

QUÍMICA ORGÁNICA I: EFECTOS ELECTRÓNICOS

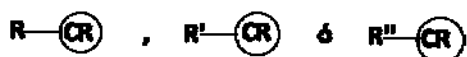


Las moléculas orgánicas se clasifican de acuerdo a los **grupos funcionales** que presenten.

Estos grupos tienen diferentes reactividades dependiendo de su estructura.

La reacción de un compuesto orgánico se produce a través de un grupo funcional (**centro de reacción**). La diferencia de reactividad entre compuestos que poseen un mismo grupo funcional se debe, entre otros factores, al efecto electrónico del resto de la molécula.

Frente a un reactivo específico, la reactividad de



variará según sea la naturaleza de R, R' y R''

Las diferencias estructurales determinan un cambio en la reactividad del **grupo funcional**.

Efectos de, el o los, Sustituyentes

a) Efectos estéricos (volumen)

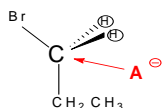
b) Efectos electrónicos

- Efecto Inductivo (enlaces simples)
- Efecto Mesomérico o de Resonancia (enlaces dobles conjugados)

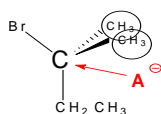
a) Efectos estéricos

El acercamiento de un reactivo al centro de reacción puede estar impedido por el volumen de los sustituyentes (R)

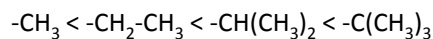
Ejemplo $R = H$



$R = CH_3$



El volumen aumenta con la ramificación de los grupos alquilo



b) Efectos electrónicos

Determinan la densidad electrónica en el centro de reacción, disminuyendo la reactividad de los electrófilos y aumentando la de los nucleófilos

Los efectos de los sustituyentes pueden clasificarse en dos grandes categorías:

1. Efecto inductivo

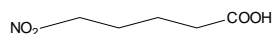
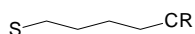
2. Efecto Mesomérico o de Resonancia

1. Efecto inductivo

Este efecto depende de la diferencia de electronegatividad del sustituyente con respecto al **centro de reacción**.

La transmisión de este efecto se produce a través de sus **enlaces sigma (σ)**.

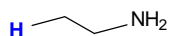
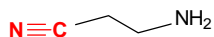
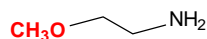
a medida que la distancia entre un grupo atractor de electrones y uno dador aumenta, el efecto disminuye.

**Ac. nitroacético****Ac. 5-nitropentanoico**

La acidez del ácido nitroacético es muy diferente a la del ácido 5-nitropentanoico ya que el efecto del grupo **nitro** sobre el grupo COOH (Centro de Reacción) es mayor en el ácido nitroacético por el menor número de enlaces entre ellos.

Los sustituyentes que atraen electrones del CR, disminuyendo su densidad electrónica, se clasifican como **- I** y aquellos que ceden electrones al CR, es decir, aumentando su densidad electrónica como **+ I**.

A medida que la electronegatividad de los átomos **aumenta, mayor es el poder atractor de electrones** y por consiguiente, **mayor es su efecto inductivo -I**.

**etilamina****2-cianoetilamina****2-metoxietilamina**

Los sustituyentes tienen diferente efecto sobre la densidad electrónica del centro de reacción (NH₂) debido a su diferente efecto inductivo.

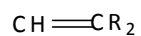
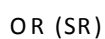
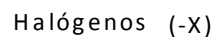
La diferencia de electronegatividad produce un desplazamiento de la densidad electrónica a través de los enlaces σ correspondientes.

Grupos atractores de electrones por efecto inductivo (- I)

Fuertemente atractores:



Otros grupos, en orden descendente de su poder de atracción electrónica:

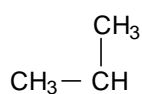
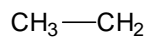


Grupos dadores de electrones por efecto inductivo (+ I)

Fuertemente dadores:



Débilmente dadores:



2. Efecto Mesomérico o de Resonancia

Este tipo de efecto eléctrico se produce en compuestos donde se puedan deslocalizar electrones a través de un sistema π .



Un sustituyente sólo puede ejercer un **efecto de resonancia o mesomérico** sobre un centro de reacción si está conjugado con él.

Sistemas π conjugados



Sistemas π no conjugados

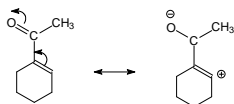


Resonancia:

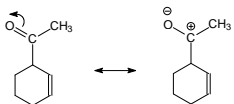
Cuando una molécula no puede representarse por solo una estructura de Lewis. La estructura real tiene una distribución electrónica que es un "hibrido" de todas las posibles estructuras que pueden dibujarse. Estas estructuras son llamadas **estructuras resonantes o contribuyentes**.

Corresponden a dos o más estructuras del mismo compuesto que tienen la misma geometría y el mismo número de electrones, pero difieren en el ordenamiento de los electrones.

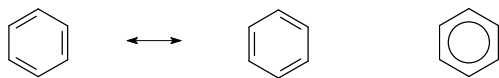
Sistema conjugado



Sistema no conjugado



Estas estructuras se muestran relacionadas por una flecha de doble punta para enfatizar que no tienen existencia real y no son diferentes especies en equilibrio.



Híbrido en resonancia:

En todos los casos, el híbrido en resonancia tiene **menor energía** que cualquier estructura resonante de la molécula considerada.

Reglas de la resonancia

- 1.- Las estructuras resonantes son imaginarias.
- 2.- Difieren solo en la ubicación de los electrones π .
- 3.- No todas son equivalentes (energía).
- 4.- Siempre se cumple con la regla de valencia (no más de 8 electrones).
- 5.- El híbrido en resonancia es más estable que cualquier estructura resonante.
- 6.- Las estructuras contribuyentes con separación de cargas contribuyen en menor proporción.
- 7.- Los electrones se mueven en pares.

Grupos dadores de electrones por efecto mesomérico (+M)

Es característico de ellos poseer un átomo con un **par de electrones no compartido**. Si este átomo está **conjugado** con el CR, **cederá** el par de electrones por resonancia.

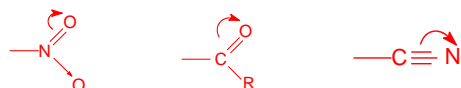
Ejemplos:



Grupos aceptores de electrones por efecto de resonancia (mesomérico) (-M)

Es característico de ellos estar compuesto por un par de átomos unidos entre sí por **enlaces múltiples** en que el átomo más alejado es más electronegativo.

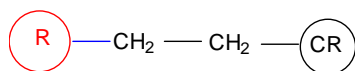
Ejemplos:



¿Cómo se afecta un CR por los efectos inductivos y mesomérico de un R?

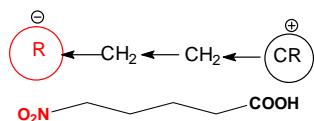
Por efecto inductivo

Supongamos una estructura:

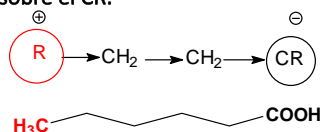


El sustituyente (R), por estar separado del centro de reacción por un sistema sp^3 , **sólo puede ejercer sobre él su efecto inductivo.**

Si el efecto inductivo del sustituyente R es **-I**, es decir atrae electrones, disminuye la densidad electrónica sobre el CR.

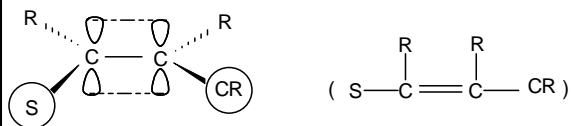


En cambio, si el efecto de R es **+I**, aumenta la densidad electrónica sobre el CR.



Por efecto mesomérico

Supongamos ahora que el sustituyente R **está conjugado** con el centro de reacción, es decir uno o más sistemas π que permiten la deslocalización de electrones entre el sustituyente y el centro de reacción.

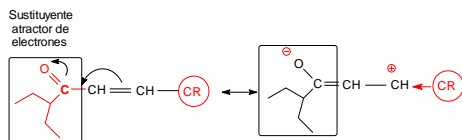


S = Cualquier sustituyente

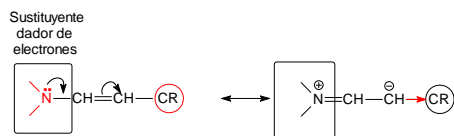
CR = Centro de reacción

R = Cualquier radical

Si el sustituyente es **-M**, atraerá electrones por resonancia, **disminuyendo** la densidad electrónica del centro de reacción.



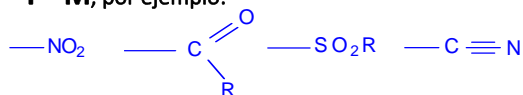
Si el sustituyente es **+M**, cederá electrones por resonancia, **aumentando** la densidad electrónica del centro de reacción.



Al analizar los efectos **inductivo y mesomérico** de los principales sustituyentes, se observa que, salvo en el caso de los **+I**, donde los grupos O^- y S^- también pueden ejercer un efecto **+M**, los demás pueden presentar **ambos efectos**.

Luego, los otros sustituyentes se pueden clasificar como:

□ **-I -M**, por ejemplo:



□ **-I +M**, por ejemplo:



Los grupos **-I, -M** al atraer electrones por ambos tipos de efectos no presentan problemas de interpretación.

En cambio en los grupos **-I, +M** ¿cuál es el efecto predominante?

Sólo es posible saberlo a través de **procesos experimentales**. Por ejemplo, determinando cuantitativamente el efecto electrónico de diferentes sustituyentes sobre la acidez o la basicidad de compuestos orgánicos.

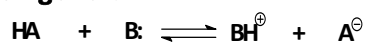
Se estudiará el efecto eléctrico de los sustituyentes (R) sobre un CR tomando como referencia experimental la
TEORÍA ÁCIDO – BASE.

DEFINICIONES DE ÁCIDOS Y BASES

a) Arrhenius : Un ácido es una sustancia que se ioniza en agua para formar iones H^+ y una base es una sustancia que se ioniza en agua para formar iones OH^- .

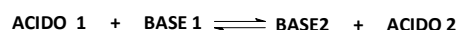
b) Brønsted : Un ácido es una sustancia que es capaz de ceder protones en una reacción química. La sustancia que acepta el protón es una base.

c) Lewis : En una reacción química un ácido de Lewis es una sustancia que actúa aceptando un par de electrones y una base de Lewis es una sustancia que cede un par de electrones.

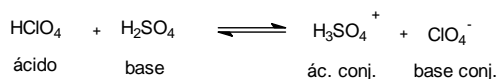
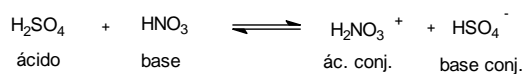
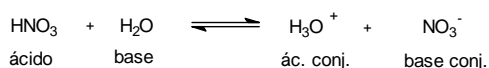
Ecuación general:

$$K_a = \frac{[\text{BH}^{\oplus}] [\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}]}$$

En general, los ácidos orgánicos son débiles, o sea $K_a < 1$. En este caso el equilibrio se puede representar en forma general como:

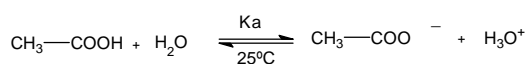


¿Hacia que lado está desplazado el equilibrio?

Acidez y basicidad son conceptos relativos.

CONCEPTO DE pKa

Para la reacción:

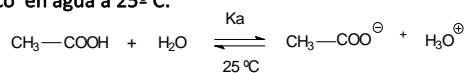


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{C—COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{C—COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

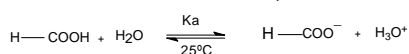
$$\text{pKa} = -\log K_a = 4,74$$

pKa: Es el logaritmo negativo de la constante de acidez (**Ka**) y expresa el grado de acidez (o basicidad) de un compuesto en un solvente específico y a una temperatura dada .

Si comparamos la acidez del ácido acético con la del ácido fórmico en agua a 25° C:



$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} \quad pK_a = 4,74$$



$$K_a = 1,8 \times 10^{-4} \quad pK_a = 3,74$$

Se observa que la **Ka** del ácido fórmico es mayor que la del ácido acético.

Luego, el ácido fórmico es más ácido que el acético.

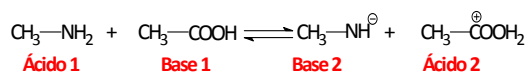
Al comparar los **pKa**, se observa que el del ácido fórmico tiene un valor numérico menor, es decir que:

A menor valor de pKa, mayor acidez del compuesto y viceversa.

Según la definición de Bronsted, todos los compuestos orgánicos próticos pueden ser considerados como ácidos.

Así, habrán ácidos orgánicos muy débiles (valores altos de **pKa**) y ácidos orgánicos muy fuertes (valores bajos de **pKa**).

El equilibrio de una reacción siempre está desplazado hacia la formación del ácido y la base más débil .



pKa	35	-5	35	-5
-----	----	----	----	----

El análisis de esta reacción nos indica que el ácido fuerte es el ácido 2 (menor valor de **pKa**) y la base fuerte es la base 2 (mayor valor de **pKa**). El ácido 1 y la base 1 son débiles (más estables).

Por lo tanto, el equilibrio de esta reacción está desplazado hacia la izquierda.

ÁCIDOS ORGÁNICOS

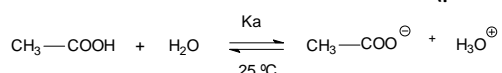
Es importante recalcar que:

el valor de pKa para un ácido es el mismo que para su base conjugada.

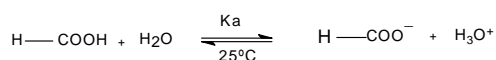
Por lo tanto, al aumentar la acidez de un compuesto disminuye la basicidad de su base conjugada y viceversa.

Pero, ¿qué determina la estabilidad de una especie?

Si recordamos las ionizaciones del ácido acético ($pK_a = 4,74$)



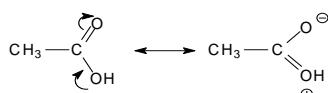
y la del ácido fórmico ($pK_a = 3,74$)



Observamos que, el ácido fórmico es **más ácido** que el ácido acético.

Luego, debemos suponer que el anión formiato (HCOO^\ominus) es **más estable** que el anión acetato ($\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$).

El ácido acético está **estabilizado por resonancia** de acuerdo a

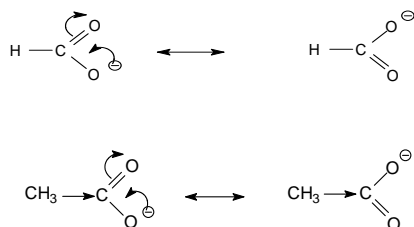


Cuando el ácido carboxílico se disocia, formando un anión carboxilato, la contribución de este es mayor por cuanto tiene sólo una carga, la que puede ser estabilizada por resonancia entre los dos oxígenos presentes.

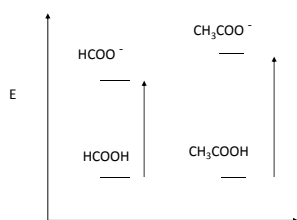


NO OLVIDAR: UNA CARGA NEGATIVA PUEDE SER ESTABILIZADA POR RESONANCIA CON MAYOR EFECTIVIDAD SI LOS ÁTOMOS INVOLUCRADOS SON DE ALTA ELECTRONEGATIVIDAD.

Al comparar la estabilización relativa de los aniones formiato y acetato se observa:



Como la estabilización de la carga es menor en el anión acetato que en el anión formiato, la diferencia relativa de energía entre el ácido acético y el anión acetato es mayor que entre el ácido fórmico y el anión formiato. Esto determina la diferencia de acidez.



En general, si **el sustituyente cede electrones al CR** (por ejemplo, el grupo CH_3 al grupo COOH), aumenta la densidad electrónica en este y disminuye su acidez.

A mayor efecto dador de electrones, menor la acidez.

A mayor efecto aceptor de electrones, mayor la acidez.

Ejemplos:

R COOH	pKa
CH ₃ CH ₂ COOH	4,88
(CH ₃) ₃ C COOH	5,05
ClCH ₂ COOH	2,86
FCH ₂ COOH	2,66
HOCH ₂ COOH	3,83
NO ₂ CH ₂ COOH	1,68

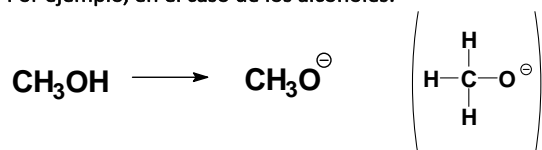
El efecto inductivo depende de la distancia entre los sustituyentes y el CR.

R COOH	pKa
CH ₃ CH ₂ CHCl COOH	2,80
CH ₃ CHCl CH ₂ COOH	4,06
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	4,52

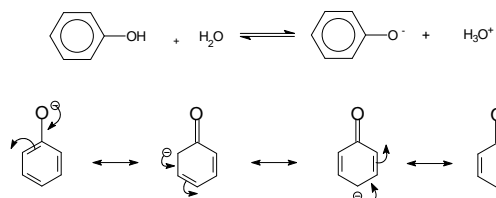
En otros tipos de ácidos orgánicos no hay posibilidades de estabilización de la carga de los aniones correspondientes.

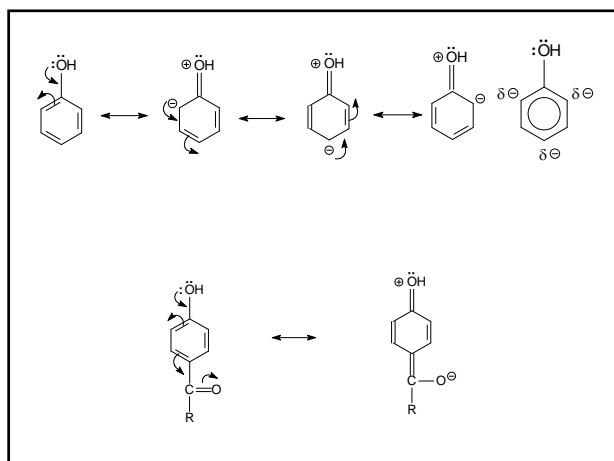
En estos casos, la acidez de ellos es mucho menor.

Por ejemplo, en el caso de los alcoholes:

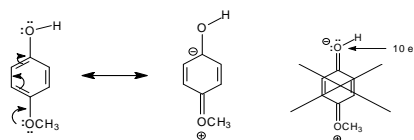



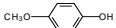
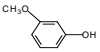
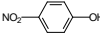

La carga negativa del anión puede estabilizarse por resonancia, por ejemplo en los **fenoles**, que poseen un sistema π conjugado con la carga del anión.

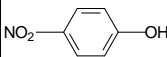
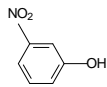


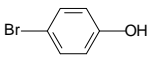
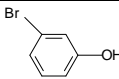


En cambio si la conjugación del CR es con un sustituyente dador de electrones. Por ejemplo, grupo metilo, metoxilo, la acidez disminuye.




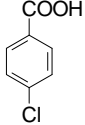
FENOL	pKa
	10
	10,2
	9,65
	7,15
	8,40

	7,15
	8,40

	9,4
	9,0

Ejercicio:

Los pKa de algunos ácidos carboxílicos se indican a continuación:

	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	ClCH_2COOH
pKa	4,76	2,86
		
pKa	4,17	4,03

Explique estos comportamientos.

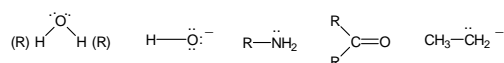
OTROS ÁCIDOS ORGÁNICOS

ÁCIDO	BASE	pKa
$\text{R}-\text{NH}_2$	$\text{R}-\text{NH}^\ominus$	35
$\text{R}-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{CH}_2^\ominus$	49

BASES ORGÁNICAS

Según la definición de Bronsted, una base es una especie capaz de **captar protones** y según Lewis, de **ceder electrones**.

Una especie tendrá carácter básico si dispone de **pares de electrones que pueda compartir** con especies deficientes en ellos, por ejemplo:

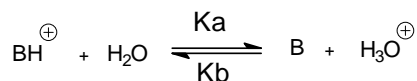


En la escala de pKa se hizo notar que tanto el ácido como su base conjugada tienen el mismo valor de pKa.

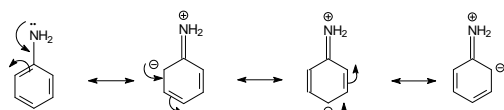
Para comparar las **basicidades** de diferentes compuestos y con el propósito de establecer una **escala única**, se hace conveniente indicar las basicidades correspondientes comparando los **pKa de sus ácidos conjugados**.

Cuanto mayor es el valor de Ka (**menor valor de pKa**) más fuerte es el ácido (o **mas débil la base**).

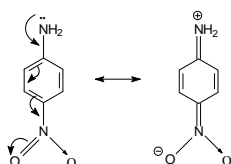
Para la ecuación general:



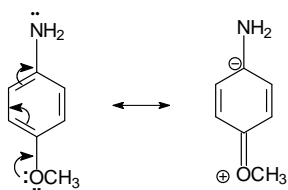
NH_4^+	NH_3	10,0
CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	10,6
		4,6
		1,9



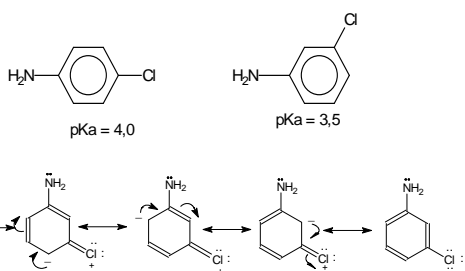
Si los electrones CR son captados por un sustituyente atractor de electrones, por ejemplo: por un grupo nitro, ciano o carbonilo, la basicidad disminuye.



En cambio, si la conjugación del CR es con un sustituyente dador de electrones, por ejemplo: un grupo metilo, metoxilo, la basicidad aumenta.



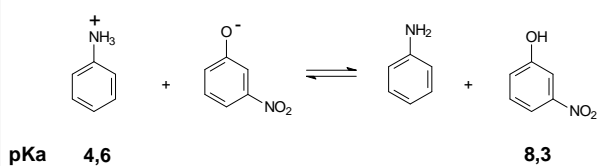
En la estructura contribuyente, la carga negativa localizada en el carbono del anillo aumenta la densidad electrónica en el CR (NH_2) lo que permite una mejor reacción con ácidos.



Si el sustituyente se encuentra en la posición 3 respecto del CR, no hay conjugación con él; por lo tanto, el único efecto que puede ejercer sobre el es el efecto inductivo.

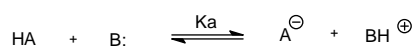
Ejercicio:

Indique para las especies en equilibrio, los ácidos y las bases correspondientes. Determine hacia qué lado está desplazado el equilibrio. JUSTIFIQUE.



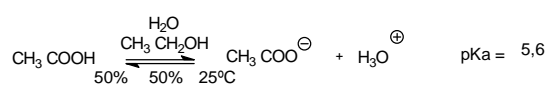
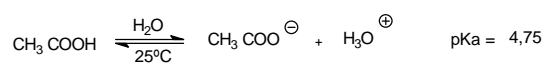
EFFECTO DE SOLVENTES

Dada la ecuación general:



A mayor polaridad del solvente, mayor será la solvatación de los iones A^- y BH^+ , desplazándose el equilibrio hacia la formación de productos y por ende, aumentando la fuerza del ácido.

En solventes de diferente polaridad, una especie se ioniza en forma diferente. Por ejemplo:



EFFECTOS ESTÉRICOS

