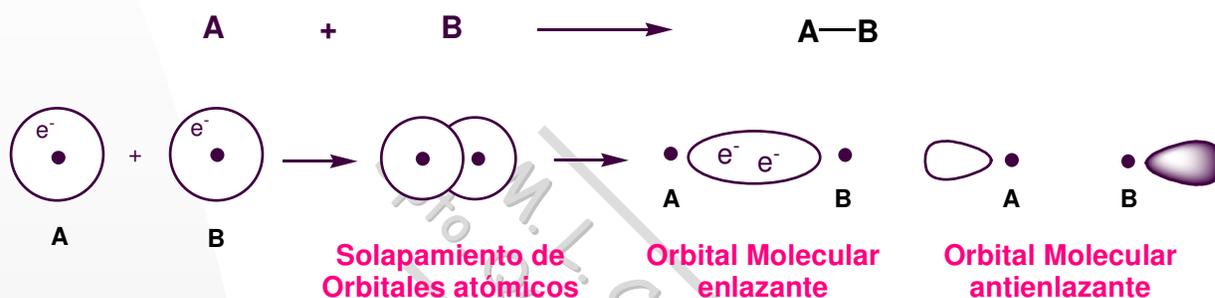
- 3.1.- Modelo de enlace deslocalizado: Benceno.
- 3.2.- Estructuras de resonancia e híbrido de resonancia.
 - 3.2.1.- Reglas de la resonancia.
 - 3.2.2.- Estabilidad relativa de las formas de resonancia.
- 3.3.- Formas de resonancia de algunos compuestos.
- 3.4.- Efecto mesómero.

4.- Fuerzas intermoleculares.

■ Mecánica cuántica:

Orbitales moleculares:

Cuando se combinan en un enlace covalente orbitales atómicos se forman orbitales moleculares

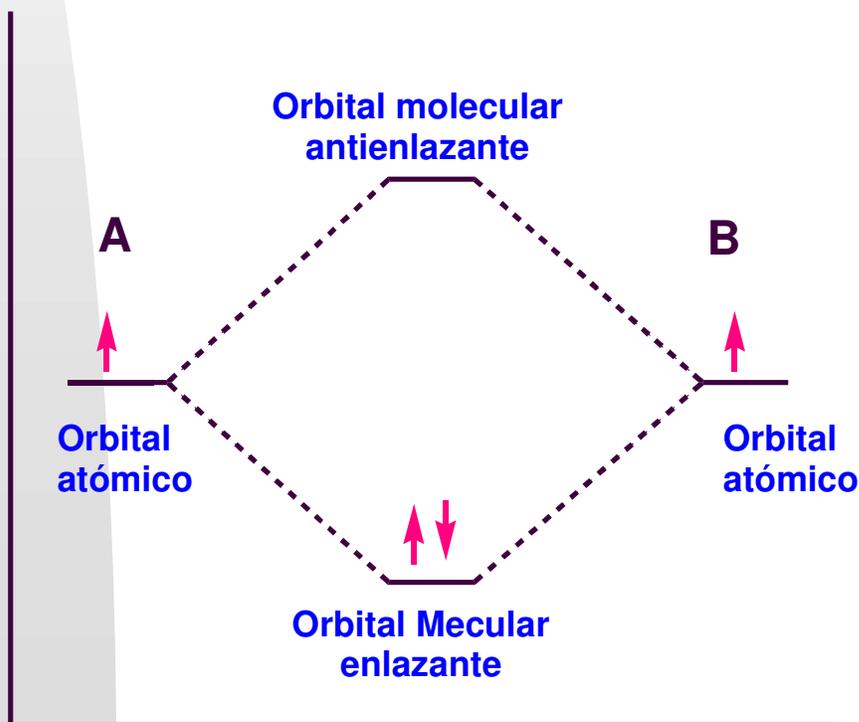


Combinación de dos orbitales atómicos

Dos orbitales moleculares

O.M. Enlazante

O.M. Antienlazante



Tema 2: Orbitales moleculares

Solapamiento efectivo



Fuerza del enlace

→ Tamaño O.A.:

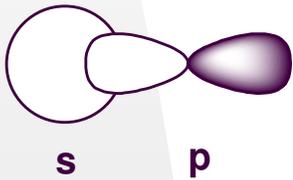
$$s + s > p + p$$

→ Energía O.A.:

$$2s + 2p > 1s + 3p$$

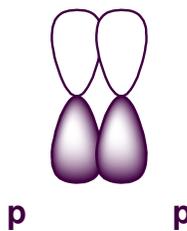
Solapamiento:

→ Frontal:



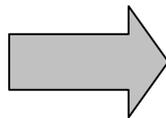
Enlace σ

→ Lateral:



Enlace π

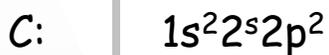
El solapamiento frontal es más eficaz



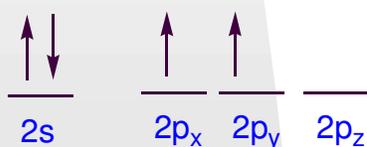
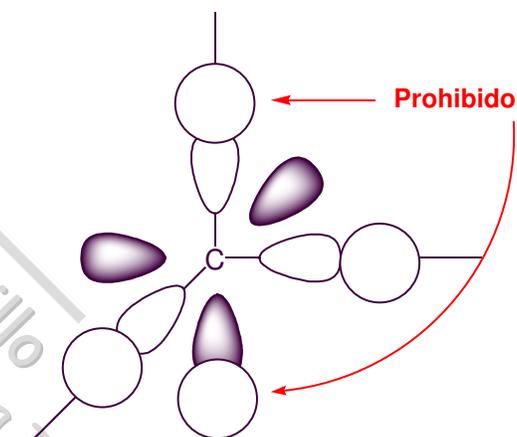
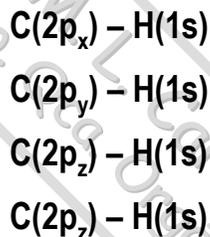
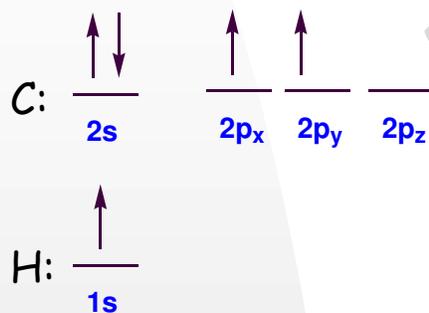
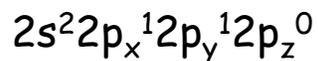
El enlace σ es más fuerte que el enlace π

Enlace en los compuestos de carbono

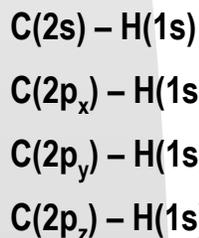
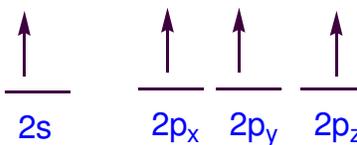
Estructura del metano



Capa de valencia



Promoción



Enlace diferente en energía y longitud

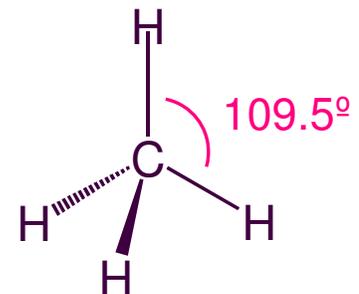
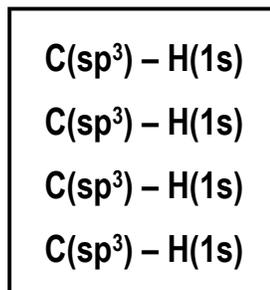
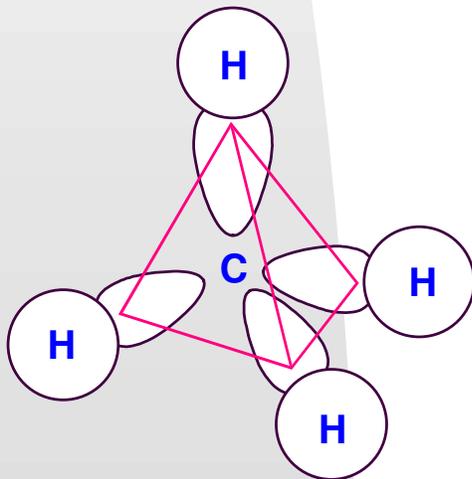
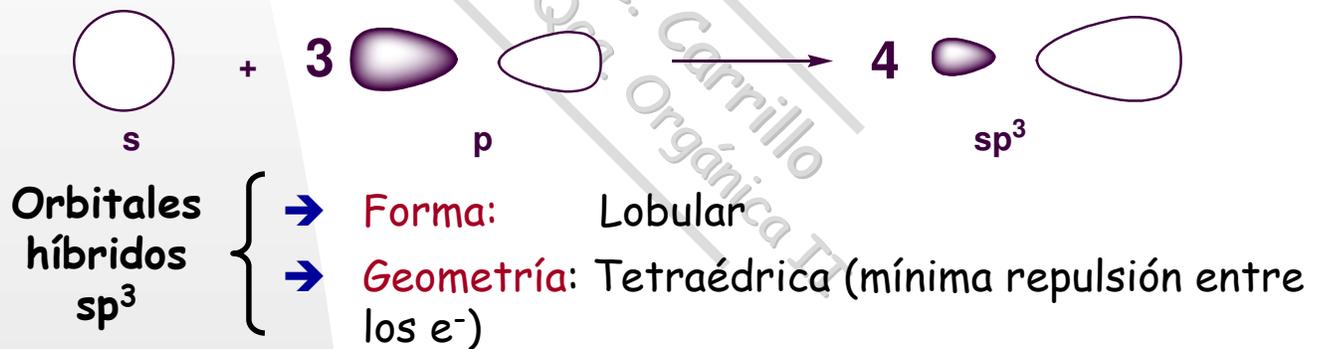
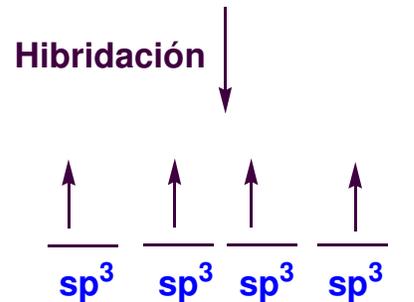
Experimentalmente:

Los cuatro enlaces C-H en el metano son idénticos

Concepto de hibridación



Combinación de los orbitales de valencia de un átomo. El orbital 2s del carbono y los tres orbitales 2p se combinan para dar cuatro orbitales híbridos denominados sp^3 .



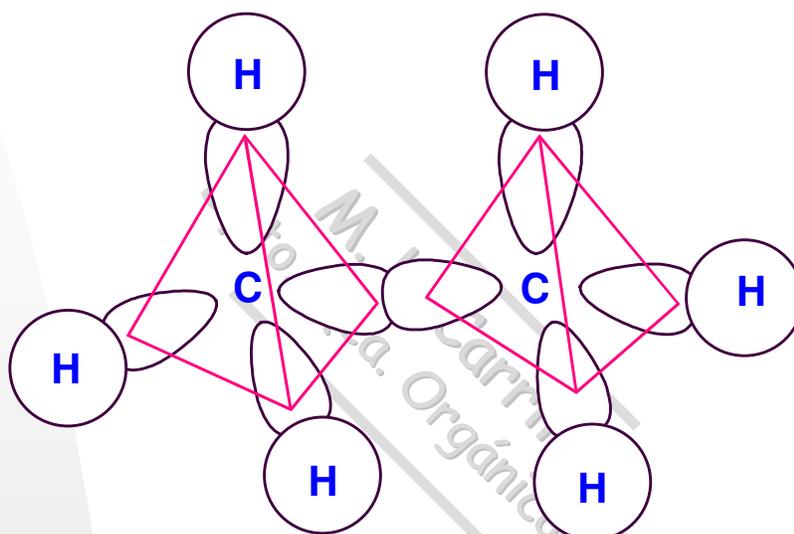
Solapamiento frontal entre orbitales



Enlace σ C-H

Estructura del etano

Un orbital híbrido sp^3 de un átomo de carbono puede solapar frontalmente con un orbital híbrido de otro átomo de carbono (hibridación sp^3). Los otros orbitales híbridos sp^3 solapan con el orbital $1s$ del hidrógeno (enlace C-H).



El enlace simple C-C puede girar libremente dando lugar a ordenaciones diferentes. (**Conformaciones**)



Los compuestos orgánicos con geometría tetraédrica



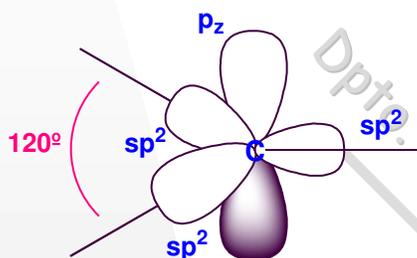
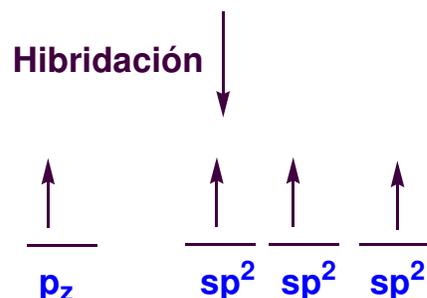
Compuestos orgánicos voluminosos

Tema 2: Enlace químico en los compuestos orgánicos

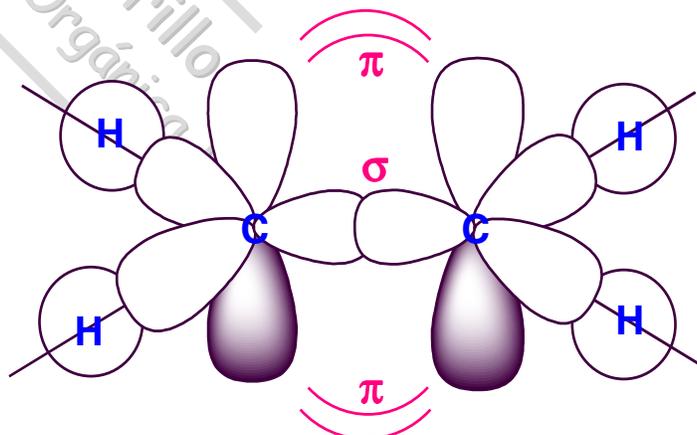
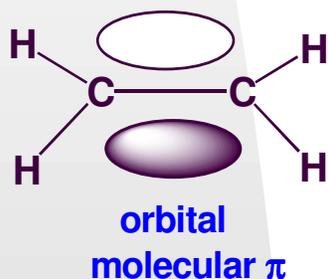
Estructura del eteno



Los orbitales de valencia del carbono se combinan entre sí. El orbital 2s y dos orbitales 2p se combinan dando tres orbitales moleculares denominados sp^2 . Un orbital p no hibrida (p_z)

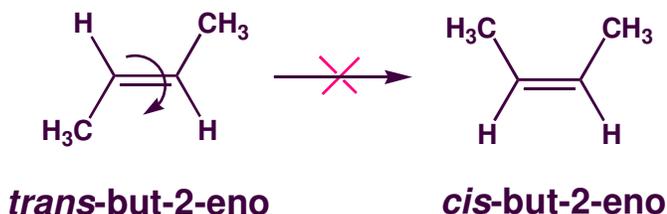


Geometría: trigonal



El enlace doble $C=C$ ($\sigma + \pi$) es más **corto** que el enlace simple $C-C$ (1.34\AA vs 1.54\AA) y por tanto más **fuerte** (143 vs 79 kcal/mol).

El enlace doble $C-C$ no puede girar libremente (**isómeros geométricos**)

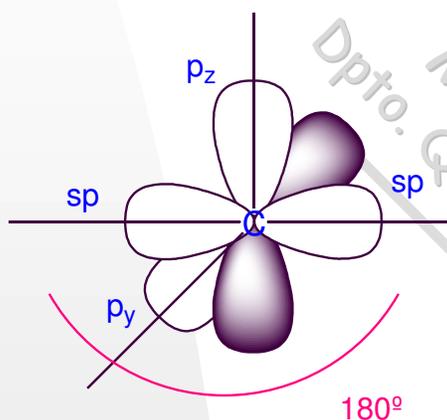
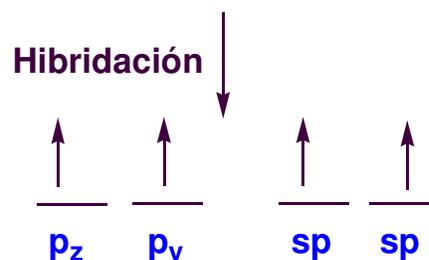


Tema 2: Enlace químico en los compuestos orgánicos

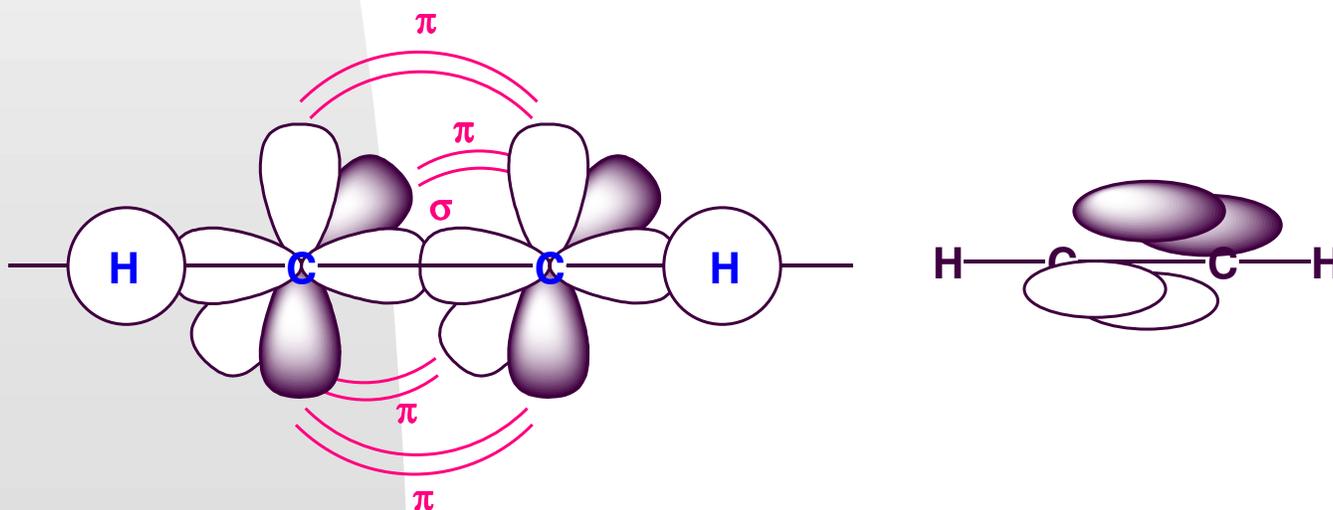
Estructura del etino



Los orbitales de valencia del carbono se combinan entre sí. Un orbital $2s$ y un orbital $2p$ se combinan dando dos orbitales híbridos denominados sp . Dos orbitales p no hibridan (p_z y p_y)



Geometría: lineal



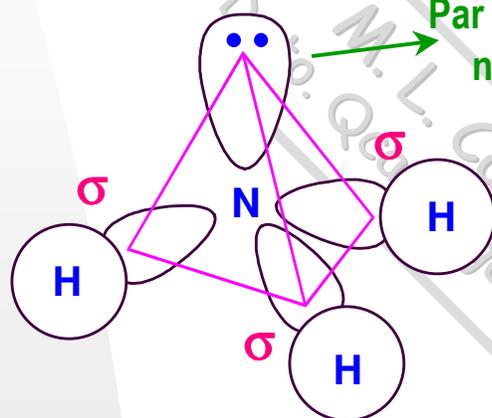
El enlace triple C-C ($\sigma + 2\pi$) es más **corto** y más **energético** que el enlace doble C-C .

■ Estructuras de otros grupos funcionales

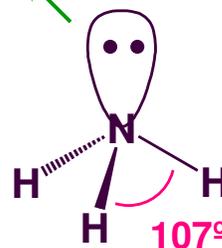
Amoniaco y aminas



Amoniaco: NH₃

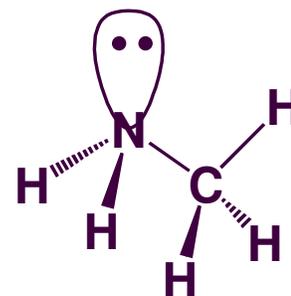
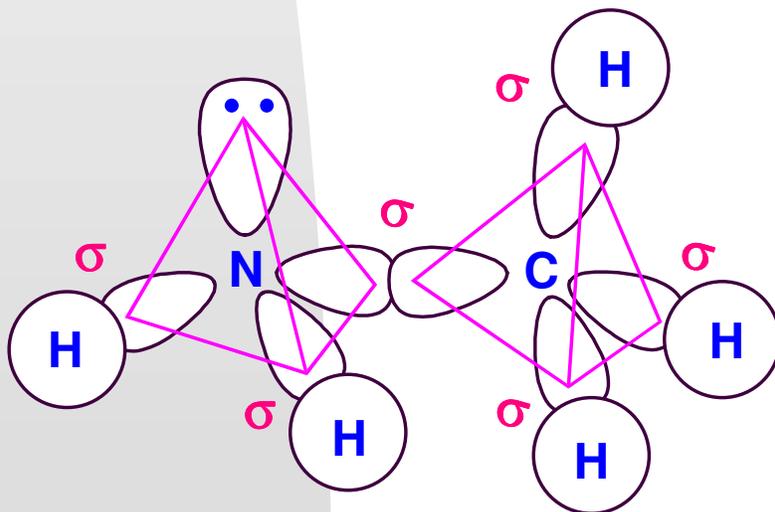


Par de electrones no enlazante



Geometría: tetraédrica

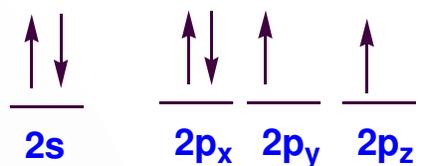
Metilamina: CH₃-NH₂



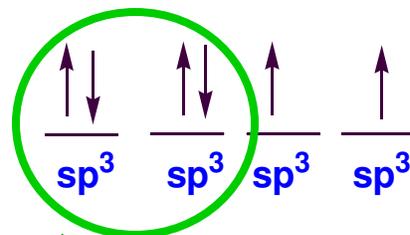
Geometría: tetraédrica

Tema 2: Enlace químico en los compuestos orgánicos

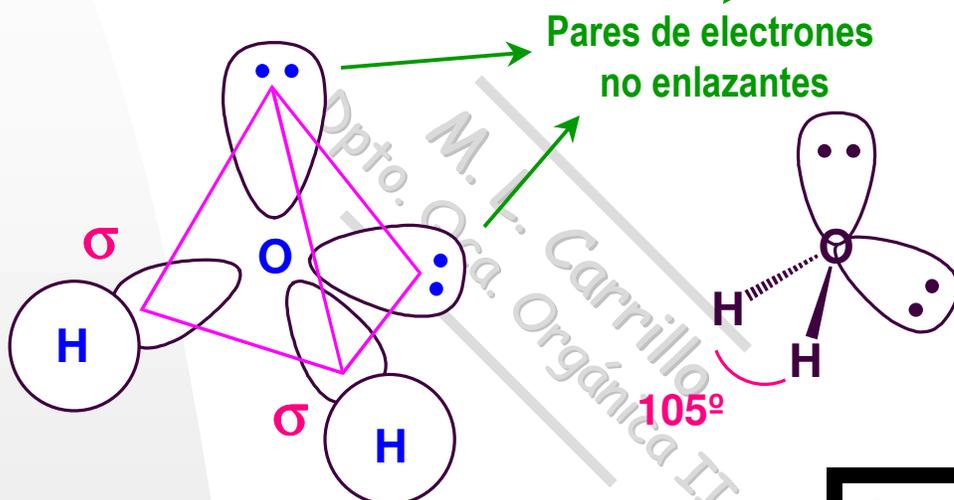
Agua, alcoholes y éteres



Hibridación

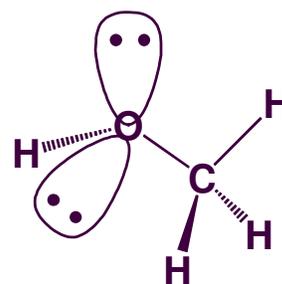
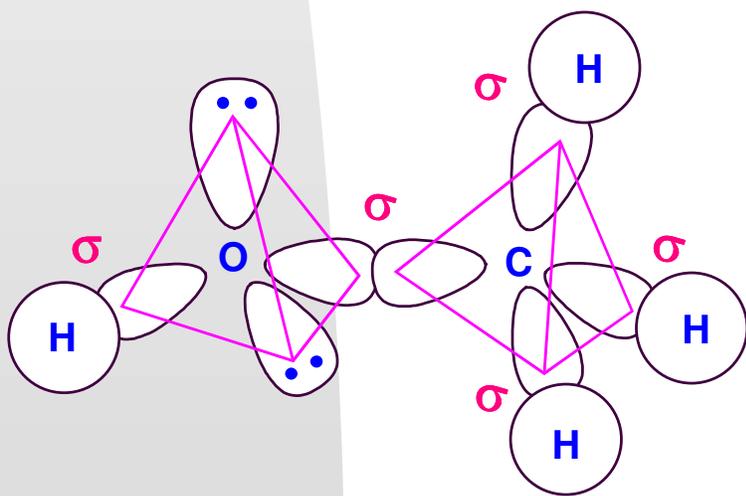


Agua: H₂O



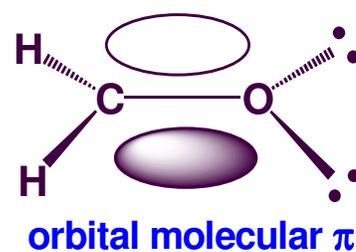
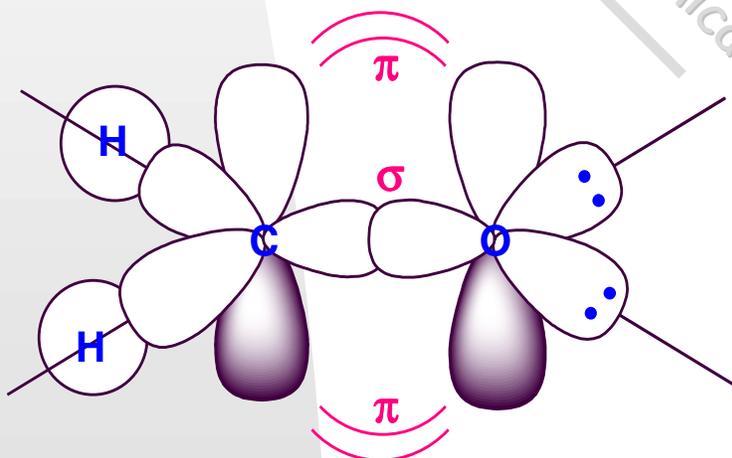
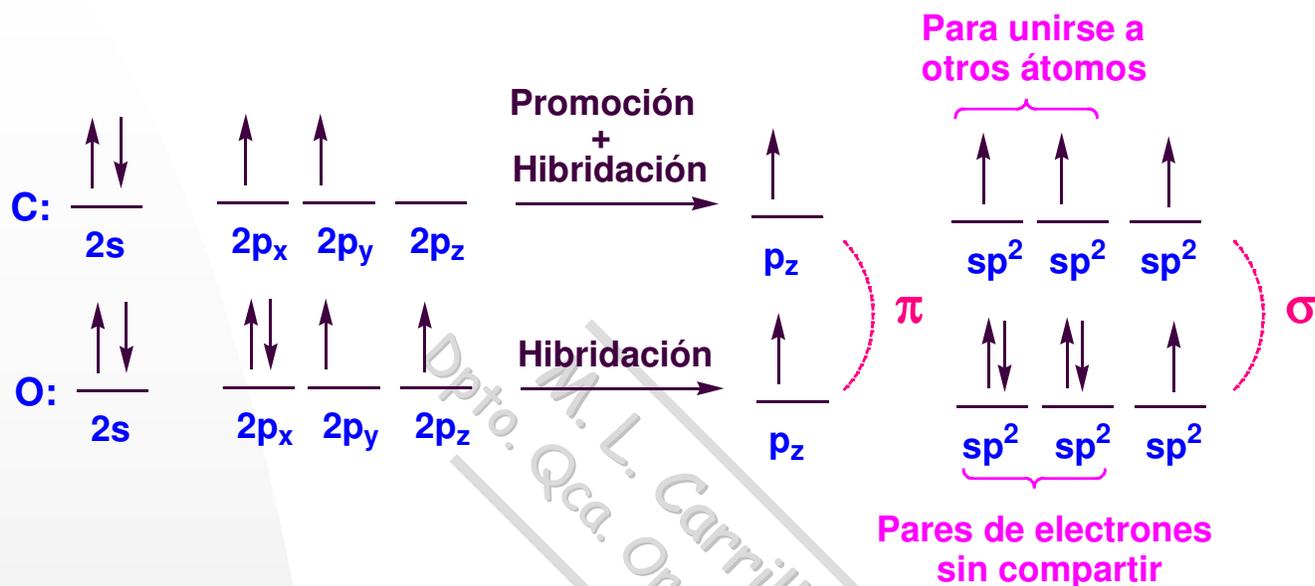
Geometría:
tetraédrica

Metanol: CH₃-OH



Geometría:
tetraédrica

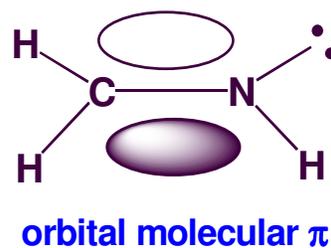
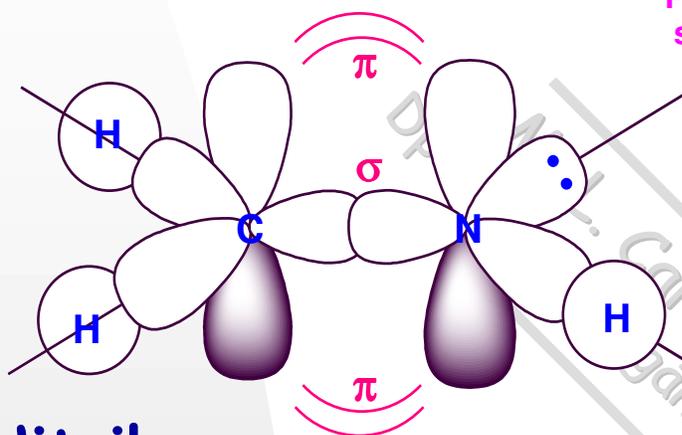
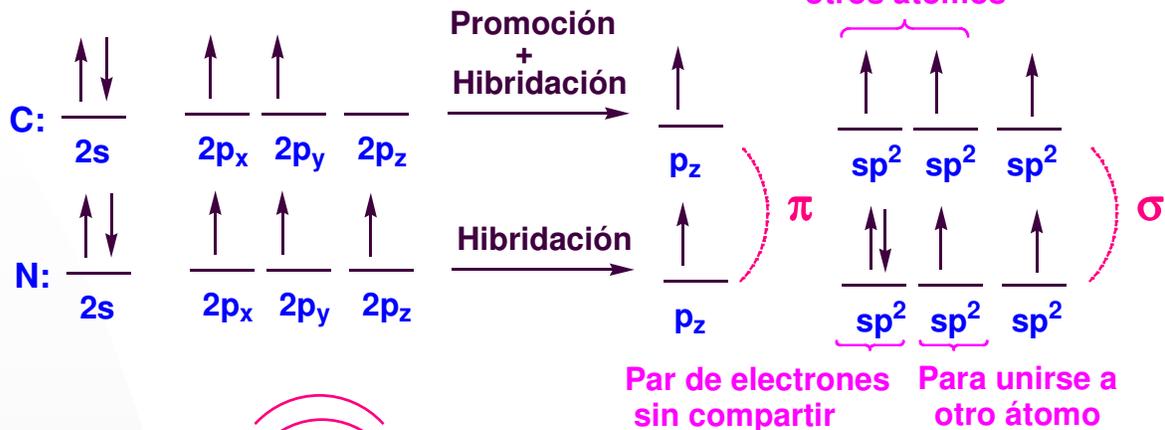
Grupo funcional carbonilo



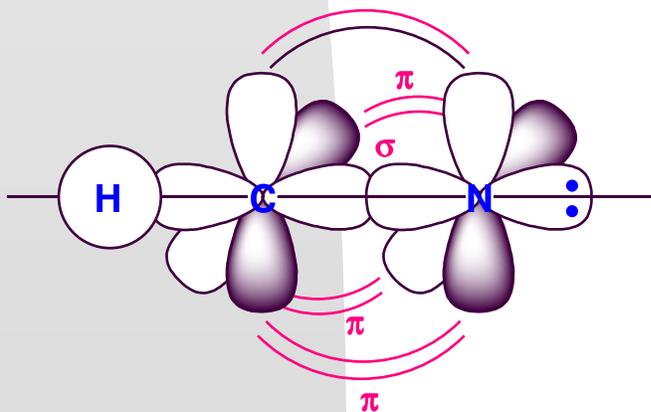
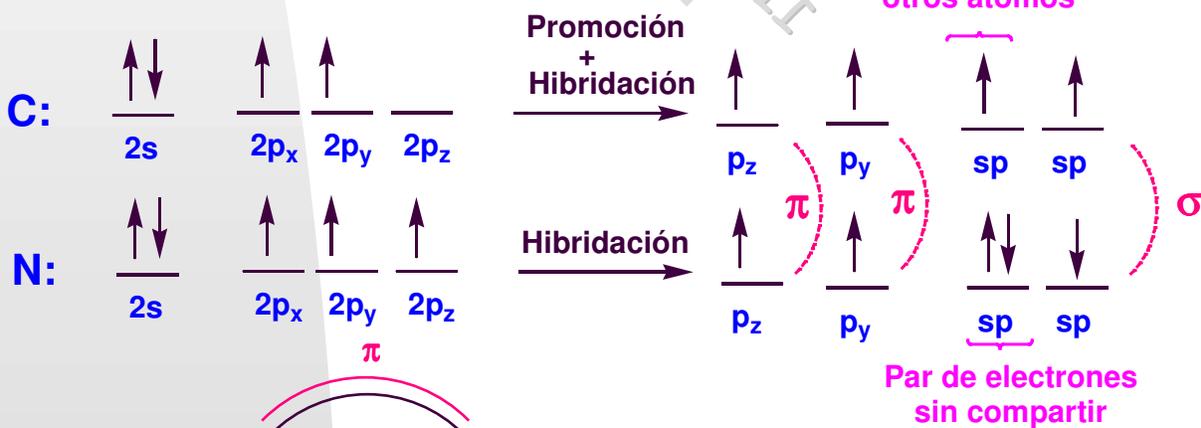
Geometría: Trigonal

Tema 2: Estructuras de otros grupos funcionales

Iminas

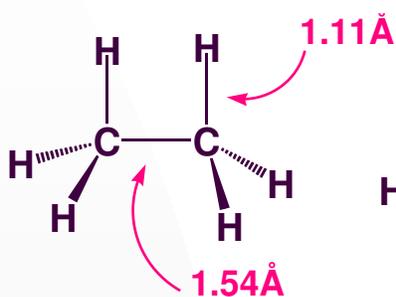


Nitrilos

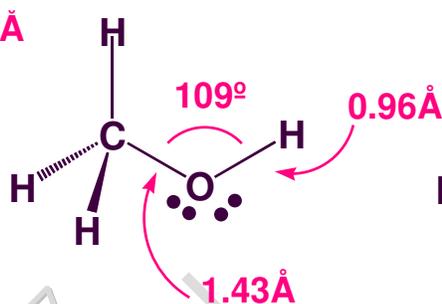


Estructuras de algunas moléculas

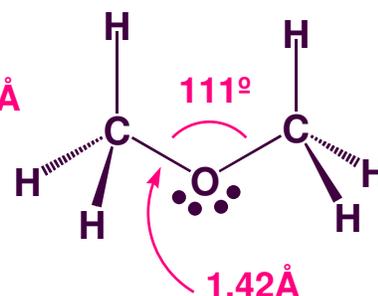
Alcanos, alcoholes, éteres, aminas: **C, N, O sp^3**



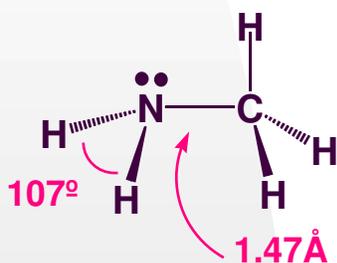
ETANO



METANOL

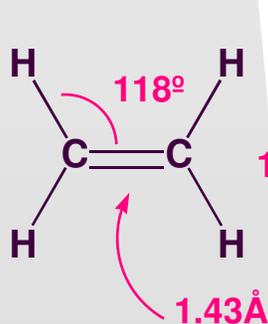


DIMETIL ÉTER

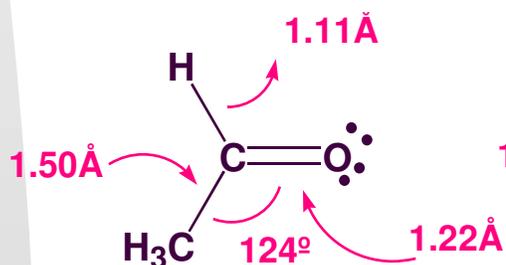


METILAMINA

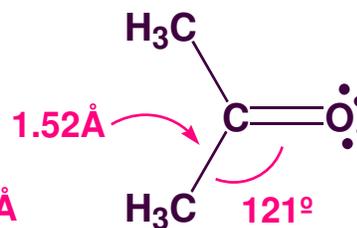
Alquenos, aldehidos y cetonas: **C, O sp^2**



ETENO



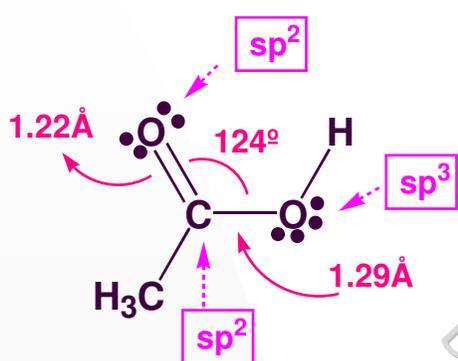
ACETALDEHIDO



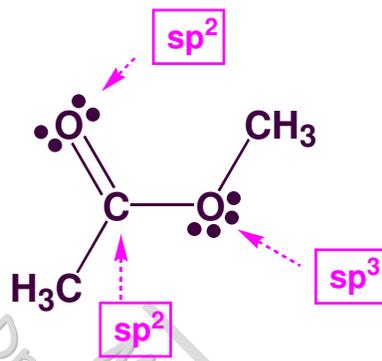
ACETONA

Estructuras de algunas moléculas

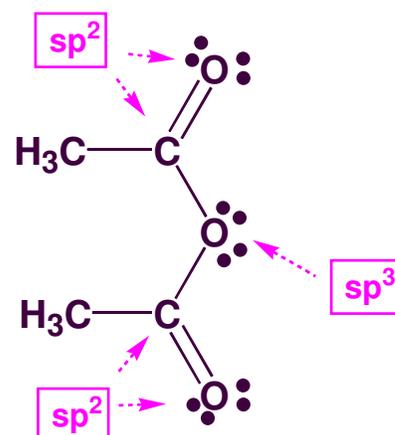
Otros compuestos carbonílicos



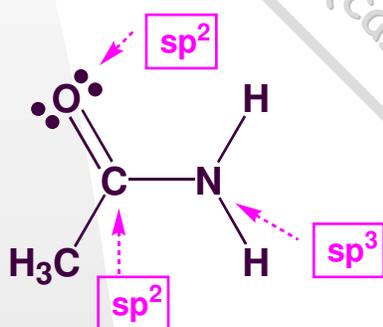
ÁCIDO ACÉTICO



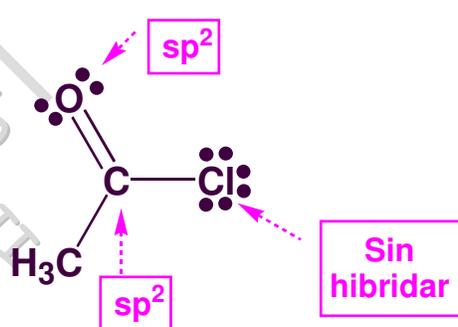
ACETATO DE METILO



ANHÍDRIDO ACÉTICO

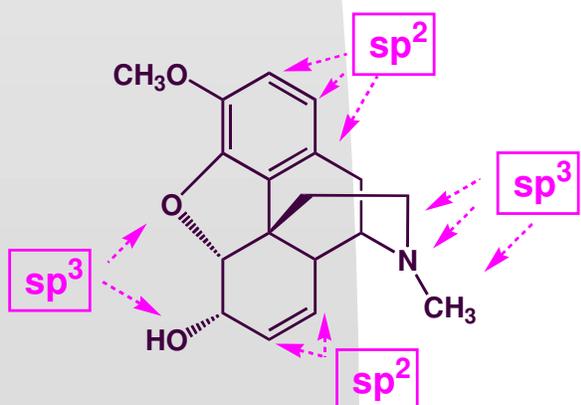


ACETAMIDA

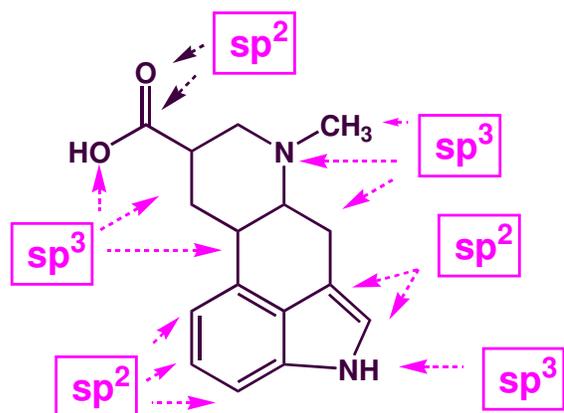


CLORURO DE ACETILO

Compuestos polifuncionales



CODEINA



ÁCIDO LISÉRGICO

Tema 2: Enlace químico en los compuestos orgánicos

Tipos de enlace

- **Localizado:** los electrones se reparten entre dos núcleos.
- **Deslocalizado:** los electrones están repartidos entre más de dos núcleos

■ Enlace localizado

Enlace polar y apolar

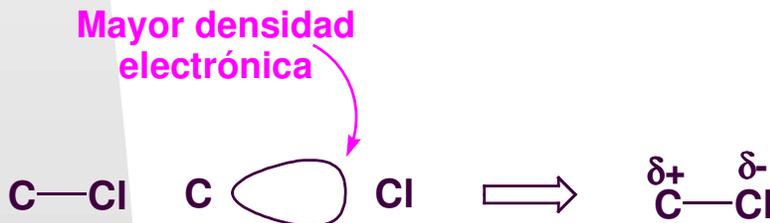


ENLACE COVALENTE APOLAR

Dos átomos de similar electronegatividad



Reparto simétrico de los electrones en los O.M.



ENLACE COVALENTE POLAR

Dos átomos de diferente electronegatividad



Reparto asimétrico de los electrones en los O.M.

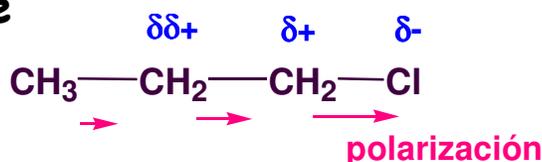


Densidad de carga negativa hacia el átomo más electronegativo.

Tema 2: Enlace polar

Efecto inductivo

“Polarización de un enlace debido a la polarización de un enlace adyacente”



Tipos de efectos inductivos

- -I: Electrónatractor, disminuye la densidad electrónica en la cadena.
- +I: Electrónadador, aumenta la densidad electrónica de la cadena.

+I		-I		
-O ⁻	Cargados negativamente	-NR ₃ ⁺	-COOH	-OR
-COO ⁻		-SR ₂ ⁺	-F	-COR
-CR ₃	Grupos alquilo	-NR ₃ ⁺	-Cl	-SH
-CHR ₂		-NO ₂	-Br	-OH
-CH ₂ R		-SO ₂ R	-I	-C≡CR
-CH ₃		-CN	-OAr	-Ar
-M (metal)		-SO ₂ Ar	-COOR	-CH=CHR

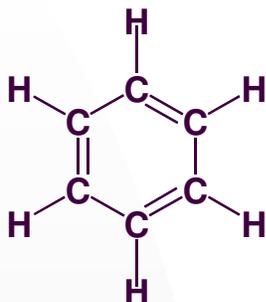
→ El efecto inductivo disminuye fuertemente a lo largo de la cadena (efectivo hasta 3C)

→ En sistemas conjugados se transmite casi al 100%.



■ Enlace deslocalizado

Estructura del benceno



Teóricamente:

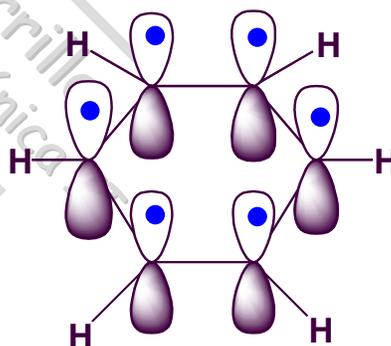
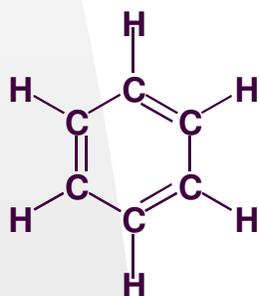
3 C=C (más cortos) + 3 C-C (más largos)

Datos experimentales:

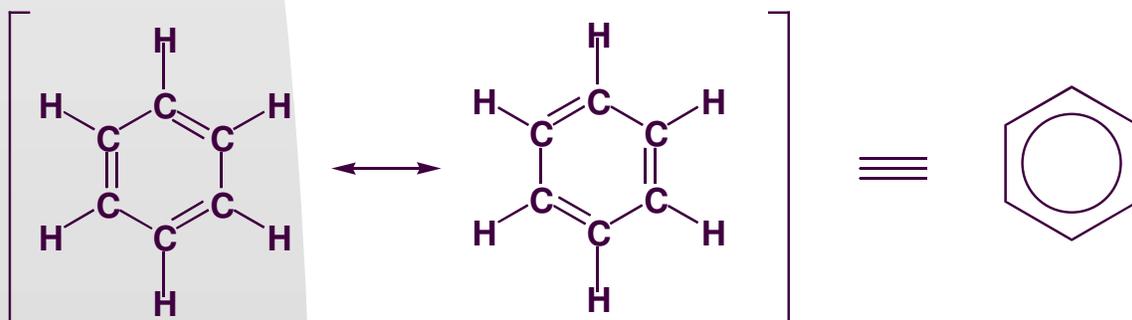
Todos los enlaces son iguales



CONCEPTO DE ENLACE DESLOCALIZADO



Estructura del benceno:



Formas Canónicas

o

Estructuras de resonancia

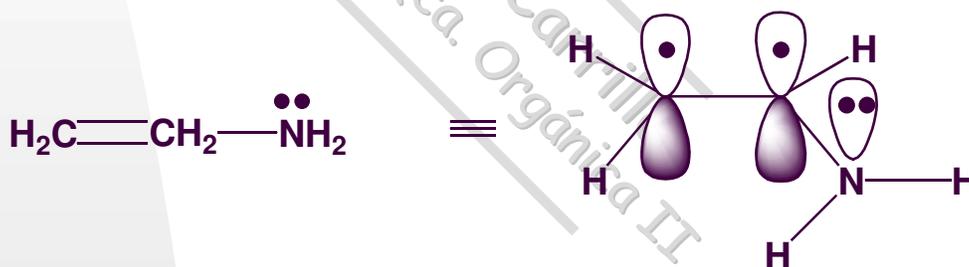
Híbrido de resonancia

Qué moléculas presentan resonancia?

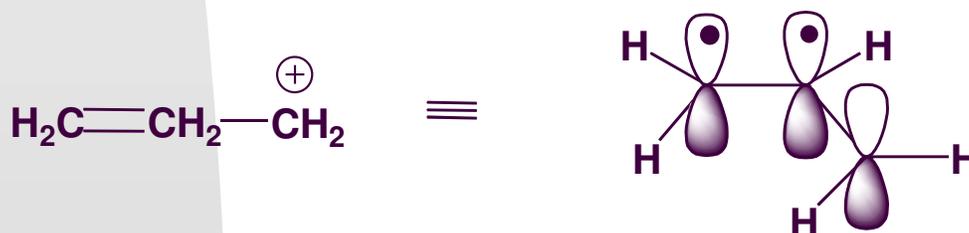
→ Moléculas con dobles o triples enlaces conjugados.



→ Dobles o triples enlaces conjugados con átomos con pares de electrones sin compartir.

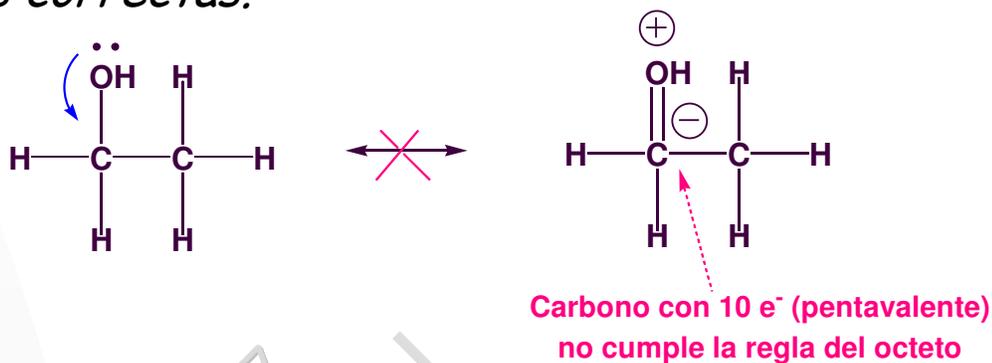


→ Dobles o triples enlaces conjugados con un orbital p en un átomo adyacente.

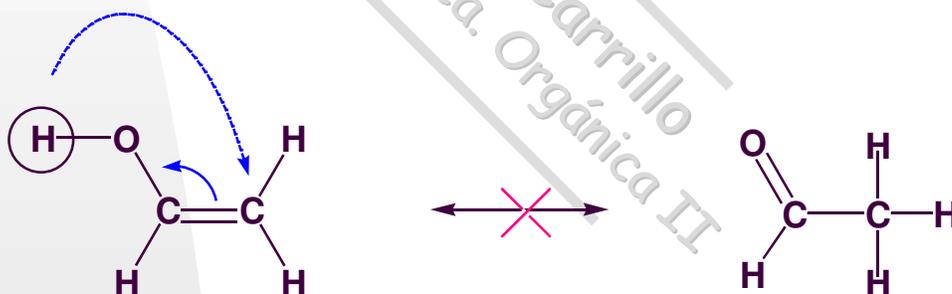


Reglas de la resonancia

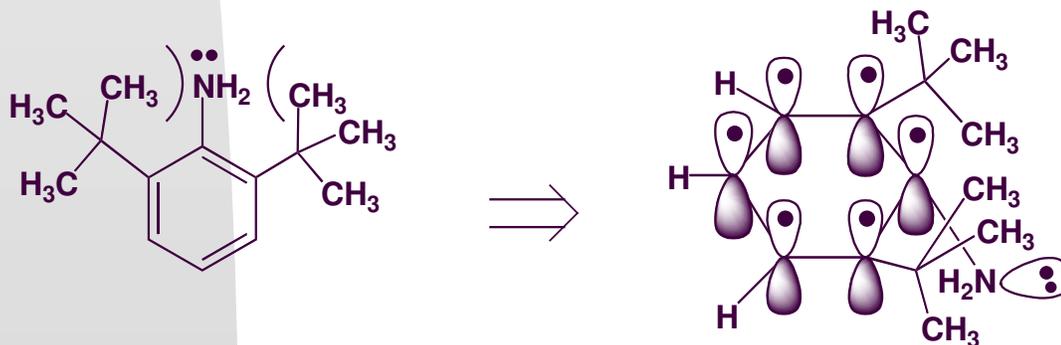
- Todas las formas canónicas han de ser *estructuras de Lewis correctas*.



- La posición de los núcleos debe ser la misma en todas las formas canónicas.



- Todos los átomos que están en resonancia deben estar en un mismo plano o casi en un mismo plano.



Reglas de la resonancia.

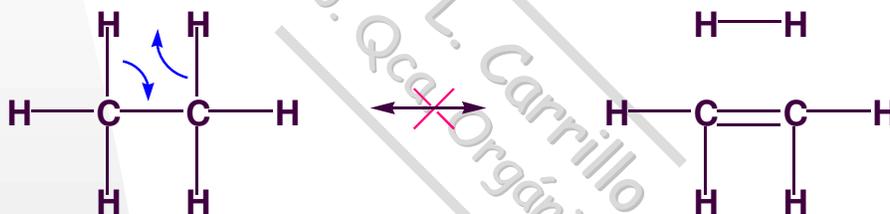
- Todas las formas canónicas han de tener el mismo número de electrones desapareados.



No tiene electrones desapareados

Dos electrones desapareados

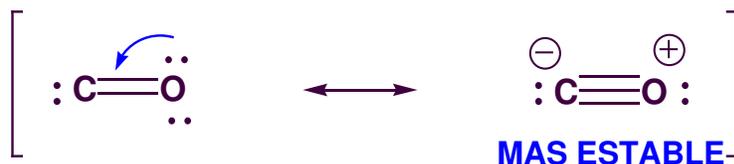
- Las estructuras que distorsionan ángulos o distancias de enlace no son formas de resonancia.



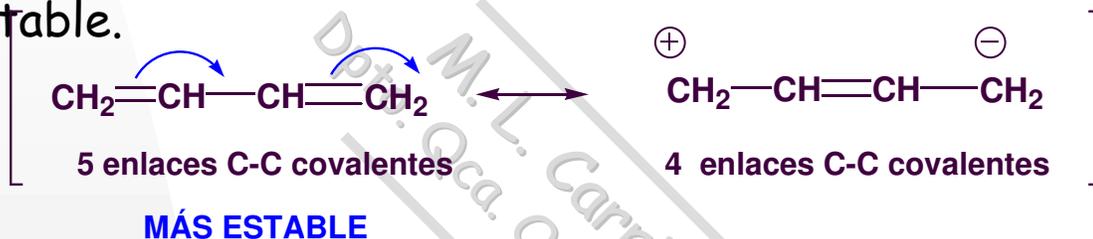
- La molécula en conjunto, híbrido de resonancia, es más estable que cualquiera de las formas canónicas por separado.
- Todas las formas canónicas no contribuyen por igual a la molécula real
- La forma canónica más estable es la que más contribuye.
 - La deslocalización por resonancia estabiliza.

Estabilidad de las formas resonantes

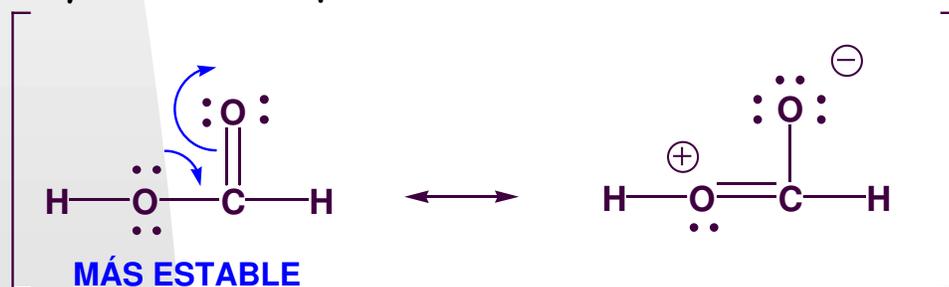
- Las estructuras con octetos completos son más estables que las que no las que tienen octetos incompletos.



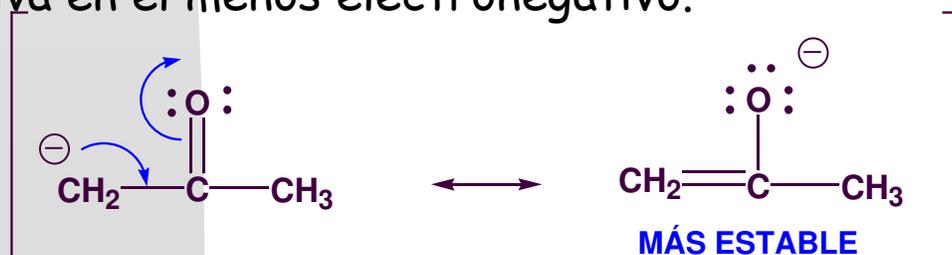
- Si dos formas tienen octetos completos, aquella con mayor número de enlaces covalentes será la más estable.



- La estabilidad disminuye al aumentar la separación de cargas. Las formas canónicas con separación de cargas contribuyen menos que las formas canónicas neutras.



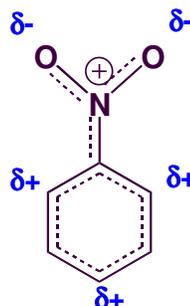
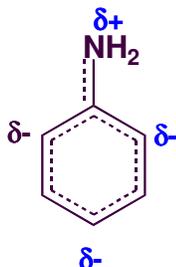
- Cuando hay varias formas canónicas con cargas formales, contribuye más aquella en la que la carga negativa está sobre el átomo más electronegativo y la positiva en el menos electronegativo.



Efecto mesómero

“La polarización debida a grupos que deslocalizan sus electrones π o sus pares de electrones con una molécula”

Ej.: Anilina



Tipos de efectos mesómeros

- **-M**: Grupos que disminuyen la densidad electrónica del resto unido a él y aumenta la suya.
- **+M**: Grupos que aumentan la densidad electrónica del resto unido a él y disminuyen la suya.

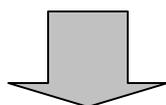
+M		-M	
-O-	-OCOR	-NO ₂	-CHO
-S-	-SR	-CN	-COR
-NR ₂	-SH	-COOH	-SO ₂ R
-NHR	-Br	-CONH ₂	-SO ₂ OR
-NH ₂	-I	-CONHR	-NO
-NHCOR	-Cl	-CONR ₂	-Ar
-OR	-F	-COOR	
-OH			

- Si el efecto mesómero y el efecto inductivo de un grupo son opuestos predomina el efecto mesómero sobre el inductivo.
- Excepción: halógenos ($I > M$)

■ Fuerzas intermoleculares

La polarización molecular provoca un aumento de las propiedades físicas de los compuestos.

- **PUNTO DE FUSIÓN:** temperatura a la cual un compuesto pasa de sólido a líquido. Cuanto mayores sean las fuerzas intermoleculares en el sólido más energía se necesita romperlas.
- **PUNTO DE EBULLICIÓN:** temperatura a la cual un compuesto pasa de líquido a gas. Cuanto mayores sean las fuerzas intermoleculares en el líquido más energía se necesita romperlas.
- **SOLUBILIDAD:** un compuesto se disuelve en un disolvente si se superan las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas. Las interacciones disolvente-soluto se denominan *solvatación*.

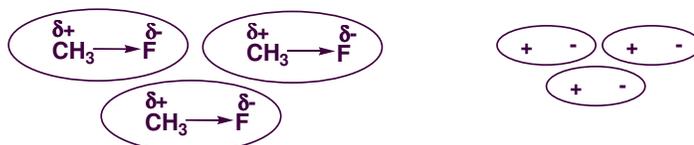


INTERACCIONES SOLUTO-SOLUTO = INTERACCIONES INTERMOLECULARES

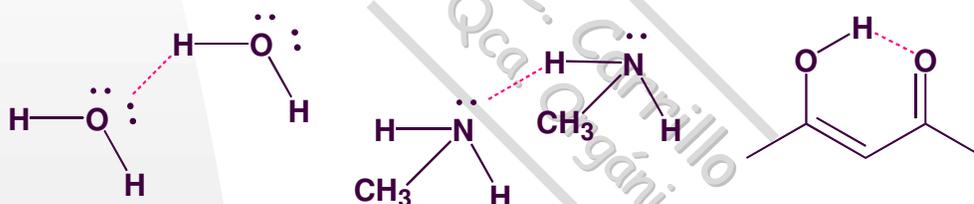
Tema 2: Fuerzas intermoleculares.

Fuerzas intermoleculares

- **FUERZAS DIPOLO-DIPOLO:** se dan entre moléculas polares. La parte negativa de una molécula polar interacciona con la parte positiva de otra molécula.



- **ENLACE POR PUENTE DE HIDRÓGENO:** interacción entre un átomo de hidrógeno unido a un átomo muy electronegativo y otro átomo pequeño y muy electronegativo.



PUENTE DE H INTRAMOLECULAR

- **FUERZAS DE VAN DER VAALS :** la nube de electrones de una molécula apolar puede deformarse momentáneamente creando un momento dipolar instantáneo.

Tamaño ↑

vdw ↑

Moléculas lineales

>

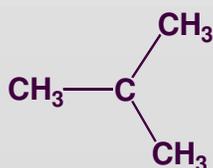
Moléculas ramificadas



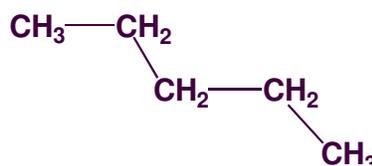
M = 16
B.p. -162°C



M = 86
B.p. 69°C



B.p. -102°C



B.p. -0.6°C