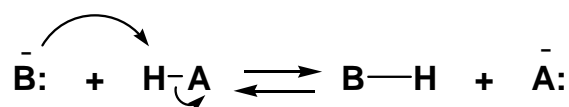


Tema 1 Reactividad Química y Estructura Molecular.

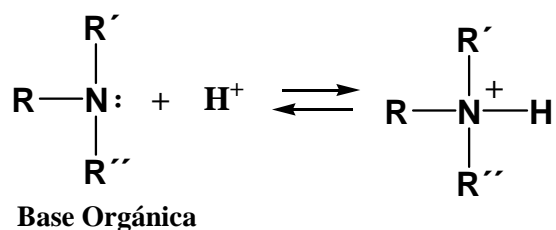
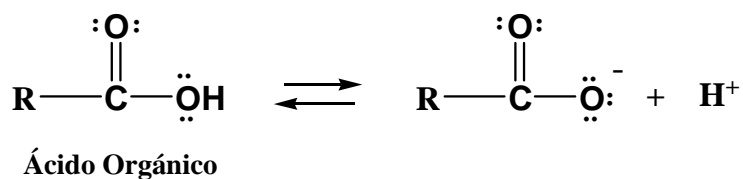
1.1 ÁCIDOS Y BASES PROTÓNICAS. ESCALA DE ACIDEZ Y BASICIDAD.

Según la Teoría de Brønsted-Lowry de ácido-base:

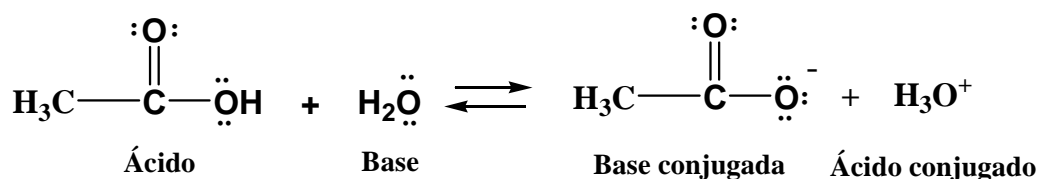
- Un ácido se define como un dador o donador de protones (sustancia de la que puede separarse un protón).
- Una base se define como un aceptor de protones (sustancia que puede arrancar o separar un protón).



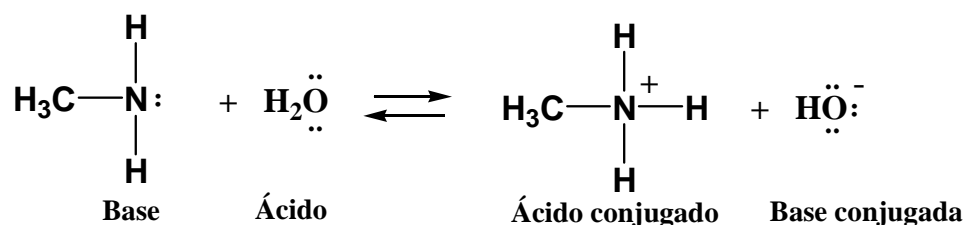
De acuerdo con el esquema, una molécula con un par de electrones (B, A) es una base típica, mientras que compuestos que portan hidrógenos (A-H y B-H) son ácidos.



La base que sirve para remover el protón puede ser una molécula de disolvente, por ejemplo el agua.

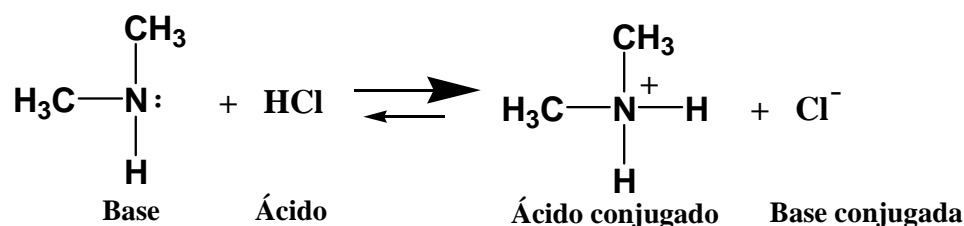


En este ejemplo, el ión acetato y el agua son las bases que compiten y sus fuerzas relativas como bases determinan la posición del equilibrio.



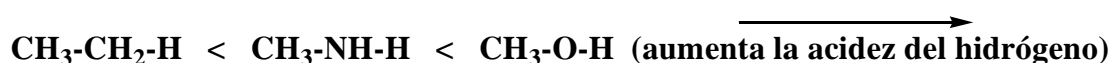
En el equilibrio, la base y el ácido más débil, son las especies mayoritarias de la mezcla de reacción. Generalmente, los ácidos fuertes tienen bases conjugadas débiles y viceversa.

Otro ejemplo:

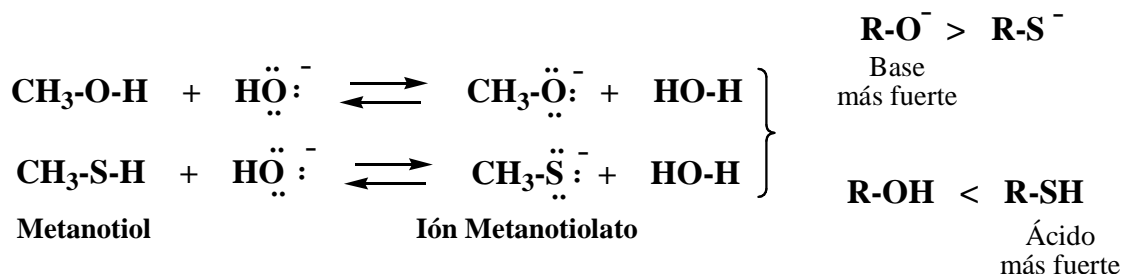


- A medida que el átomo, unido al hidrógeno (que se va a ceder), está más a la derecha en el período, la acidez aumenta. El ácido más débil de la serie C, N, O, presenta la base conjugada más fuerte, lo cual se correlaciona con la electronegatividad.

Escala de electronegatividad: C < N < O

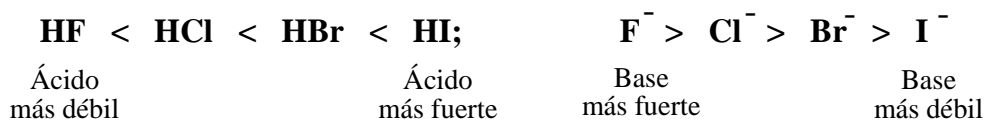


- Dentro de un grupo de la Tabla Periódica:

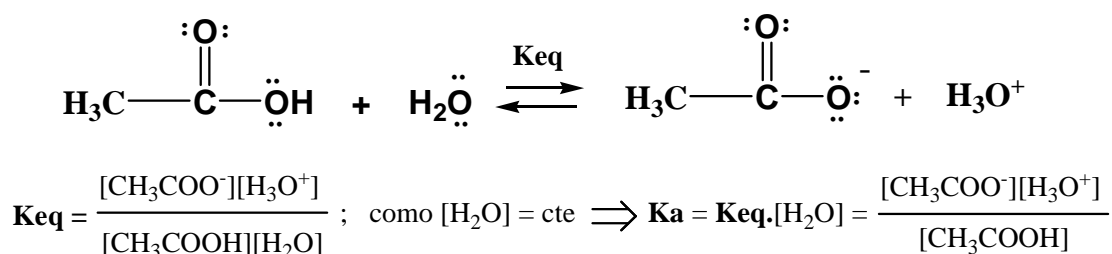


La basicidad de un anión es más baja cuanto más se desciende dentro de una familia, y la acidez correspondiente del ácido conjugado aumenta en el mismo sentido.

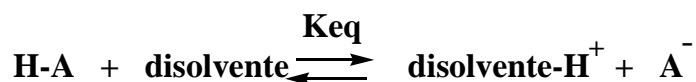
El átomo de azufre es mayor que el del oxígeno por lo que la carga negativa estará distribuida en un volumen mayor. En los halógenos se observa la misma tendencia:



- La constante de equilibrio implica una medida de la acidez de los compuestos orgánicos.



Como la concentración de agua es constante para disoluciones diluidas, se utiliza más el término de constante de acidez: Ka. Por tanto, de forma general:



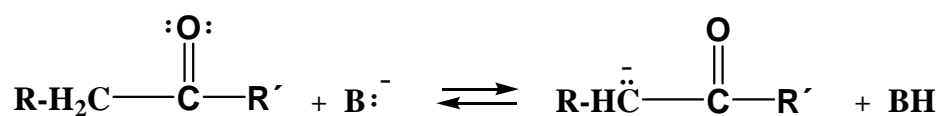
$$\text{Ka} = \text{Keq} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{disolvente-H}^+][\text{A}^-]}{[\text{A-H}]}$$

De igual forma que se define el pH de una disolución como $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, se puede definir el pKa como $-\log\text{Ka}$. Igual que en la escala de pH, un valor menor de pKa implica que el compuesto es mejor dador de protones, es decir es un ácido más fuerte.

En el caso de las bases, el pKa constituye una medida de la acidez del ácido conjugado, por lo que al aumentar los valores de pKa de los ácidos conjugados, quiere decir que aumenta la basicidad de la base correspondiente.

Comentarios de la **escala relativa de pKa**:

- ✓ En general: los alcoholes son más ácidos que las aminas, y éstas que los hidrocarburos a igualdad de esqueleto carbonado, por lo que la electronegatividad del átomo al que está enlazado el hidrógeno ácido influye.
- ✓ La naturaleza del medio de reacción influye sobre el grado de disociación de los ácidos y bases. Así, el agua tiene una gran constante dieléctrica, por lo que favorece la ionización y presenta gran capacidad de solvatar iones. La formación de puentes de hidrógeno entre el agua y los alcoholes con muchas bases influye en la ionización. Mientras que los hidrocarburos no polares, son un medio pobre para la disociación.
- ✓ ¿Cómo utilizar los valores de pKa?. Consideremos la reacción de una cetona, cuya primera etapa sea necesario arrancar mediante una base un protón vecino al grupo carbonilo.



El pKa de la cetona es de 20. Por tanto, una base como el HCO_3^- (pKa=6.5) conducirá a una cantidad pequeña del anión carbonado. Una base fuerte como el NH_2^- base conjugada del NH_3 (pKa=36) convertirá toda la cetona en su anión. Comúnmente se utiliza el EtO^-Na^+ base conjugada del EtOH (pKa=17).

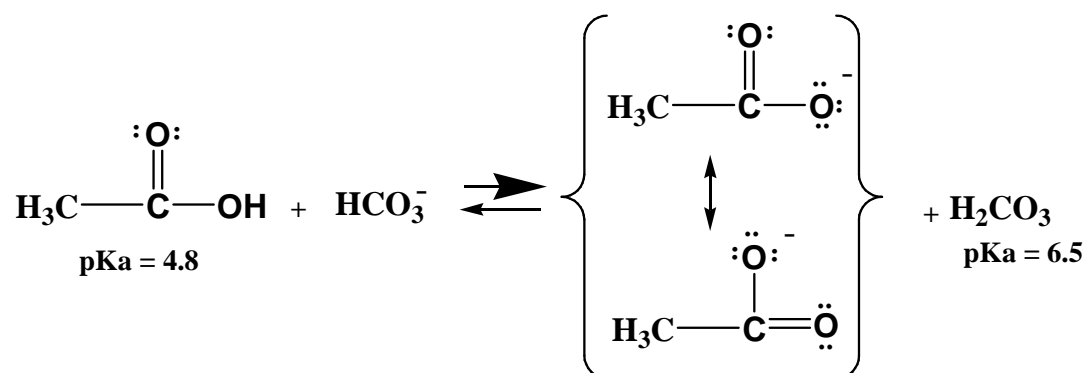
1.2 EFECTOS DE LA ESTRUCTURA SOBRE LA ACIDEZ Y LA BASICIDAD.

Existen tres tipos de efectos sobre la estructura que influyen en la reactividad:

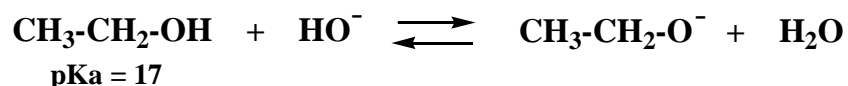
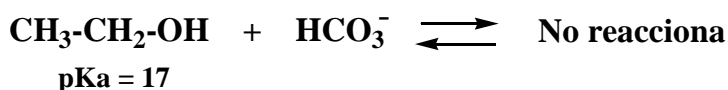
- Efectos de resonancia.
- Efectos inductivos o electrostáticos.
- Efectos estéricos.

1.2.1 Efectos de resonancia o conjugación.

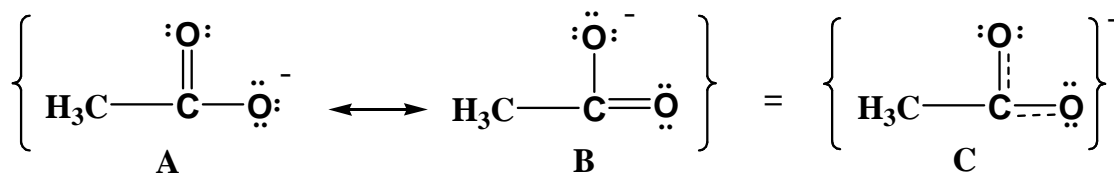
La deslocalización de electrones suele ser característica de las moléculas conjugadas, veamos unos ejemplos.



La deslocalización de electrones es energéticamente favorable y por tanto siempre estabiliza un sistema, es decir la especie real es más favorable que cada estructura resonante que contribuye.



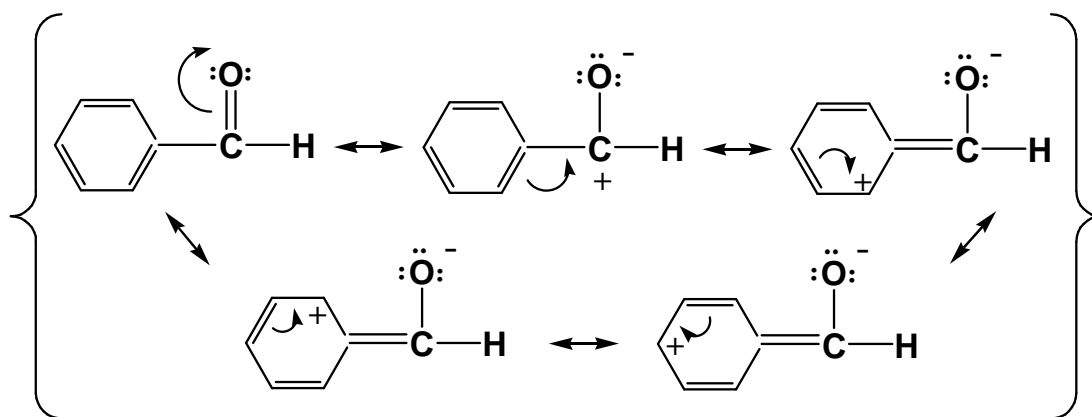
La mayor acidez de los ácidos carboxílicos con relación a los alcoholes puede atribuirse a la deslocalización del par electrónico del anión carboxilato.



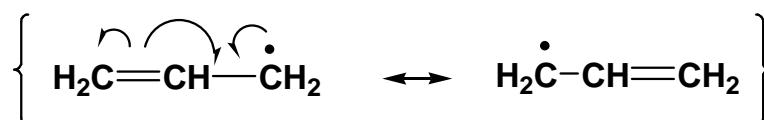
La estructura del anión acetato no queda bien representada ni por **A**, ni por **B**, sino por el híbrido de resonancia **C**.

Al representar estructuras resonantes debemos tener en cuenta una serie de reglas que derivan de la aplicación de cálculos mecánico-cuánticos a la estructura molecular.

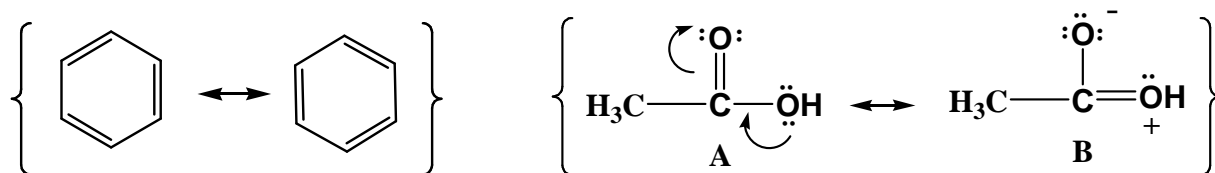
- a) Las estructuras resonantes implican únicamente el movimiento de electrones, nunca el movimiento de núcleos.



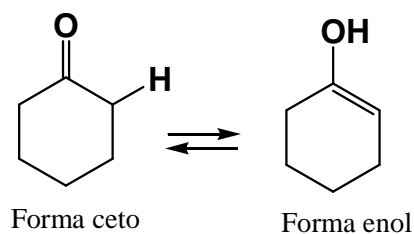
- b) Las estructuras resonantes deben poseer el mismo número de electrones apareados o desapareados.



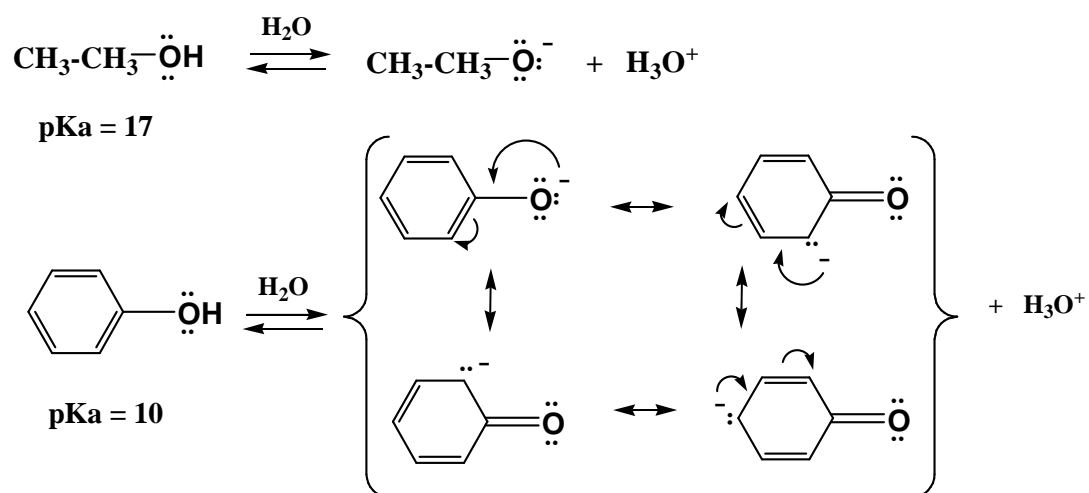
- c) El híbrido de resonancia es una única molécula con electrones deslocalizados, y no una mezcla de estructuras separadas que se interconvierten o resuenan entre sí.



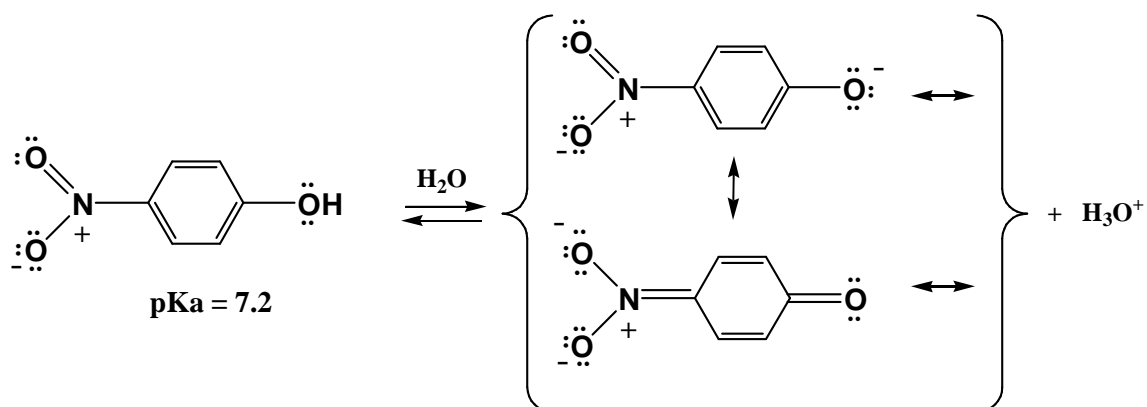
d) Tautomería designa la rápida e irreversible interconversión de isómeros que ocurre cuando se mueven electrones, pero también uno o más átomos de hidrógeno.



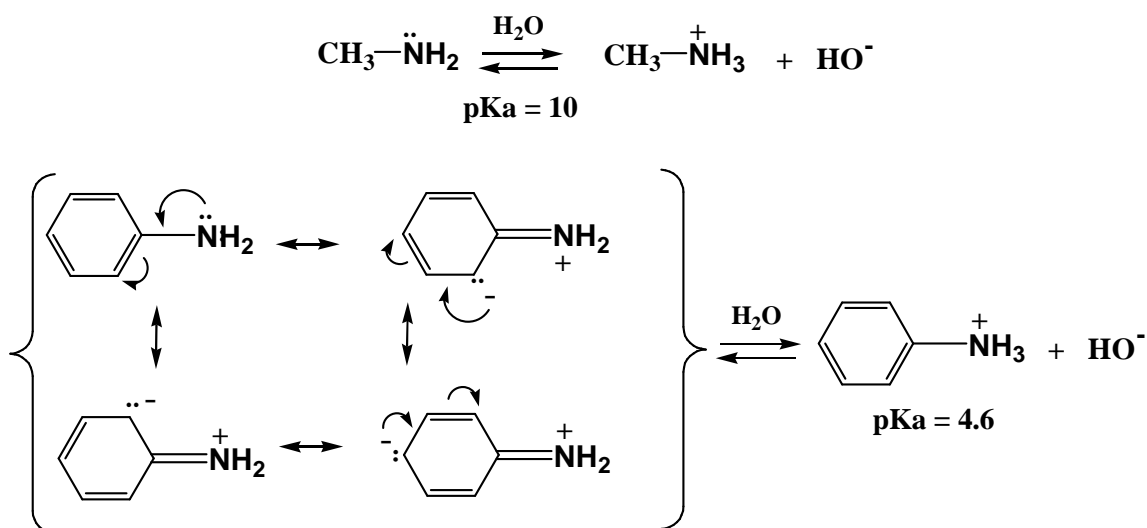
✓ Para comprobar las interacciones de los grupos funcionales veamos una serie de ejemplos.



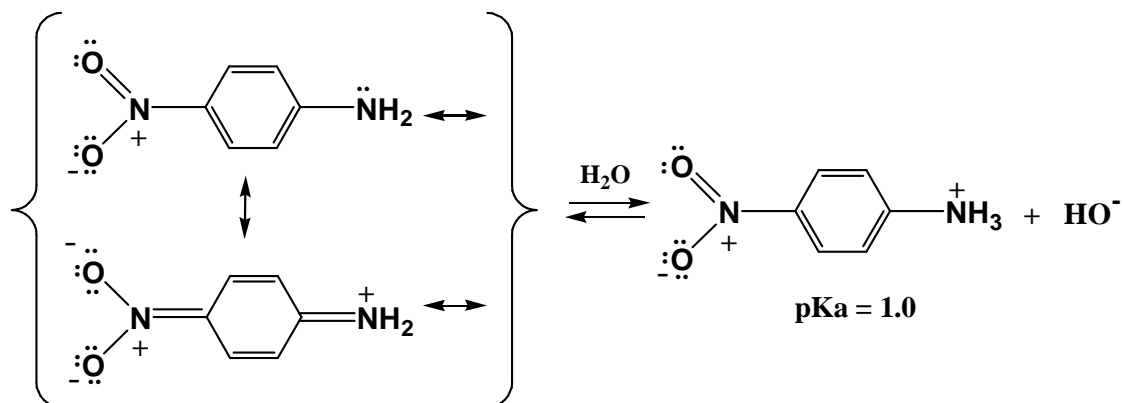
Los fenoles son más ácidos que los alcoholes, pues su base conjugada (el fenóxido) está estabilizada por resonancia.



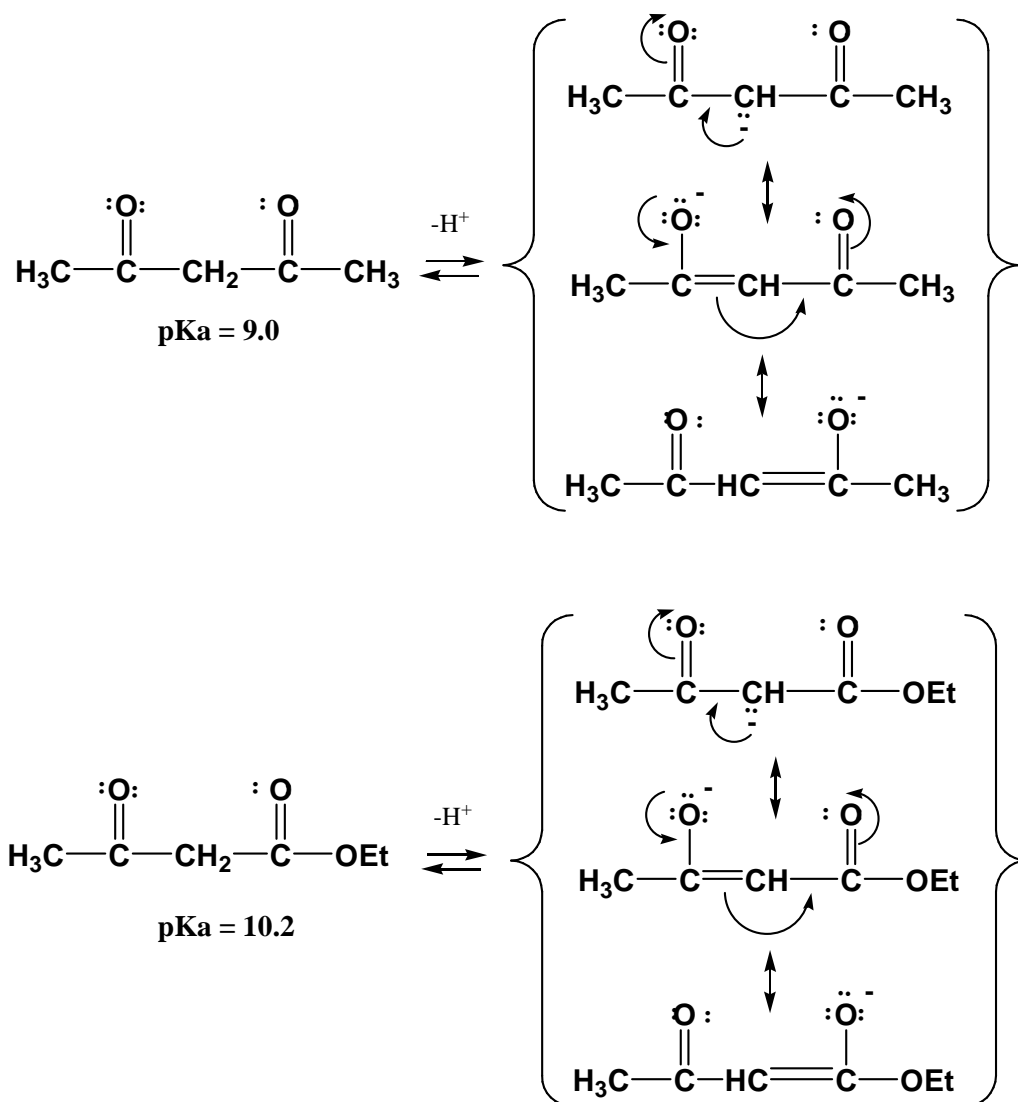
El *p*-nitro-fenol es aún más ácido que el fenol, ya que la estabilización del par de electrones de su base conjugada no sólo se produce a través del anillo bencénico, sino del grupo nitro.

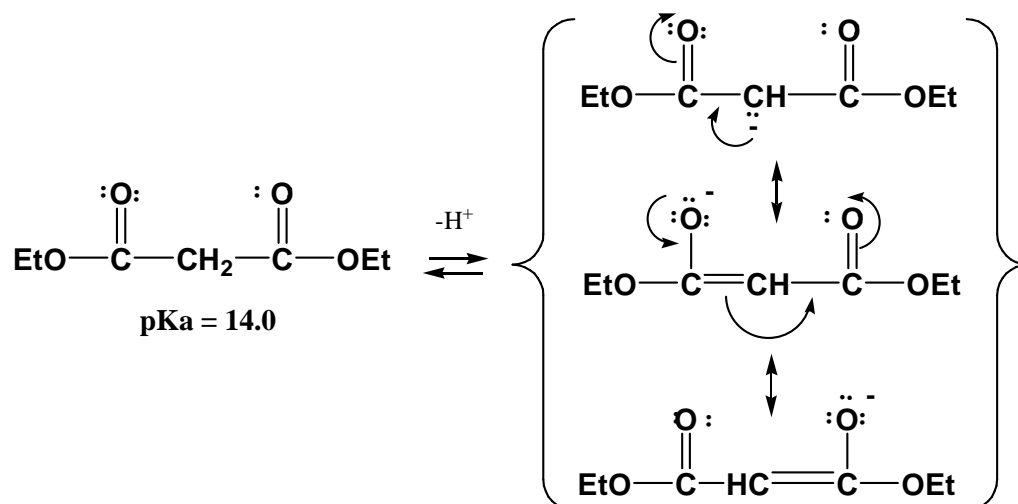


La anilina es una base más débil que las aminas alifáticas, debido a la deslocalización del par de electrones desapareados del nitrógeno a través del anillo aromático, lo cual no ocurre con el ión anilinio.

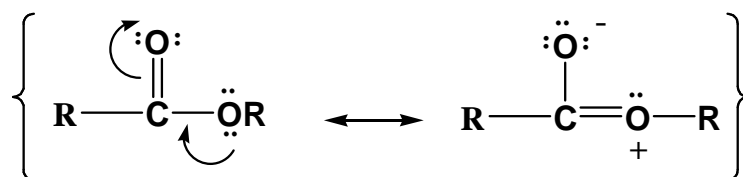


La acidez de los hidrógenos en α a carbonilos y carboxilos, es un paso clave en muchas reacciones orgánicas, en su conversión a aniones enolato por bases.

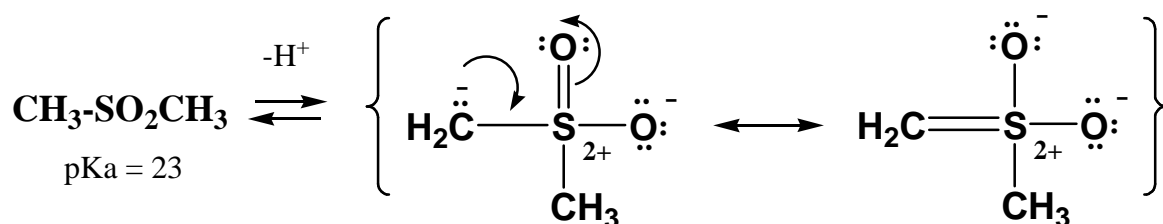
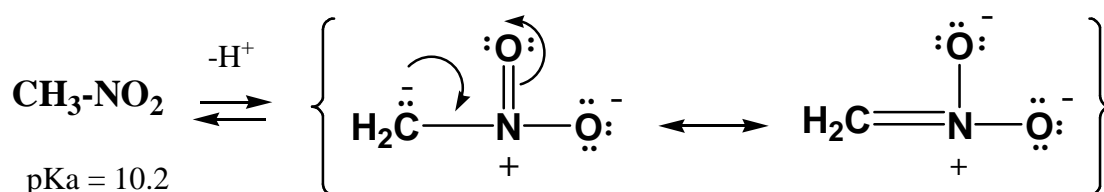


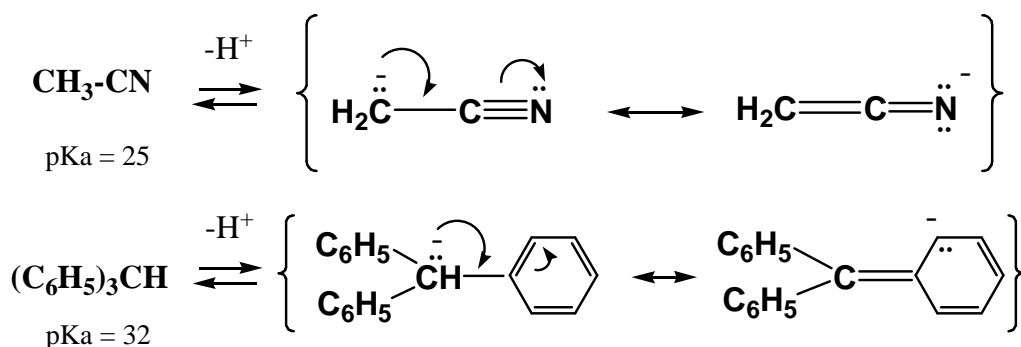


Como puede observarse de los ejemplos anteriores, el grupo aldehído y cetona estabilizan mejor la carga negativa, ya que el anión enolato es más estable debido a que el hidrógeno en α a la función aldehído y cetona es más ácido que en α a la función éster

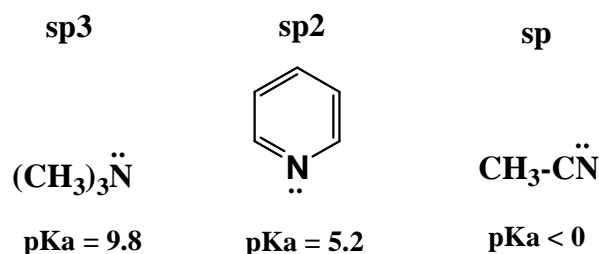


Otros grupos funcionales insaturados son capaces de hacer a los hidrógenos en α relativamente ácidos: $\text{NO}_2 > \text{CN} = \text{SO}_2\text{R} > (\text{C}_6\text{H}_5)_3$.





✓ Los cambios de hibridación influyen en la acidez o basicidad.



Se observa una disminución del pKa y por tanto de la basicidad del átomo implicado en el enlace múltiple, debido al cambio en la hibridación de los orbitales de los heteroátomos.

1.2.2 Efectos inductivos y electrostáticos.

Se puede llamar a la transmisión del efecto de un grupo atractor o donador de electrones a través de enlaces σ . Los efectos máximos se ejercen sobre enlaces vecinos y disminuyen al aumentar la distancia entre los grupos a interactuar.

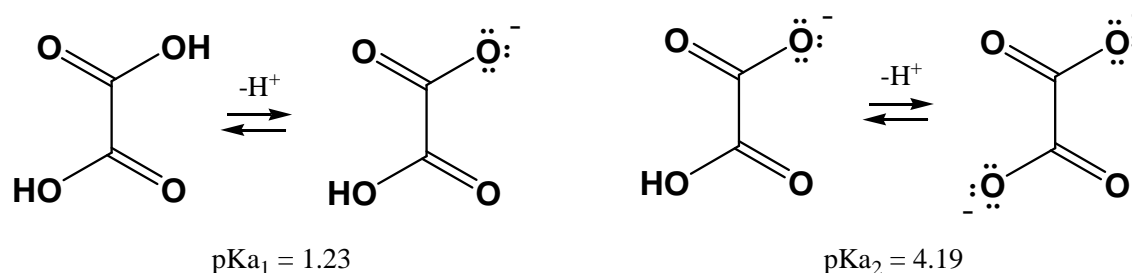
Ejemplos:

CH_3COOH (pKa = 4,76); $\text{F-CH}_2\text{-COOH}$ (pKa = 2,59); $\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$ (pKa = 2,86); $\text{Br-CH}_2\text{-COOH}$ (pKa = 2,90).

A medida que aumenta la electronegatividad del átomo adyacente al carbono carboxílico implica que aumenta la acidez, ya que este efecto hace que disminuya la densidad electrónica del grupo carboxilo, con lo cual:

- a) se polariza más el enlace O-H,
- b) estabiliza mejor el anión carboxilato (CN, NO₂, COOH, COOR, CO, X,....).

Los efectos inductivos electrón-dadores requieren que los sustituyentes lleven una carga negativa, o que el extremo negativo del dipolo esté dirigido hacia el centro.

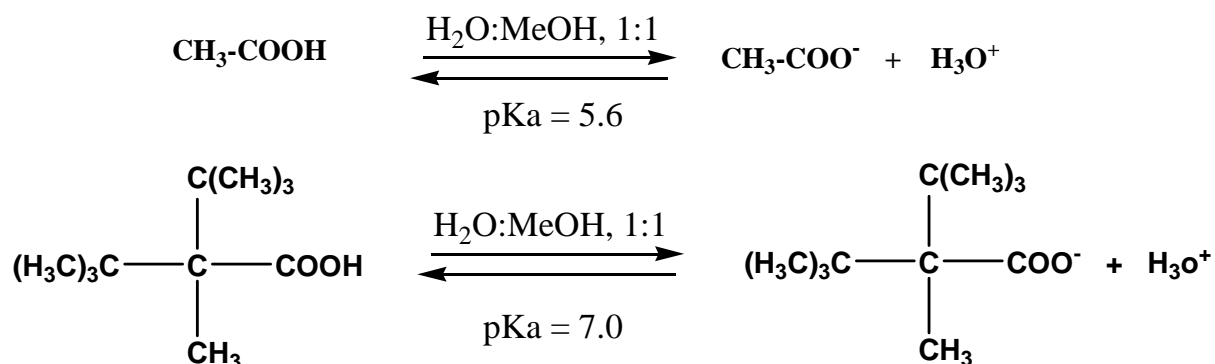


En cuanto a los grupos alquilo, son grupos débilmente electrón dadores.



1.2.3 Efectos estéricos y enlaces por puente de hidrógeno.

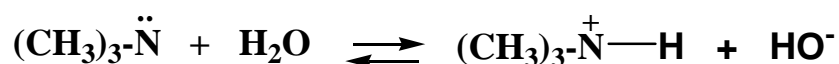
Los efectos estructurales que proceden de interacciones espaciales entre los grupos se denominan efectos estéricos.



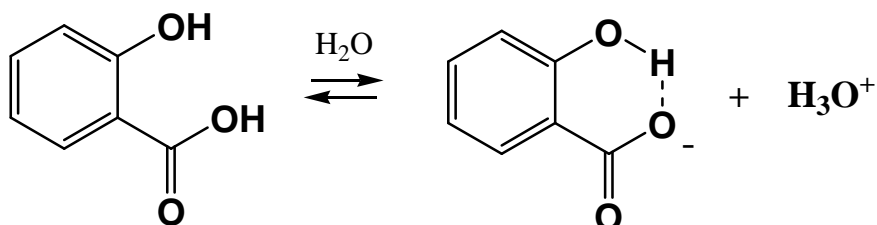
Las aminas presentan una basicidad en agua:



Aunque la estabilización por el disolvente es mayor para los ácidos que para las aminas, el ión trimetil-amonio es el más impedido estéricamente y por ello su estabilización por el disolvente es menos eficaz.



Los enlaces de hidrógeno intramolecular también pueden influir en la acidez implicando que un hidrógeno ácido tiende a estabilizar el ácido.

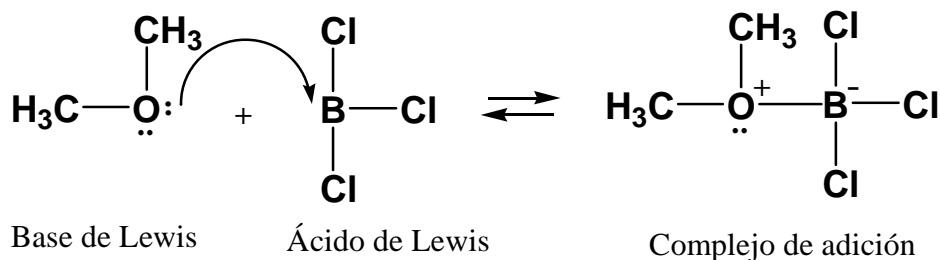


1.3 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS.

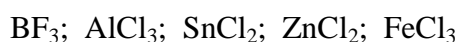
La teoría de Lewis define:

- Un ácido es un aceptor de pares de electrones.
- Una base es un dador de pares de electrones.

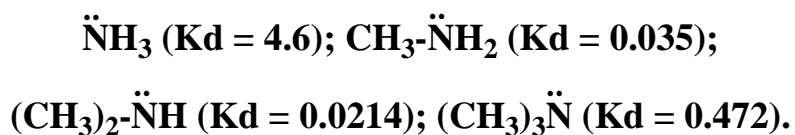
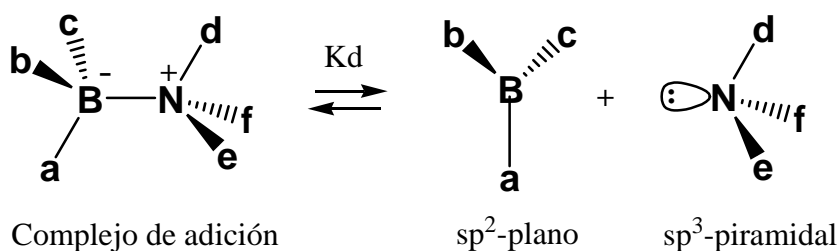
Esto implica que los ácidos de Lewis deben tener un orbital vacante capaz de aceptar electrones, ejemplo:



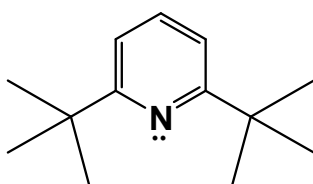
Los ácidos de Lewis también se les conoce como ácidos apróticos (no donan protones sino captan electrones). Algunos de los ácidos de Lewis más importantes son:



Las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base de Lewis han sido evaluadas por las reacciones reversibles entre compuestos alquil-boro y aminas de distintos requerimientos estéricos.

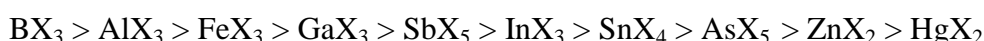


A medida que cambiamos hidrógenos por grupos metilos (electrón donantes) aumenta la densidad electrónica sobre la base, lo que da lugar a que se formará mayor cantidad del aducto lo que implica que la constante de disociación (K_d) será menor.



1.4 PRINCIPIO DE ÁCIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS.


La escala de acidez nos da una medida cuantitativa de la fuerza ácida de los ácidos de Brönsted, esta escala no es factible para ácidos de Lewis, ya que su acidez dependerá de la naturaleza de la base. Cualitativamente, podemos admitir la siguiente secuencia de aproximación de acidez para ácidos del tipo MX_n , donde X = halógeno ó radical inorgánico.



La facilidad con que la reacción ácido-base ocurre depende de la fuerza del ácido y de la base. Pero también depende de una cualidad llamada dureza ó blandura de los ácidos ó las bases. Esta característica no puede ser medida cuantitativamente, sólo descrita cualitativamente. Las características son las siguientes:

- Base blanda: el átomo donador es de menor electronegatividad y mayor polarizabilidad, a la vez que se oxida fácilmente, además retiene sus electrones de valencia débilmente.
- Base dura: el átomo donador es de mayor electronegatividad y menor polarizabilidad, a la vez que se oxida fácilmente, además retiene sus electrones de valencia fuertemente.
- Ácidos blandos: el átomo aceptor es grande, tiene una pequeña carga positiva y contiene pares de electrones no compartidos (*p* ó *d*) en su capa de valencia. Tienen mayor polarizabilidad y menor electronegatividad.
- Ácidos duros: el átomo aceptor es pequeño, tiene una gran carga positiva, no contiene pares de electrones no compartidos (*p* ó *d*) en su capa de valencia. Tienen menor polarizabilidad y mayor electronegatividad.

Los ácidos y bases pueden clasificarse aproximadamente en orden a su dureza o blandura, así por ejemplo las bases disminuyen su blandura en el siguiente orden:

Aumento de la dureza de la base en la Tabla Periódica 



Como se han definido sin cuantificar, tendremos que dividirlos en tres grupos: duros, blandos y en la frontera.

Bases duras	Bases blandas	Bases frontera
$\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-, \text{F}^-, \text{AcO}^-, \text{SO}_4^{2-},$ $\text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{ROH},$ $\text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2$	$\text{SR}_2, \text{SRH}, \text{RS}^-, \text{I}^-, \text{R}_3\text{P},$ $(\text{RO})_3\text{P}, \text{CN}^-, \text{RCN}, \text{CO},$ $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{H}^-, \text{R}^-$	$\text{ArNH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N},$ $\text{N}_3^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-$

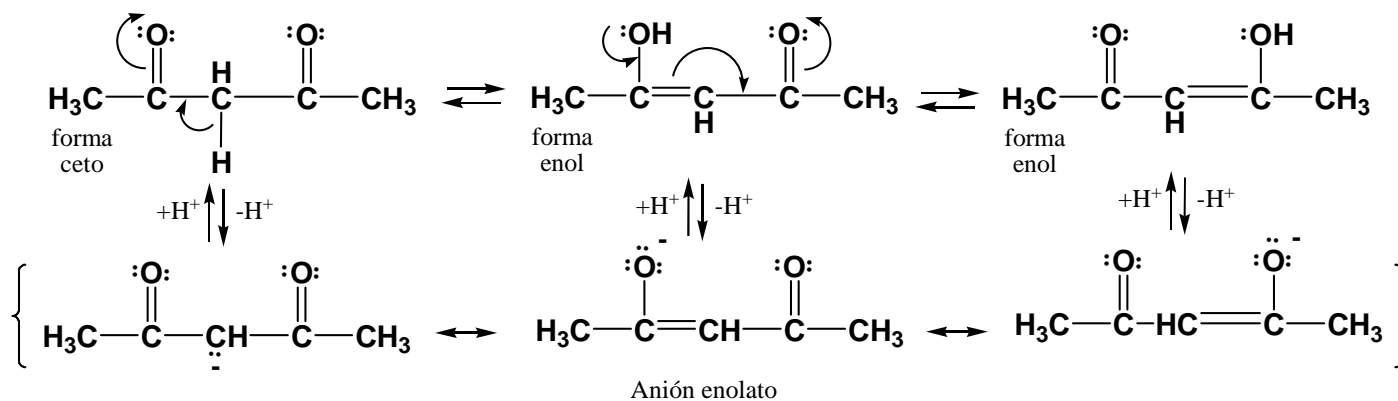
Ácidos duros	Ácidos blandos	Ácidos frontera
$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+},$ $\text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{BF}_3, \text{B}(\text{OR})_3, \text{AlMe}_3,$ $\text{AlCl}_3, \text{AlH}_3, \text{SO}_3, \text{RCO}^+, \text{CO}_2, \text{HX}$	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+},$ $\text{Hg}^{2+}, \text{BH}_3, \text{GaCl}_3,$ $\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{:CH}_2$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+},$ $\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{BMe}_3, \text{SO}_2,$ $\text{R}_3\text{C}^+, \text{NO}^+, \text{Ga}^{3+}, \text{C}_6\text{H}_5^+$

Regla: Los ácidos duros prefieren enlazarse a las bases duras y los ácidos blandos prefieren enlazarse a las bases blandas. Por ejemplo, los alquenos y aromáticos son bases blandas y suelen preferir para complejarse ácidos blandos: $\text{Ag}^+, \text{Pt}^+, \text{Hg}^{2+}$, nunca $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$ ó Al^{3+} .

1.5 TAUTOMERÍA.

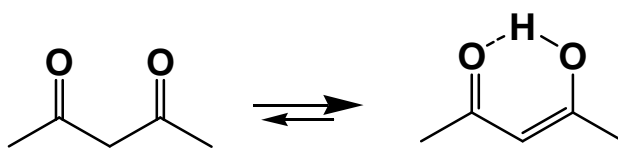
El término tautomería sirve para designar la rápida y reversible interconversión de isómeros que ocurre cuando se mueven electrones y uno ó más átomos de hidrógeno.

Los ejemplos más típicos son el desplazamiento de un protón entre un carbono y un oxígeno ó nitrógeno.



$$K_T \text{ (constante de tautomerización)} = K_a \text{ (forma ceto)} / K_a \text{ (forma enol)}$$

Los tautómeros mantienen una relación de equilibrio cuya constante viene en función de las constantes de acidez de las formas “ceto” y “enol”.



En aldehidos y cetonas la forma “enol” no ha sido aislada, ya que se convierte fácilmente en la forma “ceto” más estable.

