

John McMurry

Cornell University

Traducción:

M. en C. María Aurora Lanto Arriola *Profesora titular de Química*

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas Instituto Politécnico Nacional

Ing. Jorge Hernández Lanto

Traductor profesional

Universidad Tecnológica de México

Revisión técnica:

Alfredo Vázquez Martínez Benjamín

Ruiz Loyola Blas Flores Pérez

Fernando Cortés Guzmán Fernando León

Cedeño Héctor García-Ortega

José Manuel Méndez Stivalet Norberto Farfán

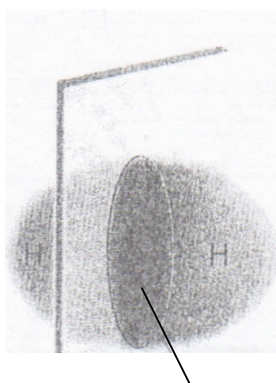
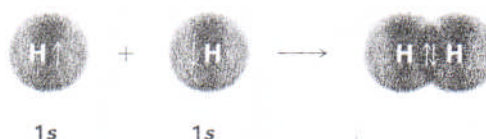
Departamento de Química Orgánica Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

1.5—La naturaleza de los enlaces químicos: teoría de enlace-valencia

¿Cómo el compartir electrones conduce al enlace entre átomos? Se han desarrollado dos modelos para describir el enlace covalente: la teoría de enlace-valencia y la *teoría del orbital molecular*, cada modelo tiene sus fortalezas y debilidades, y los químicos tienden a utilizarlos de forma indistinta dependo de las circunstancias. La teoría de enlace-valencia es la más fácil de visualizar de las dos, por lo que la mayor parte de las descripciones que utilizaremos en este libro derivan de esta metodología.

De acuerdo con la **teoría de enlace-valencia**, se forma un enlace covalente, cuando dos átomos se aproximan mucho entre sí y un orbital ocupado por un electrón en un átomo se *traslapa* con un orbital ocupado por un electrón en el otro átomo. Los electrones quedan apareados en los orbitales que se traslapan y son atraídos por los núcleos de ambos átomos, de tal manera que estos átomos quedan unidos; por ejemplo, en la molécula de H_2 , el enlace H–H resulta a partir del traslape de los dos orbitales 1s de los hidrógenos ocupados cada uno por un electrón.



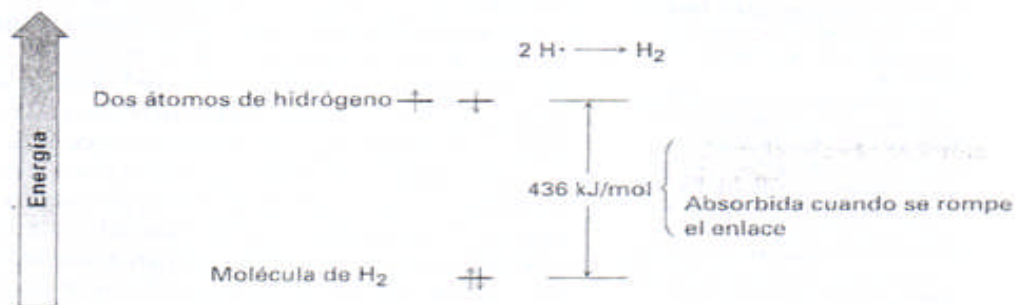
Sección transversal circular

Figura 1.7 Simetría cilíndrica del enlace σ H–H en una molécula de H_2 . La intersección de un plano que corta a través del enlace a es un círculo.

Los orbitales traslapados en la molécula de H_2 tienen la forma de huevo extendido que obtendríamos al presionar dos esferas entre sí, y si pasara un plano por la mitad del enlace la intersección del plano y los orbitales traslapados sería un círculo. En otras palabras, el enlace H–H es *cilíndricamente simétrico*, tal como se muestra en la figura 1.7; estos enlaces, que se forman por el traslape de frente de dos orbitales atómicos a lo largo de una línea dibujada entre los núcleos, se llaman enlaces sigma (σ).

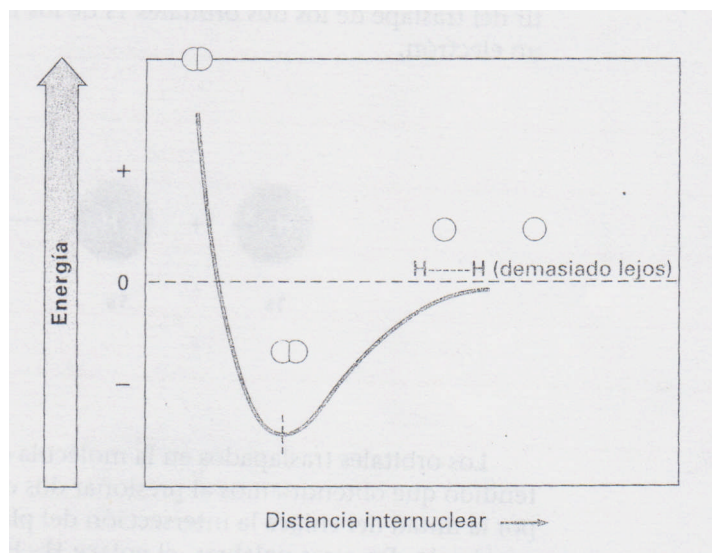
Durante la reacción de formación del enlace $2 H^{\bullet} \rightarrow H_2$, se liberan 436 kJ/mol (104 kcal/mol), de energía. Dado que la molécula de H_2 producida tiene 436 kJ/mol menos de energía que los átomos iniciales $2 H^{\bullet}$, se dice que el producto es más estable que los reactivos y que el enlace H–H tiene una **fuerza de enlace** de 436 kJ/mol. En otras palabras, tendríamos que añadir 436 kJ/mol de energía en el enlace H–H para romper la molécula de H_2 y obtener dos átomos de H (figura 1.8) [Por conveniencia, por lo general se da la energía en kilocalorías (kcal), y en la unidad del SI kilojoules (kJ): 1 kJ = 0.2390 kcal; 1 kcal = 4.184 kJ.]

Figura 1.8 Niveles de energía relativos de los átomos de H y de la molécula de H₂. La molécula de H₂ tiene 436 kJ/mol (104 kcal/mol) menos energía que los dos átomos de H, por lo que se liberan 436 kJ/mol de energía cuando se forma el enlace H-H. De manera inversa, se deben añadir 436 kJ/mol a la molécula de H₂ para romper el enlace H-H.



¿Qué tan cercanos están los dos núcleos en la molécula de H₂? Si están muy cercanos, se repelerán entre sí debido a que ambos están cargados positivamente, pero si están demasiado alejados, no podrán compartir los electrones de enlace, por tanto, hay una distancia óptima entre los núcleos que lleva a la estabilidad máxima (figura 1.9). Conocida como **longitud de enlace**, esta distancia es de 74 pm en la molécula de H₂. Cada enlace covalente tiene una fuerza de enlace y una longitud de enlace características.

Figura 1.9. Gráfica de energía en función de la distancia internuclear para dos átomos de hidrógeno. La distancia entre los núcleos en el punto de energía mínimo es la longitud de enlace.



1.6 Orbitales híbridos sp^3 y la estructura del metano

Linus Carl Pauling

Linus Carl Pauling (1901-1994) nació en Portland, Oregón, hijo de un farmacéutico. Después de obtener su licenciatura en la Universidad Estatal de Oregón, recibió un doctorado del Instituto de Tecnología de California en 1925. Desempeñó el puesto de profesor de química de 1925 a 1967 en el Instituto de Tecnología de California, y de 1974 a 1994 en la Universidad de California en San Diego y en la Universidad de Stanford.

Pauling fue un gran científico, hizo descubrimientos fundamentales en campos que abarcaron desde el enlace químico, la biología molecular y medicina. Pacifista de toda la vida, Pauling es el único científico que ha ganado dos Premios Nobel en campos diferentes: el primero de Química en 1954 y el segundo de la Paz en 1962.

El enlace en la molécula de hidrógeno no presenta complicaciones, pero la situación es más complicada en moléculas orgánicas con átomos de carbono tetravalentes. Como ejemplo, tomemos el metano, CH_4 . Como ya hemos visto, el carbono tiene cuatro electrones de valencia ($2s^2 2p^2$), forma cuatro enlaces y como este elemento posee dos tipos de orbitales para unirse, $2s$ y $2p$, es de esperarse que el metano tenga dos tipos de enlaces C—H. De hecho, los cuatro enlaces C—H en el metano son idénticos y están espacialmente orientados hacia los vértices de un tetraedro regular (figural.6). ¿Cómo podemos explicar esto?

Linus Pauling propuso una respuesta en 1931, al demostrar matemáticamente cómo pueden combinarse un orbital s y tres orbitales p en un átomo, o *hibridar*, para formar cuatro orbitales atómicos equivalentes con orientación tetraédrica. En la figura 1.10 se muestran estos orbitales orientados de forma tetraédrica llamados híbridos sp^3 . Nótese que el superíndice 3 en el nombre sp^3 indica cuántos orbitales atómicos de cada tipo se combinan para formar un híbrido, y no cuántos electrones los ocupan.

El concepto de hibridación explica *cómo* el carbono forma cuatro enlaces tetraédricos equivalentes, pero no *por qué* lo hace. La forma de un orbital híbrido sugiere la respuesta. Cuando un orbital s se hibrida con tres orbitales p , los orbitales híbridos sp^3 resultantes son asimétricos respecto al núcleo; uno de los dos lóbulos es mucho mayor que el otro y por tanto puede traslaparse más efectivamente con un orbital de otro átomo cuando forma un enlace, y como resultado, los orbitales híbridos sp^3 forman enlaces más fuertes que los orbitales no hibridados s o p .

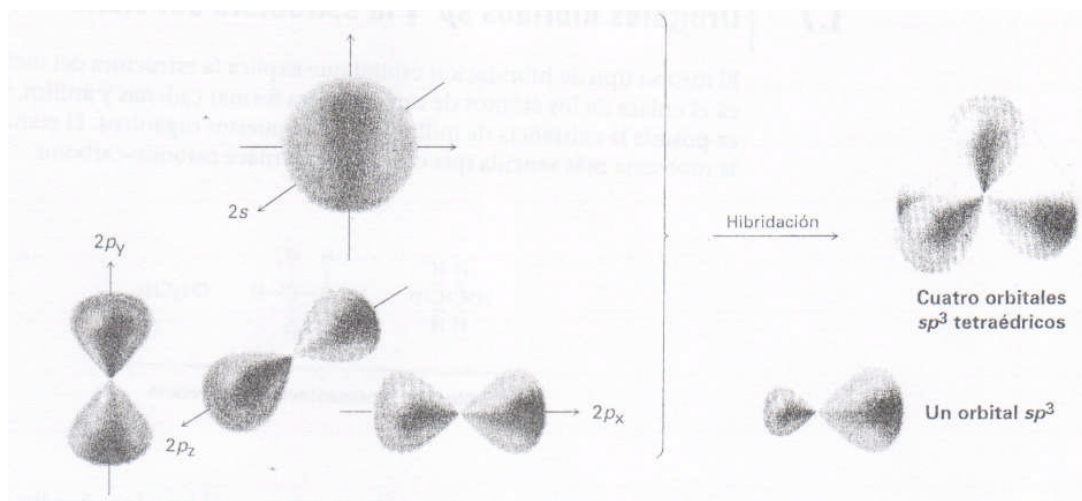
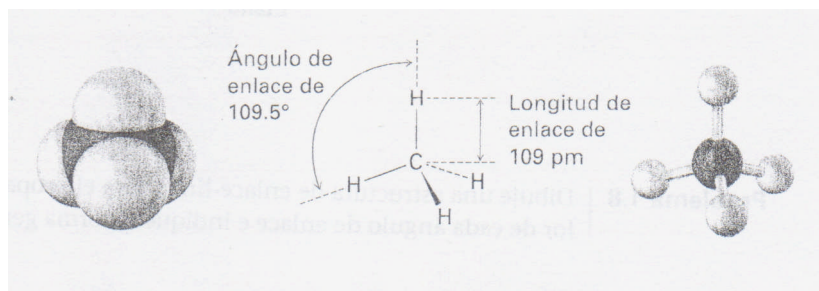


Figura 1.10 Se forman cuatro orbitales híbridos sp^3 (verde), orientados hacia los vértices de un tetraedro regular por la combinación de un orbital atómico s (rojo), y tres orbitales atómicos p (rojo/azul); los orbitales híbridos sp^3 tienen dos lóbulos y son asimétricos respecto al núcleo, dándoles direccionalidad y les permiten formar enlaces fuertes con otros átomos.

La asimetría de los orbitales sp^3 se origina debido, como ya notamos previamente, a que los dos lóbulos del orbital p tienen signos algebraicos distintos, + y -. Así, cuando un orbital p se híbrida con un orbital s, el lóbulo p positivo se suma al orbital s, pero el lóbulo p negativo se resta del orbital s; por tanto, el orbital híbrido resultante es asimétrico respecto al núcleo y está fuertemente orientado en una dirección.

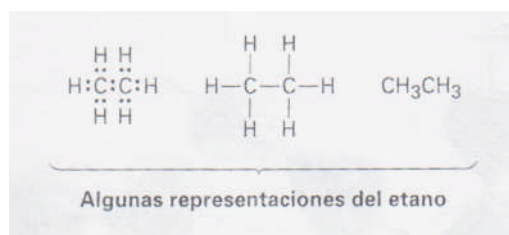
Cuando cada uno de los cuatro orbitales híbridos sp^3 idénticos de un átomo de carbono se traslapan con el orbital 1s de un átomo de hidrógeno, se forman cuatro enlaces C-H idénticos y se obtiene el metano. Cada enlace C-H en el metano tiene una fuerza de 436 kJ/mol (104 kcal/mol), y una longitud de 109 pm. Dado que los cuatro enlaces tienen una geometría específica, también se puede definir una propiedad llamada **ángulo de enlace**; el ángulo formado por cada H-C-H es 109.5° , se llama también ángulo tetraédrico, por tanto, el metano tiene la estructura que se muestra en la figura 1.11.

Figura 1.11 La estructura del metano, muestra sus ángulos de enlace de 109.5° .



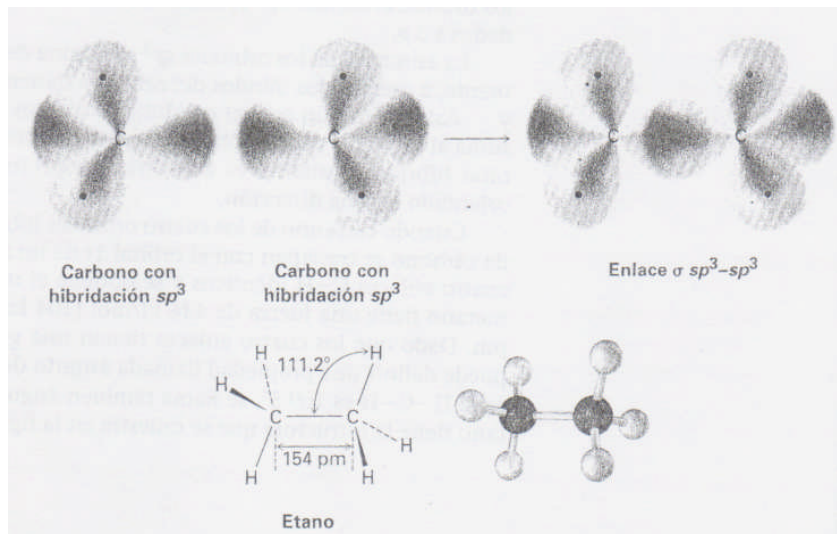
1.7 Orbitales híbridos sp^3 y la estructura del etano

El mismo tipo de hibridación orbital que explica la estructura del metano explica el enlace de los átomos de carbono para formar cadenas y anillos, lo cual hace posible la existencia de millones de compuestos orgánicos. El etano, C_2H_6 , es la molécula más sencilla que contiene un enlace carbono-carbono.



Podemos representar la molécula del etano al imaginar que los dos átomos de carbono se unen mediante el traslape σ de un orbital híbrido sp^3 de cada uno de ellos (figura 1.12). Los tres orbitales híbridos sp^3 restantes de cada carbono se traslapan con los orbitales $1s$ de tres hidrógenos para formar los seis enlaces $C-H$; los enlaces $C-H$ en el etano son similares a los del metano, aunque un poco más débiles: 423 kJ/mol (101 kcal/mol) para el etano frente a 436 kJ/mol para el metano. El enlace $C-C$ es de 154 pm de largo y tiene una fuerza de 376 kJ/mol (90 kcal/mol). Todos los ángulos de enlace del etano son cercanos, aunque no exactamente, al valor tetraédrico de 109.5° .

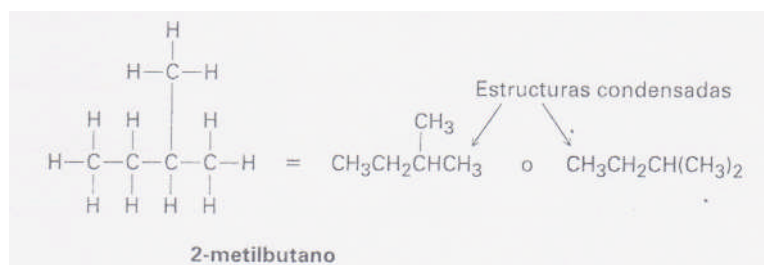
Figura 1.12 La estructura del etano. El enlace carbono-carbono se forma por un traslape σ de dos orbitales híbridos sp^3 de carbono; por claridad, no se muestran los lóbulos más pequeños de los orbitales híbridos sp^3 .



Problema 1.8 Dibuje una estructura de enlace-línea para el propano, $CH_3CH_2CH_3$ y prediga el valor de cada ángulo de enlace e indique la forma general de la molécula.

1.12 Representación de estructuras químicas

Cubramos un punto más antes de finalizar este capítulo introductorio. En las estructuras que hemos representado hasta ahora, una línea entre los átomos ha representado los dos electrones en un enlace covalente; sin embargo, es tedioso dibujar cada enlace y cada átomo, por lo que los químicos han ideado varias maneras como de taquigrafía para escribir las estructuras. En **estructuras condensadas**, no se muestran los enlaces sencillos carbono-hidrógeno y carbono-carbono; en cambio, se comprenden. Si un carbono tiene tres hidrógenos unidos, escribimos CH_3 ; y si un carbono tiene dos hidrógenos unidos, escribimos CH_2 , y así sucesivamente; por ejemplo, el compuesto llamado 2-metilbutano, se escribe como sigue:



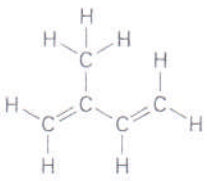
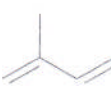
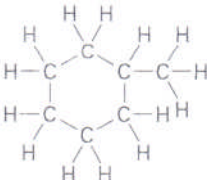
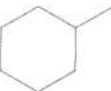
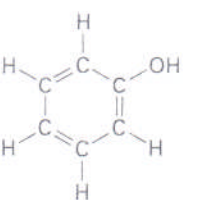
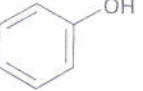
Nótese que los enlaces horizontales entre los carbonos no se muestran en las estructuras condensadas —las unidades CH_3 , CH_2 y CH se colocan simplemente una al lado de otra— pero el enlace carbono-carbono vertical se muestra para mayor claridad en la primera de las estructuras condensadas dibujadas arriba. Nótese también que en la segunda de las estructuras condensadas las dos unidades CH_3 unidas al carbono CH se agrupan juntas como $(\text{CH}_3)_2$. Aún más sencillo que las estructuras condensadas es el uso de estructuras de esqueleto como las que se muestran en la tabla 1.3. Las reglas para representar estructuras de esqueleto no son complicadas.

Regla 1 Por lo general no se muestran los átomos de carbono y en su lugar se asume que hay un átomo de carbono en cada intersección de dos líneas (enlaces), y al final de cada línea. Ocasionalmente, puede indicarse un átomo de carbono para énfasis o claridad.

Regla 2 No se muestran los átomos de hidrógeno unidos al carbono, y partiendo que el carbono siempre tiene una valencia de 4, mentalmente aportamos el número correcto de átomos de hidrógeno para cada carbono.

Regla 3 Se muestran todos los átomos diferentes al carbono y al hidrógeno.

Tabla 1.3 Estructuras de Kekulé y de esqueleto para algunos compuestos

Compuesto	Estructura de Kekulé	Estructura de esqueleto
Isopreno, C_5H_8		
Metilciclohexano, C_7H_{14}		
Fenol, C_6H_6O		

2.12 Modelos moleculares

Debido a que la química orgánica es una ciencia tridimensional, con frecuencia es crítica la forma molecular para determinar la química que experimenta un compuesto, en el laboratorio y en los organismos vivos; por tanto aprender a visualizar las formas de las moléculas es una habilidad importante que hay que desarrollar. Una técnica útil, en particular cuando tratamos con biomoléculas grandes, es el uso de uno de los varios programas de computadora disponibles para rotar y manipular moléculas en la pantalla; otra técnica es el uso de modelos moleculares, y en la práctica puede aprender a ver varias relaciones espaciales aun cuando esté viendo representaciones bidimensionales, aunque no hay sustituto para la construcción de modelos moleculares, y luego girarlos con las manos para obtener diferentes perspectivas.

Hay disponibles varios tipos de modelos, algunos a un costo relativamente modesto, y es una buena idea tener acceso a un conjunto de modelos mientras estudia este libro. Los *modelos de espacio compacto* son mejores para examinar el congestionamiento dentro de una molécula, pero los *modelos de esferas y barras* son por lo general más económicos y duraderos para el uso estudiantil. La figura 2.6 muestra dos tipos de modelos del ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Figura 2.6 Modelos moleculares del ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. (a) Espacio compacto; (b) esferas y barras.

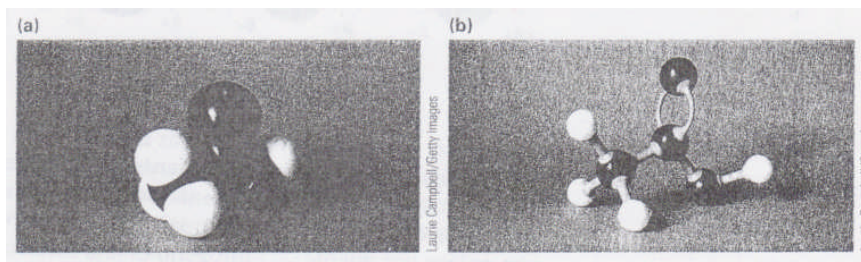
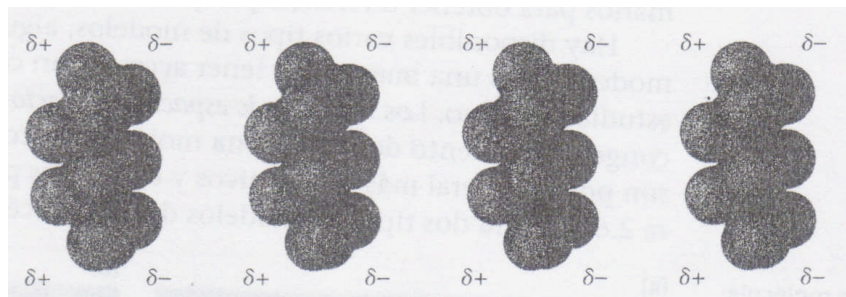
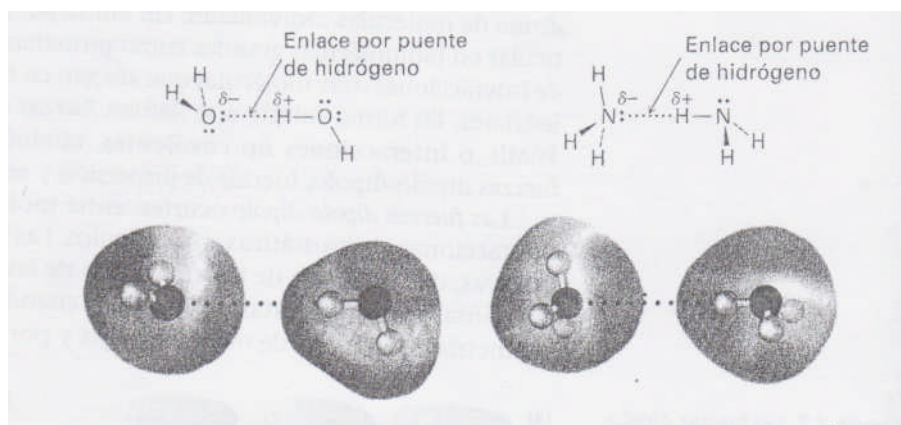


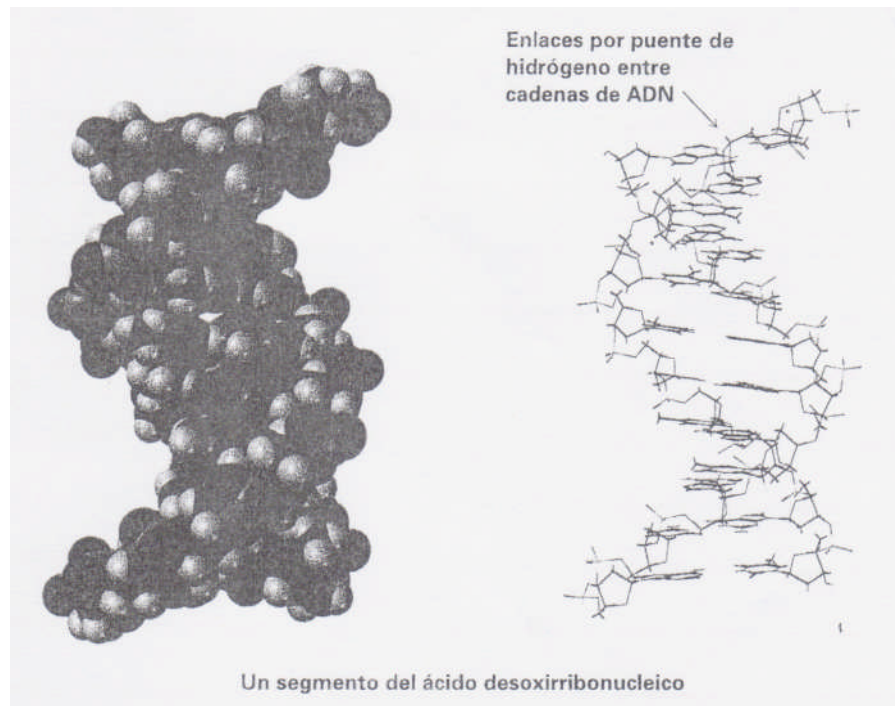
Figura 2.8 Como se muestran en estos modelos del pentano, C_5H_{12} , las fuerzas de dispersión atractivas en moléculas no polares son causadas por dipolos temporales.



Quizá la más importante de las interacciones no covalentes en las moléculas biológicas es el enlace por puente de hidrógeno, una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de O o de N electronegativo y un par de electrones sin compartir en otro átomo de O o de N. En esencia, un enlace por puente de hidrógeno es una interacción dipolo-dipolo fuerte que involucra enlaces polarizados O–H y N–H. Los mapas de potencial electrostático del agua y del amoniacio muestran claramente los hidrógenos polarizados positivamente (azul), y los oxígenos y nitrógenos polarizados negativamente (rojos).



Los enlaces por puente de hidrógeno tienen enormes consecuencias para los organismos vivos, porque ocasionan que el agua sea un líquido en lugar de un gas a temperaturas ordinarias, mantienen las enzimas en las formas necesarias para la catálisis de reacciones biológicas, y ocasionan que las cadenas del ácido desoxirribonucleico (ADN), se aparen y se enrollen en la doble hélice que almacena la información genética.



Otro punto antes de dejar el tema de interacciones no covalentes: los químicos con frecuencia utilizan los términos **hidrófilo**, que significa "amante del agua", para describir una sustancia que se disuelve en agua e **hidrófobo**, que significa "temeroso del agua", para describir una sustancia que no se disuelve en agua. Las sustancias hidrófilas como el azúcar de mesa, usualmente tienen un número de cargas fónicas o grupos $-OH$ polares en su estructura, por lo que son atraídas fuertemente por el agua. Las sustancias hidrófobas como el aceite vegetal, no tienen grupos que forman enlaces por puente de hidrógeno, por lo que su atracción por el agua es débil.

Problema 2.19 De las dos vitaminas A y C, una es hidrófila y soluble en agua y la otra es hidrófoba y soluble en grasa. ¿Cuál es cuál?

