

RESONANCIA

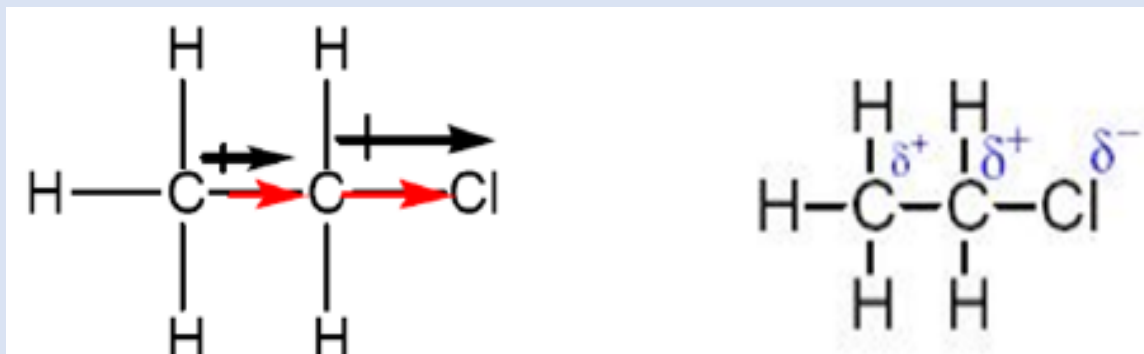
- Existe resonancia en una molécula cuando se la puede representar en forma adecuada con dos o más estructuras, que difieren sólo en la ubicación de los electrones.
- A estas estructuras diferentes se las conoce como estructuras de resonancia o formas resonantes, que no son compuestos diferentes, sino formas diferentes de representar el mismo compuesto.
- La molécula real se dice que corresponde a un híbrido de resonancia de sus formas resonantes.

❖ Reglas de la Resonancia

1. Una estructura resonante será tanto más estable cuanto mayor sea el número de enlaces formales que posea.
2. Las estructuras iónicas con separación de cargas son menos estables que las no cargadas.
3. Entre dos estructuras resonantes con separación de cargas, y en igualdad de otras condiciones, será más estable la estructura con la carga negativa en el átomo más electronegativo o con la carga positiva sobre el átomo menos electronegativo.
4. Las estructuras resonantes con octetos completos en todos los átomos de la segunda fila del Sistema Periódico son particularmente estables, aunque ello suponga la presencia de una carga positiva en un átomo electronegativo.
5. Las estructuras de resonancia equivalentes estables hacen la misma contribución para el híbrido, y éste posee gran estabilización por resonancia.
6. Cuando mayor es el número de estructuras de resonancia equivalentes mayor es la estabilización por resonancia.

EFEECTO INDUCTIVO

Es el generado por el desplazamiento de la densidad electrónica de los enlaces σ de una molécula orgánica como consecuencia de la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados.



En el ejemplo, el átomo de Cl atrae hacia sí el par de e^- del enlace con el C. Aparece una carga parcial negativa, δ^- , sobre Cl y una carga parcial positiva, δ^+ , sobre el C.

Este C a su vez retira carga del C contiguo en menor medida.

El efecto disminuye rápidamente con la distancia, de modo que no es perceptible a distancia de mas de 3 C.

ACIDEZ
BASICIDAD

Definición de Brönsted y Löwry (1923)

- Un ácido es una sustancia capaz de ceder protones y una base es una sustancia capaz de aceptar protones.
- 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.
- La ionización del ácido está influenciada por dos factores:
 - La fuerza del enlace con el H que se rompe.
 - La estabilidad de la base que se forma.

PREDICCIÓN DEL DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO

- La acidez y basicidad son conceptos termodinámicos: están relacionados con la posición del equilibrio. Un equilibrio ácido-base se desplaza desde lo menos estable (más fuerte) hacia lo más estable (más débil).
- Cuanto más débil (más estable) sea su base conjugada, más fuerte (menos estable) será el ácido, y viceversa cuanto más débil (más estable) sea su ácido conjugado más fuerte (menos estable) será la base. Ello es consecuencia de las relaciones:

La constante de ionización del agua:

$$K_w = K_{eq} [H_2O] = [H_3O^+] [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = pK_a + pK_b = 14$$

Ka y pKa

Las fuerzas relativas de ácidos y bases se miden por sus constantes de ionización K_a y K_b , o bien por sus valores de pK_a y pK_b , definidos como:

$$pK_a = -\log K_a \quad pK_b = -\log K_b$$

Cuanto más fuerte es un ácido, mayor es su constante de ionización K_a y menor el valor de su pK_a .

El pK_a es característico de un compuesto en particular.

ácidos muy fuertes $pK_a < 1$

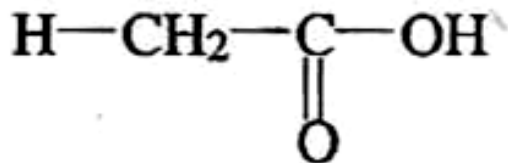
ácidos moderadamente fuertes $pK_a = 1$ a 3

ácidos débiles $pK_a = 3$ a 5

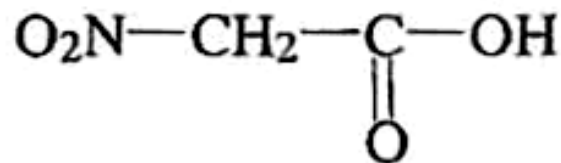
ácidos muy débiles $pK_a = 5$ a 15

ácidos extremadamente débiles $pK_a > 15$

❖ EFECTO INDUCTIVO SOBRE LA ACIDEZ Y LA BASICIDAD



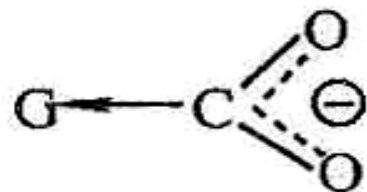
ácido acético ($\text{pK}_a=4,76$)



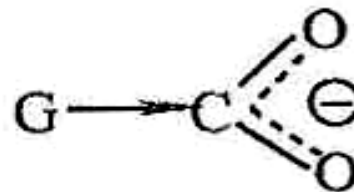
Nitroacético ($\text{pK}_a=1,68$)

La acidez de un compuesto puede determinarse mediante la basicidad de su base conjugada.

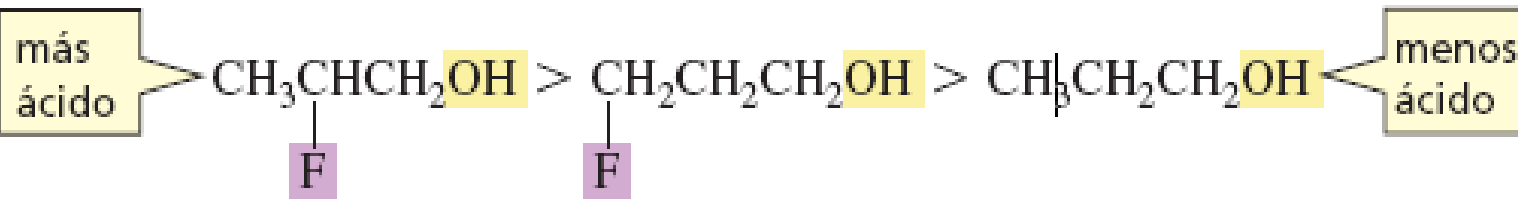
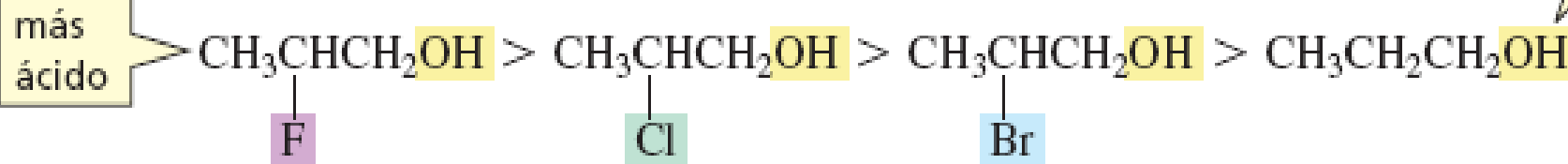
- El grupo nitro es un grupo atractor de electrones fuerte. Atrae fuertemente los electrones del grupo carboxilato cargado negativamente, estabilizándolo al dispersar su carga. En general, los grupos atractores de electrones por efecto inductivo aumentarán la acidez y disminuirán la basicidad. Mientras que los grupos donadores de electrones actuarán en forma inversa.
- Cualquier efecto que distribuya la densidad electrónica de un centro negativo es un efecto estabilizante. Cuanto más se pueda distribuir la carga, más estable se vuelve un ion y los electrones están menos disponibles para ser cedidos al protón del ácido. Por lo tanto, es una base más débil y proviene de un ácido más fuerte.



G atrae electrones
estabiliza el carboxilato
aumenta la acidez

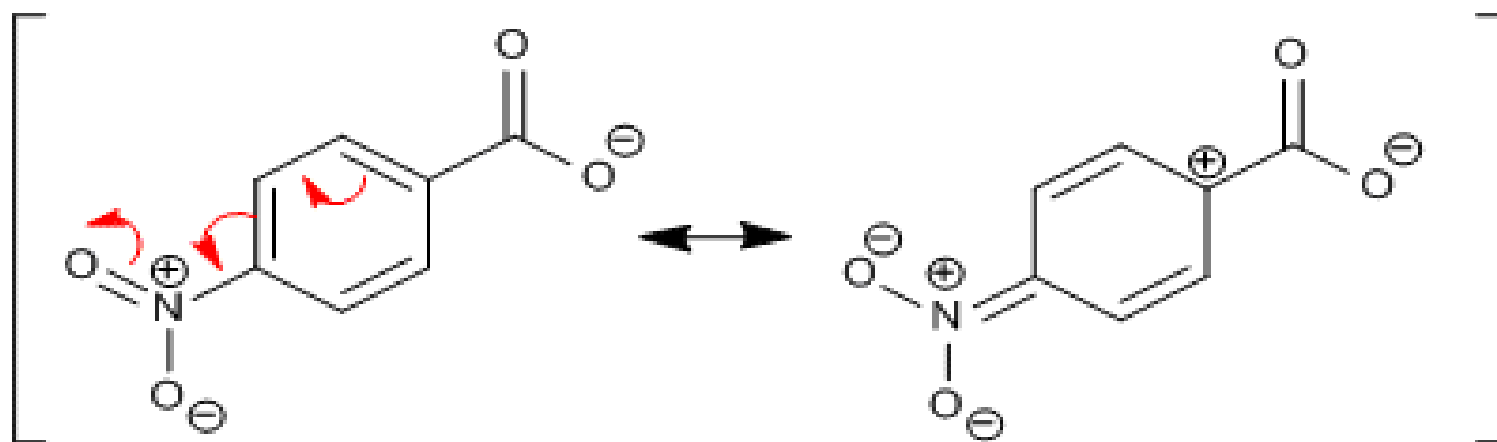
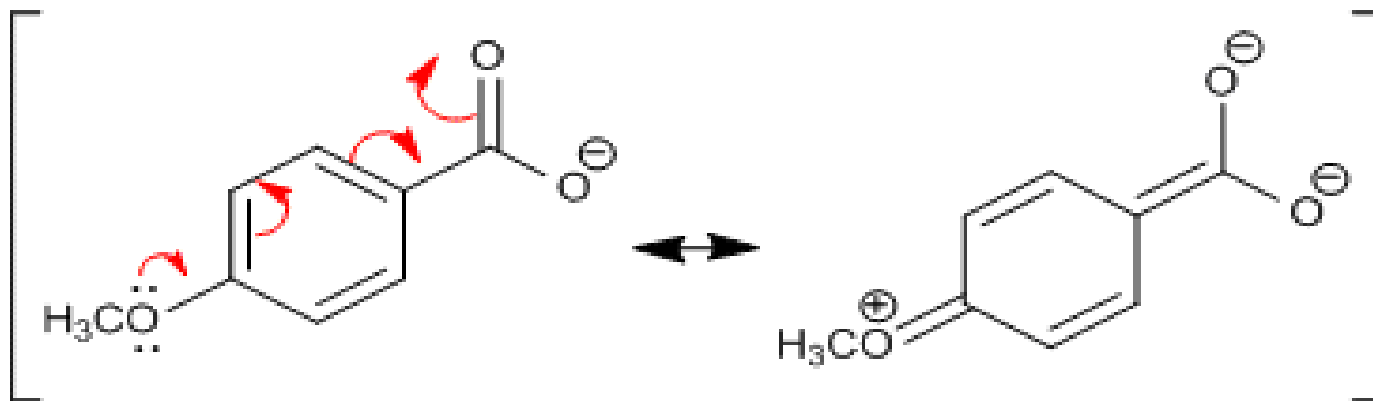


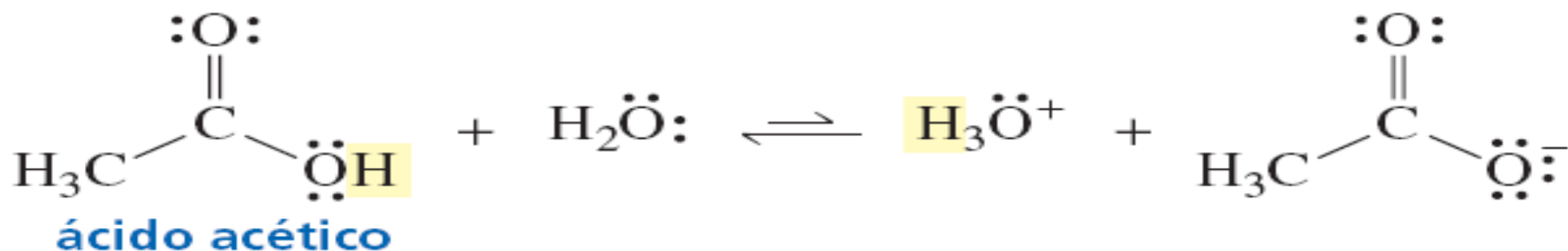
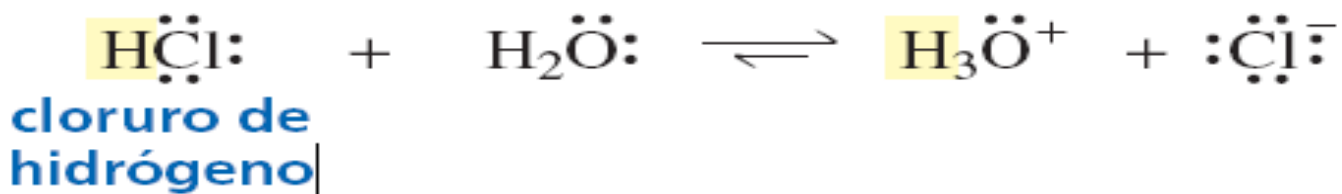
G cede electrones
desestabiliza el carboxilato
disminuye la acidez



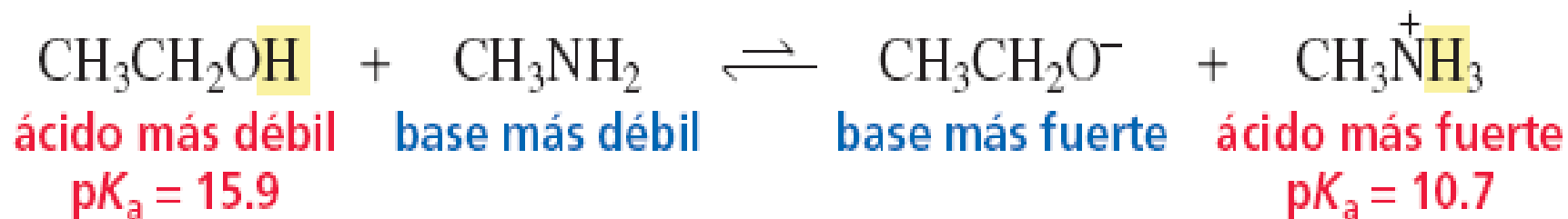
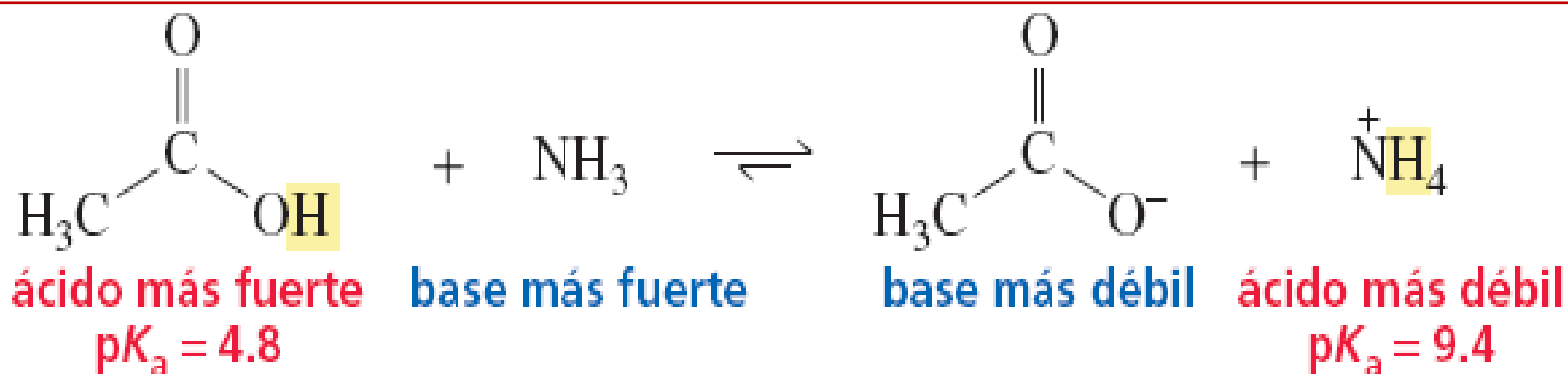
Ácido p-metoxibenzoico y ácido p-nitrobenzoico

Efecto de un sustituyente sobre la carga del anión benzoato:

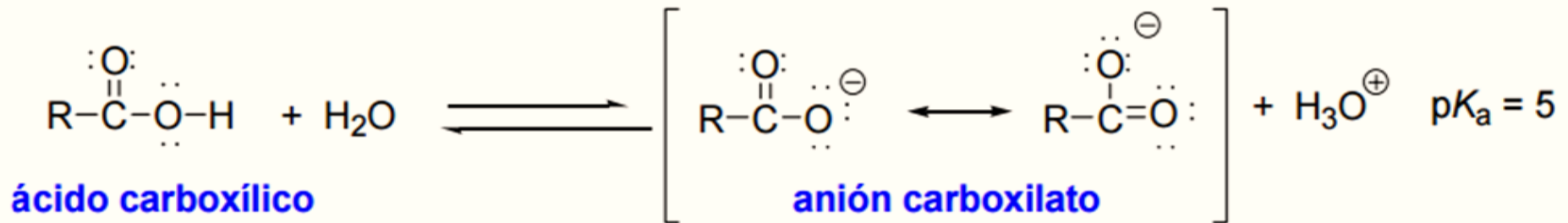
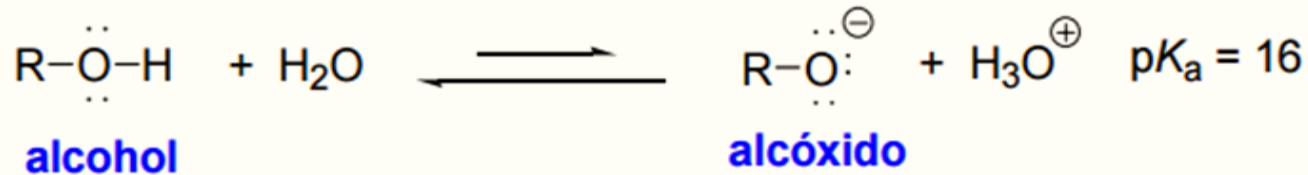




El ion cloruro es una base más débil que el agua, por lo que el HCl se disocia por completo. Por el contrario, el ion acetato es una base más fuerte que el agua, por lo que la mayor parte permanece como ácido acético no disociado.



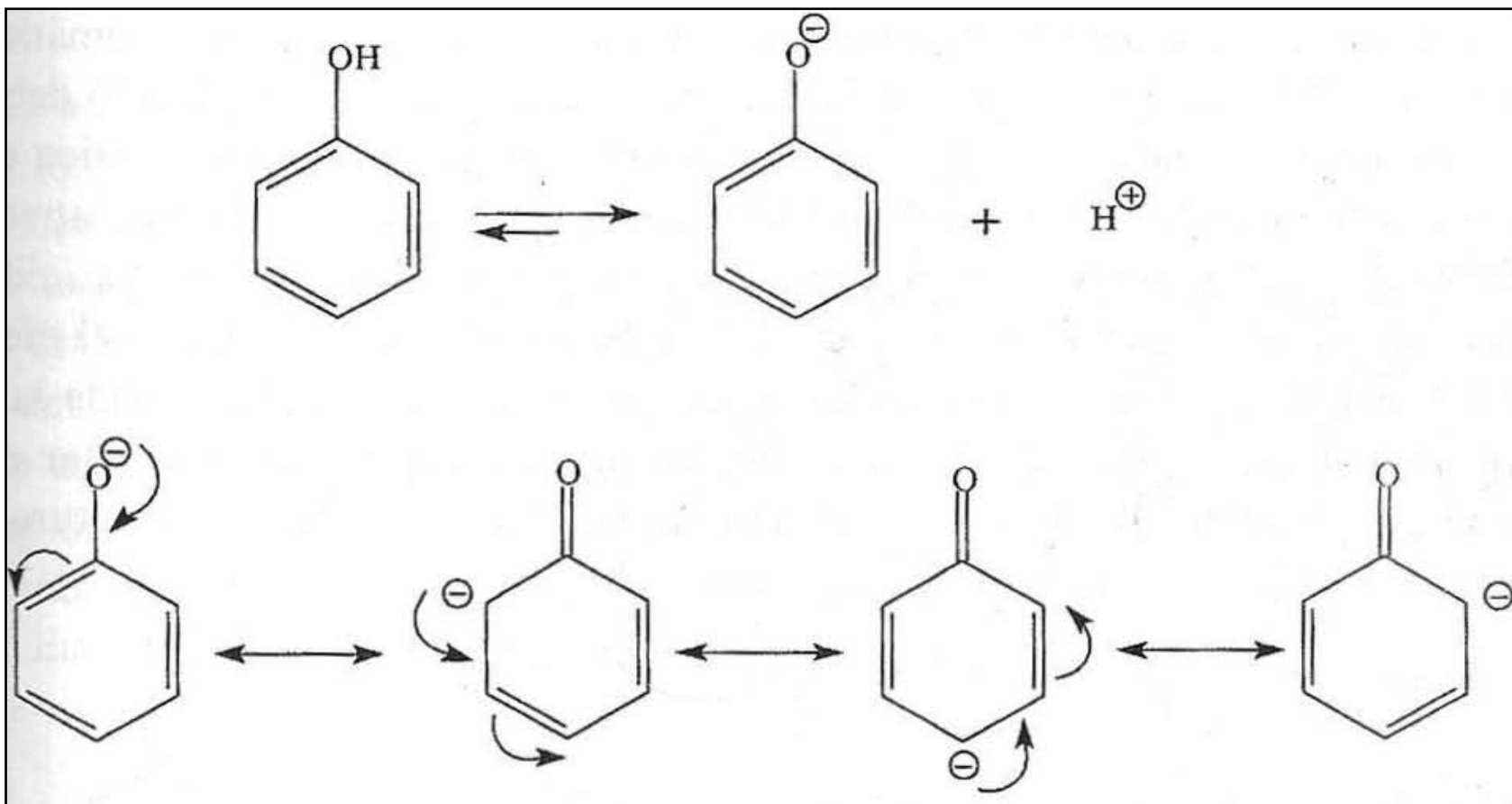
Diferencia de acidez entre un alcohol, un ácido carboxílico y un fenol:



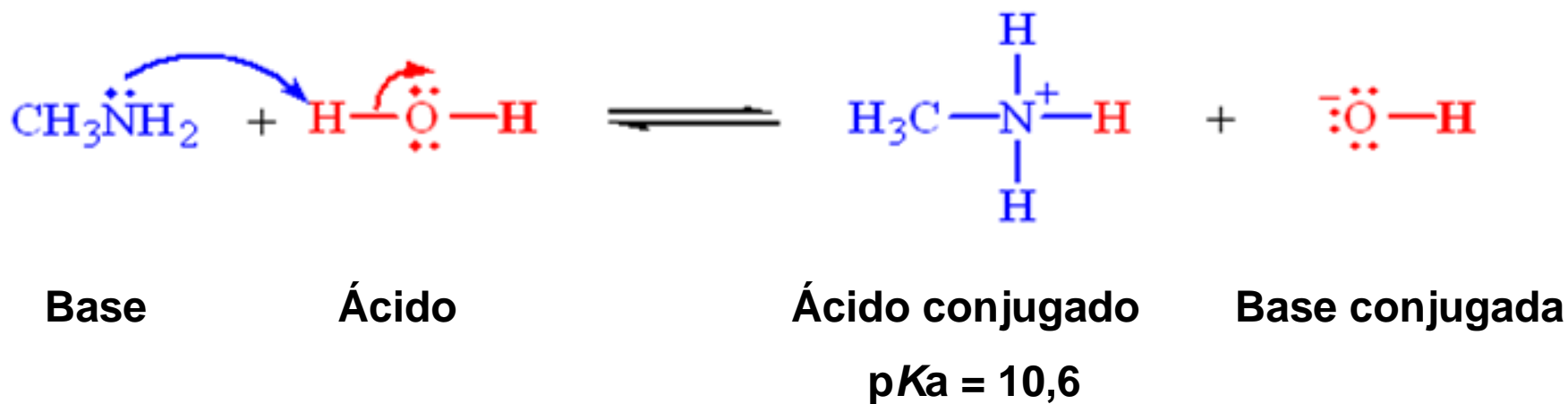
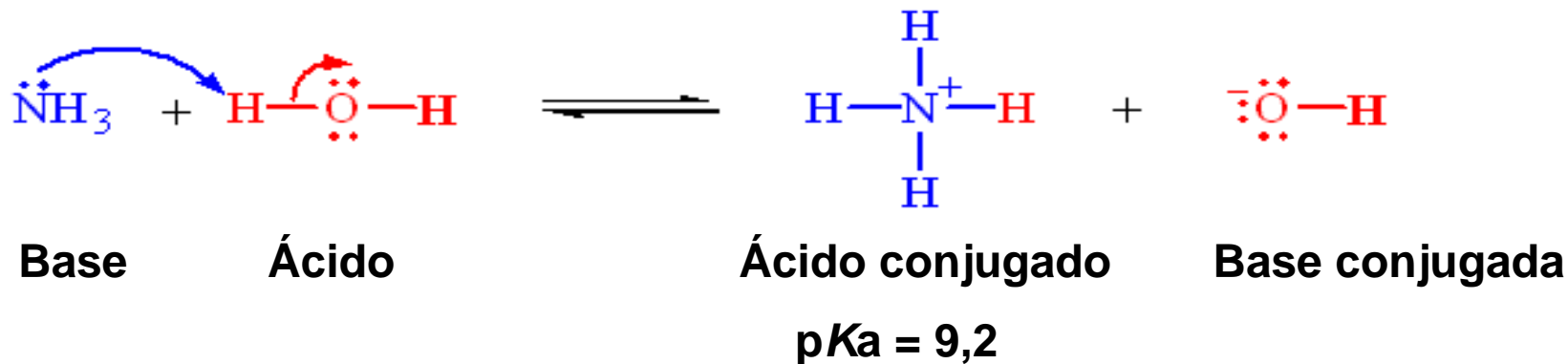
- El anión carboxilato que se genera en la disociación del ácido carboxílico se puede describir mediante dos estructuras resonantes equivalentes.
- La carga negativa se reparte por igual sobre dos átomos de oxígeno. Mientras que la ionización de un alcohol genera un anión alcóxido, en el que la carga 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 (base más débil) que un anión alcóxido. Por consiguiente proviene de un ácido más fuerte. El anión alcóxido, base más fuerte proviene de un ácido más débil.

Fenol

Anión fenóxido



En el anión carboxilato ambas estructuras resonantes son equivalentes, tienen la misma energía. La estabilización por resonancia del carboxilato es, por lo tanto, mayor que para el fenóxido en el cual todas sus estructuras resonantes no son equivalentes.



❖ Efecto de la posición en la Tabla Periódica

Cuando se comparan ácidos y bases de Brönsted que difieren en la posición en la tabla del átomo al que está unido el hidrógeno, tenemos que:

a) La acidez aumenta y la basicidad disminuye al ir de izquierda a derecha en una fila o periodo debido a la diferencia de electronegatividad del átomo al que está unido el hidrógeno. Por lo que **el orden de acidez es:**



y el orden de basicidad:



Otro ejemplo es:



b) La acidez aumenta y la basicidad disminuye al bajar en una columna de la tabla.

Por lo tanto, **el orden de acidez** es:



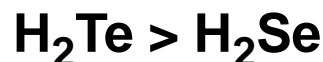
y el orden de basicidad es:



Esto se debe al tamaño de las especies involucradas. Por ejemplo, **F⁻** es más pequeño que **I⁻** por lo que el electrón al estar más cerca del núcleo tiene menor grado de libertad, menor es su **polarizabilidad**.

Y por lo tanto el **F⁻** es una base conjugada menos estable, más fuerte y proviene de un ácido más débil.

Otro ejemplo es:

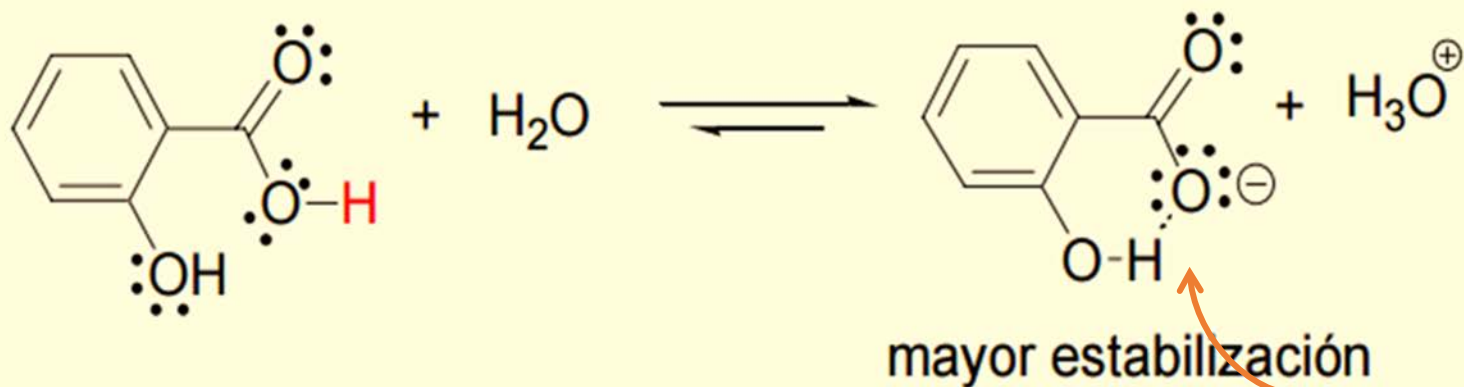
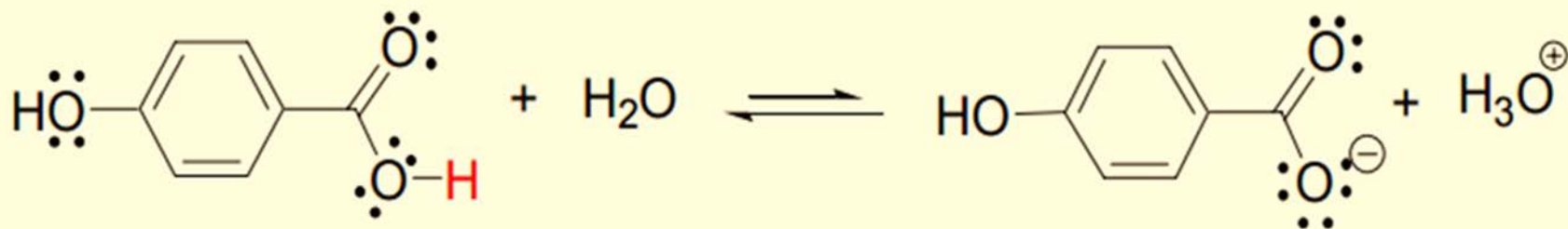


❖ Enlaces por Puentes de Hidrógeno Intramolecular

Compuestos cuya base conjugada sea estabilizada por formación de puente de hidrógeno intramolecular serán ácidos más fuertes que los que no lo pueden formar o que lo forman intermolecularmente.

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.

Efecto del Enlace de Hidrógeno Intramolecular



**Enlace por puente
de Hidrógeno
intramolecular**

❖ Efectos del medio (solvatación).

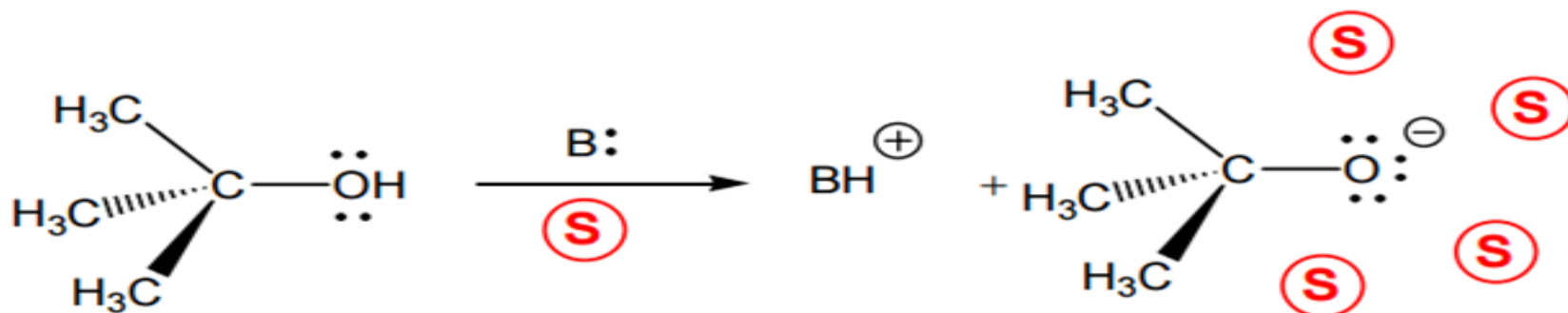
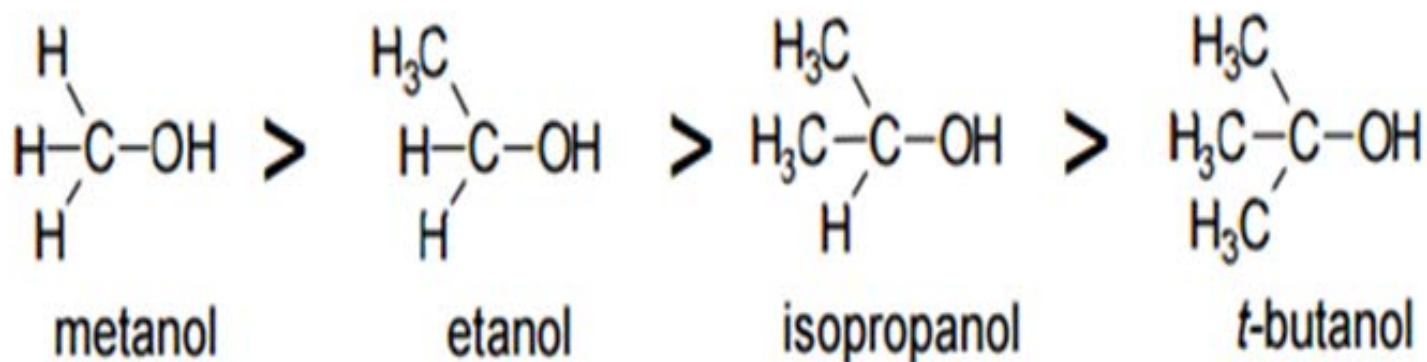
Efectos estéricos - Impedimento estérico a la solvatación

- Los efectos estructurales que proceden de interacciones espaciales entre los grupos se denominan efectos estéricos.
- El impedimento estérico a la solvatación, causado por el tamaño del ácido, puede inhibir la estabilización de la base conjugada por parte del disolvente y, en consecuencia, disminuir la acidez.
- Por ejemplo el orden de acidez en disolución acuosa de alcoholes con distinto grado de sustitución se explica mediante el diferente grado de solvatación del anión alcóxido, la base conjugada del alcohol.

metanol > etanol > isopropanol > t-butanol

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.

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



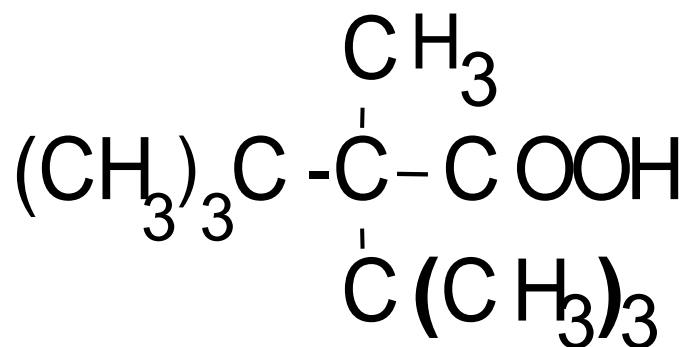
***t*-butanol**

Ácido más débil.

**ión *t*-butóxido
(difícil de solvatar)**

Base conjugada menos estable (más fuerte).

- Los ácidos carboxílicos de alta ramificación son menos ácidos que los que no poseen ramificaciones.
- Cuando se disocia un ácido carboxílico con ramificaciones se genera el anión en el que los grupos alquilo voluminosos que se encuentran flanqueando al grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), impiden el acercamiento de las moléculas de disolvente y por tanto imposibilitan la estabilización del anión por solvatación.



❖ Hibridación

Cuando el H está unido a un átomo de carbono los ácidos son muy débiles ($pK_a > 17$).

Orden de acidez:



La acidez es proporcional a la estabilidad del carbanión, que es su base conjugada. Los carbaniones aumentan su estabilidad al aumentar el carácter s del orbital del carbono carbaniónico. Los orbitales s por su simetría esférica retienen los electrones más cerca del núcleo y son, por lo tanto, más electronegativos.

- La **hibridación** de un átomo afecta la acidez de un hidrógeno unido al mismo.
- Un átomo con hibridación sp es más electronegativo que el mismo átomo con hibridación sp^2 , el cual a su vez es más electronegativo que cuando tiene una hibridación sp^3 .
- Ya que la electronegatividad de los átomos de carbono sigue el orden:

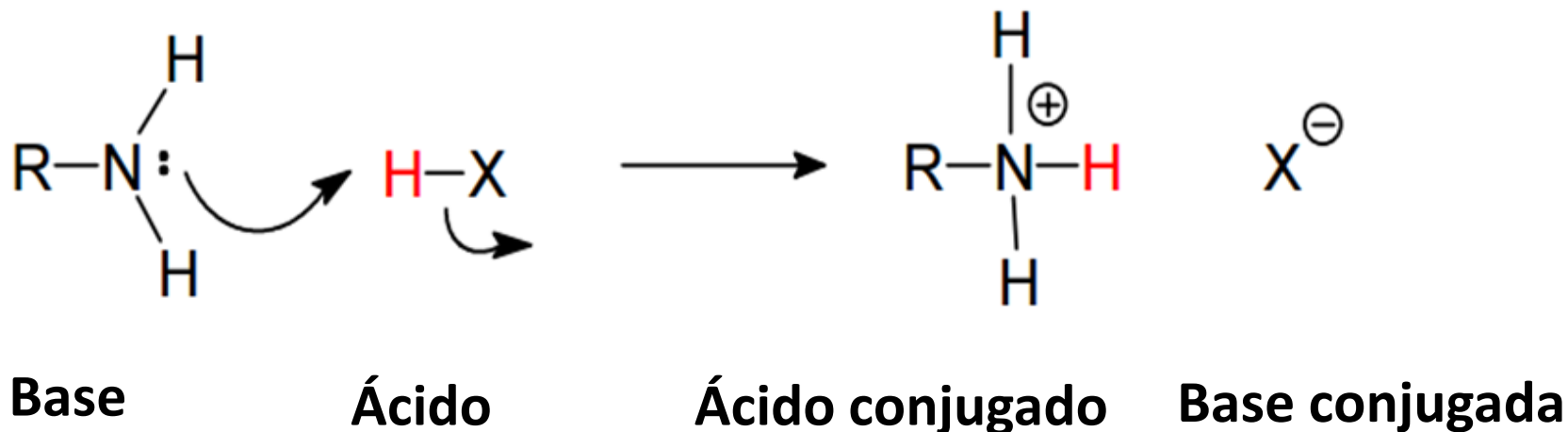
$$sp > sp^2 > sp^3$$

- El etino es un ácido más fuerte que el eteno y éste es un ácido más fuerte que el etano; el compuesto más ácido es aquel que tiene al hidrógeno unido al átomo más electronegativo.

BASICIDAD EN LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

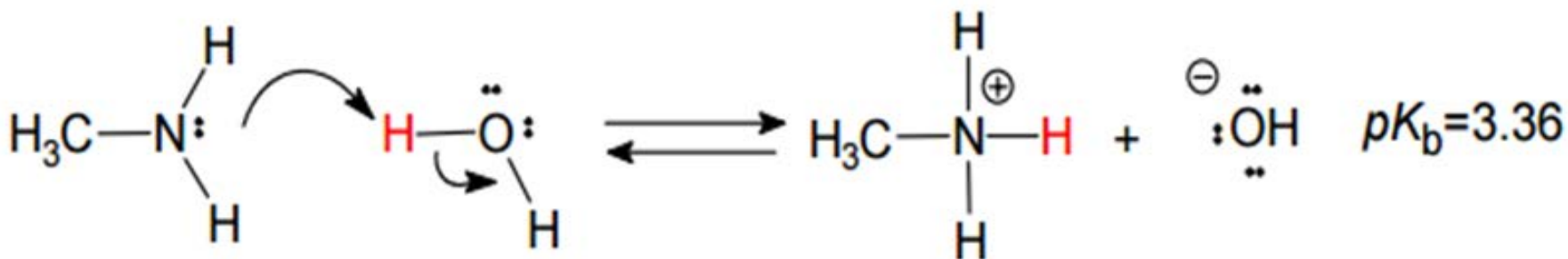
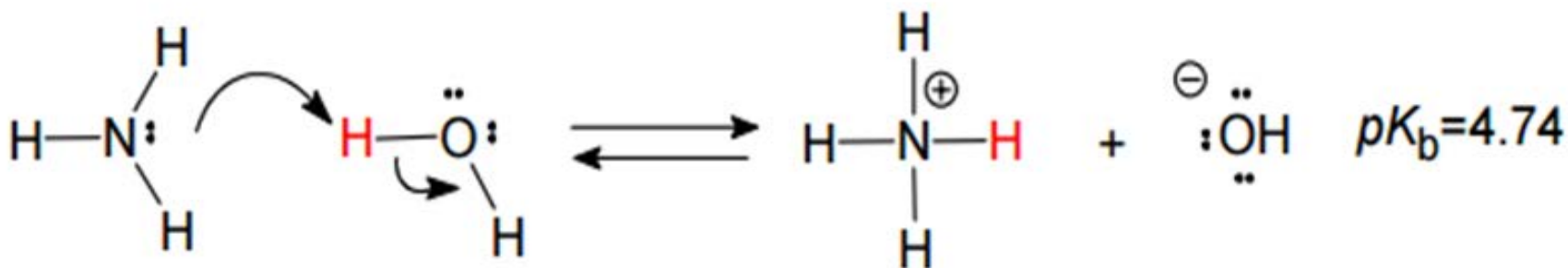
- ❖ Las bases más usuales de la Química Orgánica son las aminas. Una amina puede actuar como base de Bronsted-Lowry aceptando el protón de un ácido.

REACCIÓN DE UNA AMINA ALIFÁTICA COMO BASE



□ Efecto inductivo y de solvatación en la fuerza básica

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



La diferencia de basicidad entre la metilamina y el amoníaco se explica por el efecto electrón-dador de los grupos alquilo.

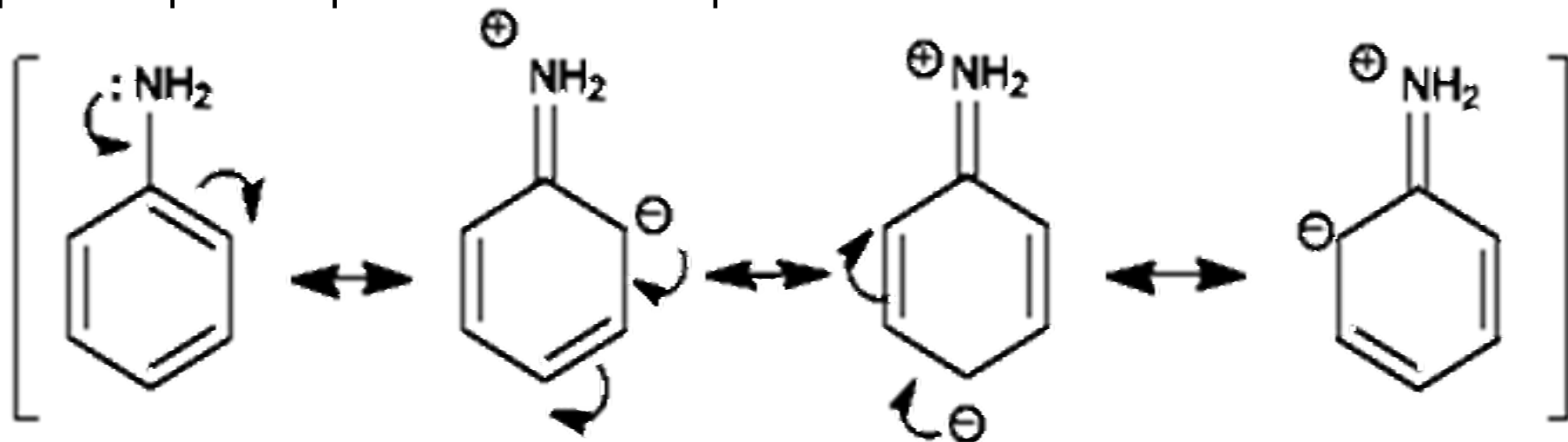
- En el caso de la metilamina, el grupo metilo ayuda a estabilizar por efecto inductivo la carga positiva del nitrógeno de su ácido conjugado haciéndolo más estable (más débil) que el ión amonio, por consiguiente el metilamonio proviene de una base más fuerte.
- La situación de la amina terciaria es más complicada debido al impedimento estérico a la solvatación. El átomo de nitrógeno en el catión trialquilamonio presenta muchos grupos alquilo, la solvatación se ve dificultada porque las moléculas de agua no se pueden acercar al átomo de nitrógeno que porta la carga positiva.
- El catión amonio está fuertemente solvatado por el agua, en éste caso la solvatación contribuye a aumentar su estabilidad. Ácido conjugado más estable es más débil y por consiguiente proviene de una base mas fuerte.

❖ AMINAS AROMÁTICAS - EFECTO DE LA RESONANCIA SOBRE LA FUERZA BÁSICA

Las aminas aromáticas son bases mucho más débiles que las aminas alifáticas.

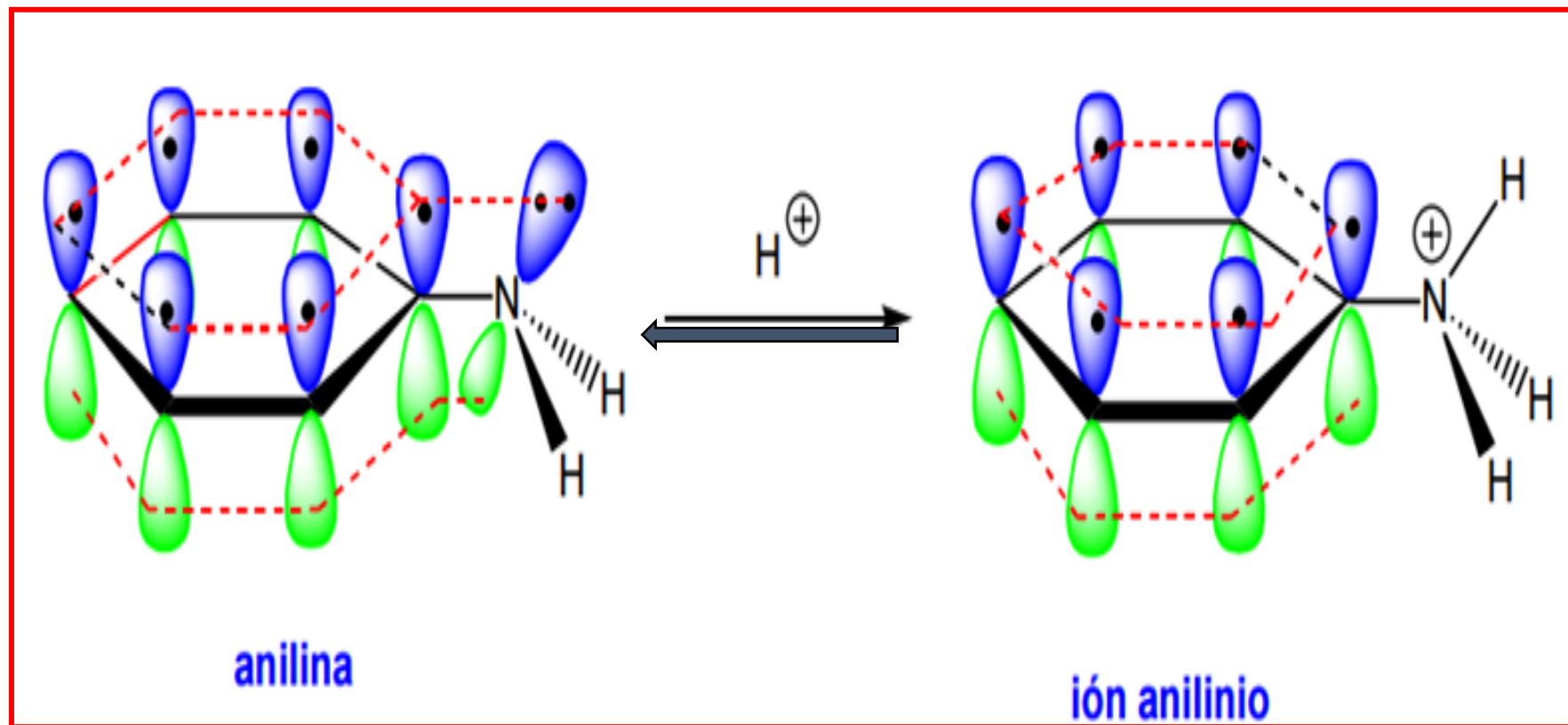
Esta disminución de la basicidad se debe a la deslocalización, por resonancia, del par electrónico no compartidos que ocurre en la amina aromática.

Por ejemplo, en la anilina, el par de electrones no enlazantes en el nitrógeno está deslocalizado sobre el sistema π del anillo aromático y por lo tanto está poco disponible para ser cedido al protón del ácido.

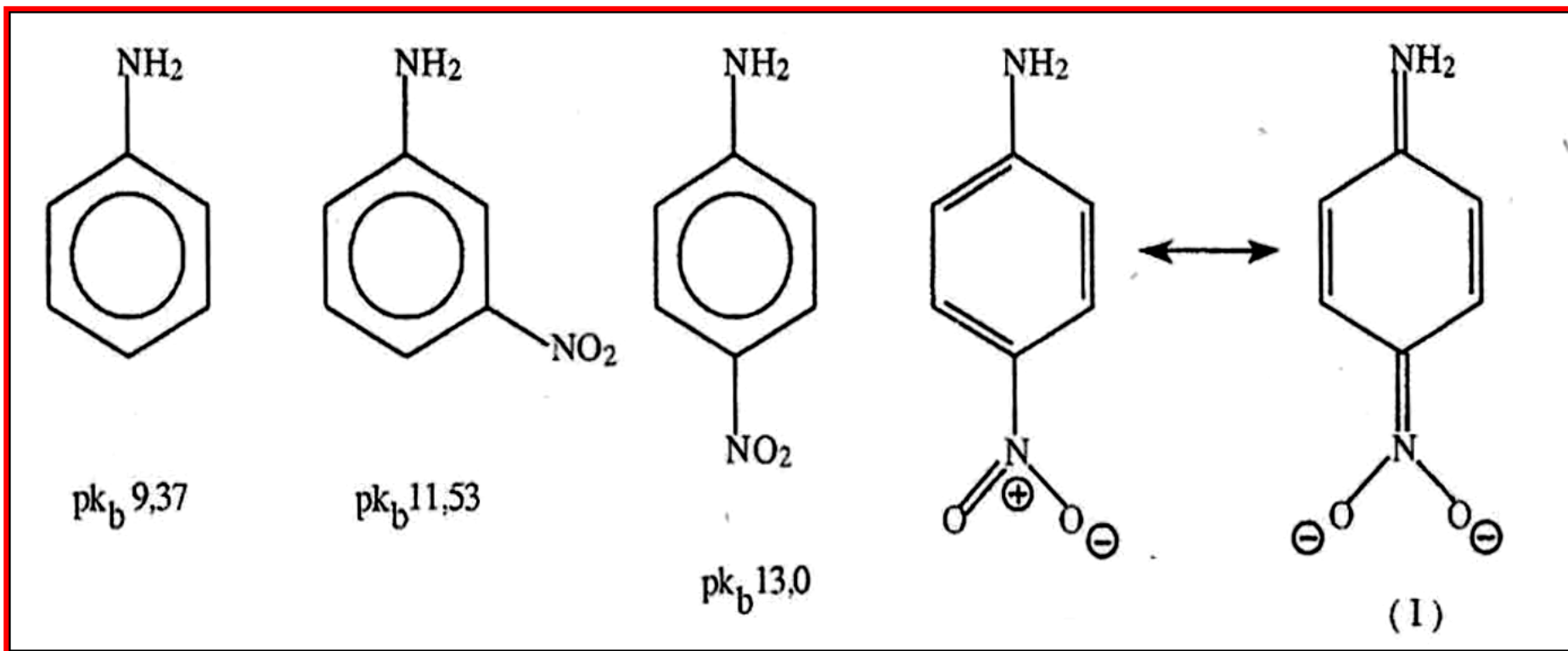


En la figura de abajo se observa que el solapamiento de los orbitales 2pz del anillo con el orbital sp^3 del nitrógeno es imposible en el catión anilinio y por ello el reactivo (anilina) está más estabilizado en comparación con el producto (anilinio).

La reacción está desplazada hacia la izquierda y la anilina no es tan básica como las aminas alifáticas.



La anilina (pK_b 9,37) es mucho menos básica que la ciclohexilamina (pK_b 3,3) debido a que el par de electrones no compartidos del nitrógeno de la amina aromática está menos disponible porque está deslocalizado en el anillo.

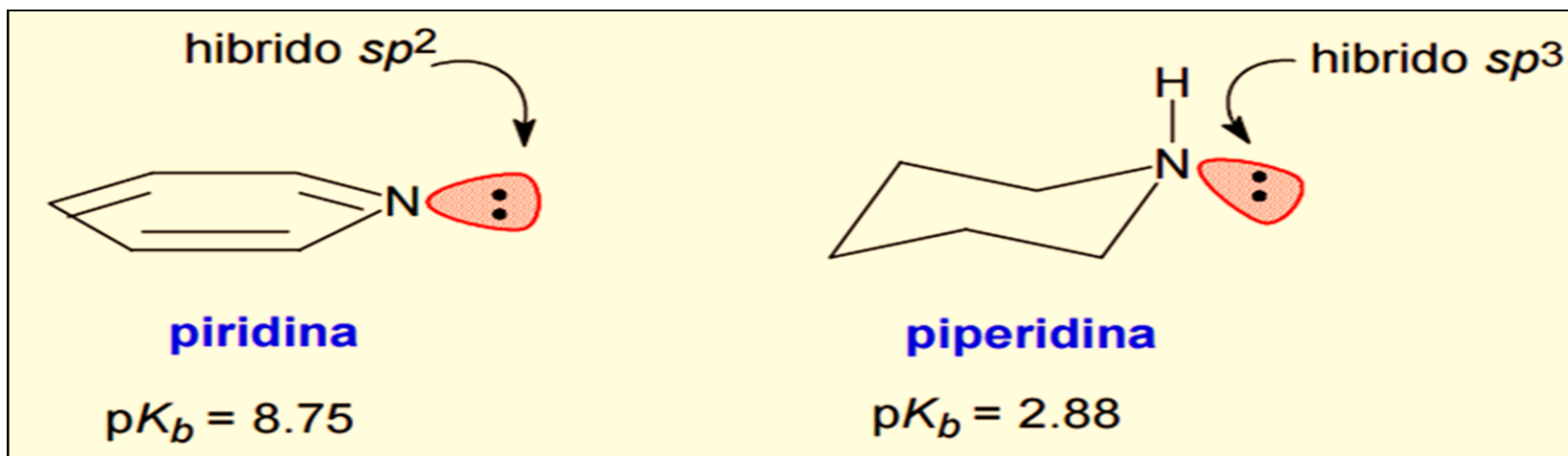


Los grupos electrón-atrayentes disminuyen aún más la basicidad de la anilina. El par de electrones no compartidos se deslocaliza en el anillo en las posiciones o y p y sobre el grupo nitro por efecto de resonancia (1).

En posición meta el grupo nitro atrae electrones solo por efecto inductivo (a través de los enlaces sigma).

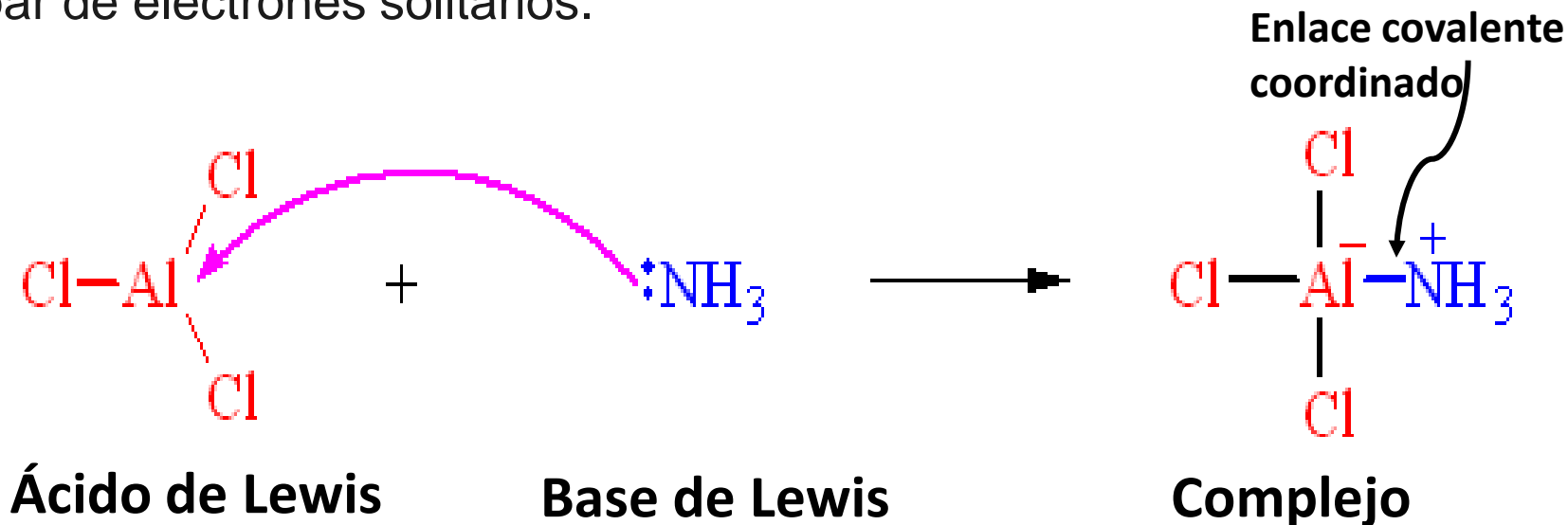
❖ LOS EFECTOS DE LA HIBRIDACIÓN SOBRE LA FUERZA BÁSICA

- 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 ocupa un orbital con hibridación sp^2 y en la piperidina ocupa 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.



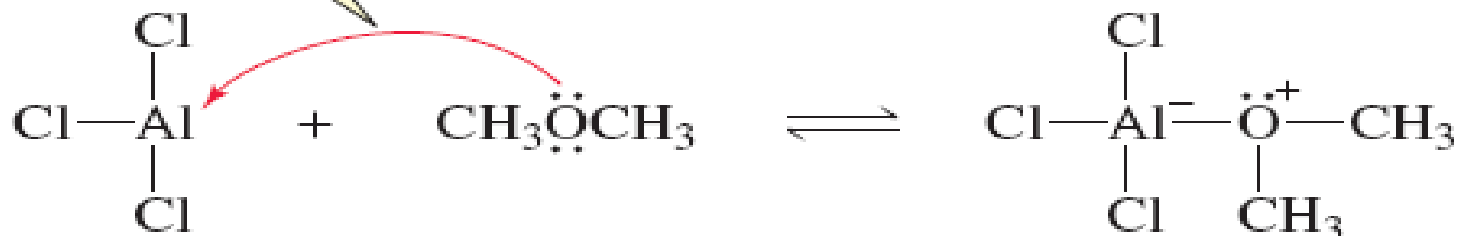
DEFINICIÓN DE LEWIS (1923)

Una **base de Lewis** es una especie que puede donar un par de electrones, y un **ácido de Lewis** la especie que los puede aceptar. Para ello, el **ácido** debe tener su octeto de electrones incompleto, y la base debe tener algún par de electrones solitarios.



El concepto de Lewis es útil para explicar la acidez de un ácido sin protones tal como el AlCl₃ o el BF₃

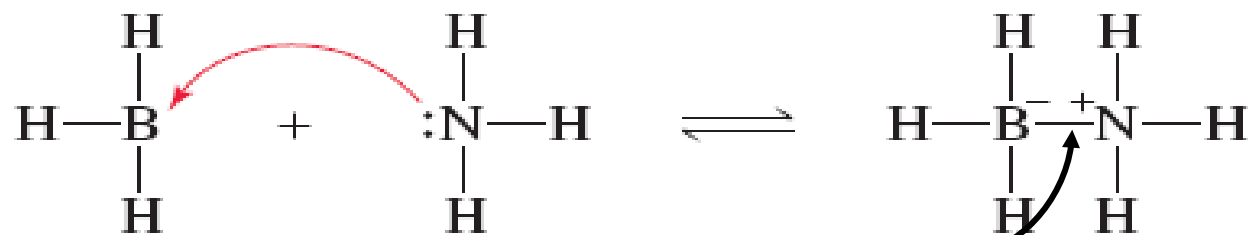
la flecha curva indica
de dónde parte el par de
electrones y dónde termina



**tricloruro de
aluminio**
un ácido de Lewis

éter dimetílico
una base de Lewis

Complejo



borano
**un ácido
de Lewis**

amoniaco
**una base
de Lewis**

Complejo

**Enlace covalente
coordinado**