

EFEECTO INDUCTIVO Y RESONANCIA

Concepto de efecto inductivo: Es el que prevalece en el estado normal de la molécula. Es un fenómeno asociado esencialmente a los enlaces covalentes simples. El par electrónico (:), que es el enlace normal covalente, se desplaza ligeramente cuando en la molécula existe un átomo que ejerza sobre el par electrónico una atracción mayor o menor que el resto de los átomos.

El efecto inductivo es entonces, el efecto de un sustituyente debido a la polarización permanente de un enlace; es decir, si en una molécula establece un dipolo, su acción se transmite a través de la cadena carbonada. Se representa con una flecha cuya punta va dirigida hacia el átomo más electronegativo.

C3 C2 C1 X

Concepto de resonancia: Es el fenómeno que existe en aquellas moléculas e iones poli atómicos, que pueden representarse por dos o mas formas que difieren solo en las posiciones de los electrones. Las propiedades de ese compuesto o ión no serán las expresadas por una formula en particular sino por una estructura híbrida de todas ellas.

2.- Influencia del efecto inductivo en la acidez y basicidad de los compuestos orgánicos.

Acidez:

Comparando la acidez de un ácido carboxílico con sus correspondientes ácidos sustituidos determinamos la influencia del efecto inductivo en la acidez. La propiedad química característica de los ácidos carboxílicos en la acidez según Bronsted-Lowry, son ácidos porque cada grupo carboxílico (debido al grupo OH- presente) tiene la capacidad de donar un protón (núcleo de hidrogeno) en un intercambio de ácido-base. En una solución acuosa de un ácido carboxílico cualquiera el agua actúa como receptor de protón, es decir como una base, estableciéndose un equilibrio entre ácido orgánico, agua, ión carboxilato e ión hidronio:



Ácido Base Base Ácido

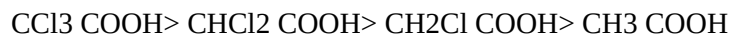
La medida en que esta reacción produce iones esta determinado por el grado de acidez del ácido. Con ácidos más fuertes, hay mayor concentración de iones en equilibrio.

La constante de equilibrio (ionización o acidez) para la reacción anterior K_a , dada por la expresión:

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

[RCOOH]

Sirve como medida de la fuerza del ácido cuanto mayor es la magnitud de K_a , mas fuerte es el ácido.



(> Igual a más ácido que)

La presencia de los sustituyentes (Cloro) da lugar a que haya un desplazamiento de la densidad electrónica hacia la vecindad, con la consiguiente disminución de densidad electrónica en el grupo carboxilo COOH. Esta

es la causa de que el átomo de hidrogeno COOH quede mas suelto y, por esta razón, la fuerza de atracción que ejerce el disolvente polar (agua) sobre ese átomo de hidrógeno origina una mayor disociación.

Etanoico CH_3COOH $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

Monocloro-Etanoico CH_2ClCOOH $K_a = 136 \times 10^{-5}$

Dicloro- Etanoico CHCl_2COOH $K_a = 5530 \times 10^{-5}$

Tricloro- Etanoico CCl_3COOH $K_a = 23200 \times 10^{-5}$

Ahora, si alejamos el sustituyente inductivo del grupo COOH, es lógico pensar que el efecto inductivo será mas débil a medida que el sustituyente se aleja del grupo COOH inducido.

Ejemplo:

Butanoico $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$ $K_a = 1,52 \times 10^{-5}$

4 cloro-Butanoico $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$ $K_a = 2,96 \times 10^{-5}$

3 cloro-Butanoico $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{COOH}$ $K_a = 8,9 \times 10^{-5}$

2 cloro-Butanoico $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHClCOOH}$ $K_a = 139 \times 10^{-5}$

Este efecto esta íntimamente relacionado con la electronegatividad de los elementos por ello el alpha-fluor-etanoico es más ácido que el alpha-iodo-etanoico.

Ejemplo:

FCH_2COOH $K_a = 260 \times 10^{-5}$

ClCH_2COOH $K_a = 136 \times 10^{-5}$

BrCH_2COOH $K_a = 125 \times 10^{-5}$

ICH_2COOH $K_a = 67 \times 10^{-5}$

Basicidad:

Este efecto también influye en la alcalinidad: Según Bronsted -Lowry, una base es un receptor de protones. En una solución acuosa de amoniacos, el agua actúa como una dador de protón, es decir como un ácido, este protón lo acepta el amoniaco, actuando en consecuencia como una base, estableciéndose un equilibrio entre amoniaco, agua, Ion amonio e Ion oxidrilo



Base ácido ácido base

$$K_b = \frac{[\text{R NH}_3^+]}{[\text{R NH}_3]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$[\text{NH}_3]$

Decimos que las aminas ($R-NH_2$; R_2-NH ; R_3-N) tienen carácter básico porque en solución acuosa, tanto las primarias como las secundarias, actúan como el amoníaco.



Base ácido ácido base

$$K_b = \frac{[RNH_3^+] \times [OH^-]}{[RNH_2]}$$

[RNH₂]

K_b = constante de ionización básica, a mayor valor de la constante, mas alto es el poder básico.

Amoníaco NH_3 . $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

Metilamina CH_3-NH_2 .. $K_b = 4.5 \times 10^{-5}$ primaria

CH_3

!

Dimetilamina $CH_3-NH-CH_3$. $K_b = 5.4 \times 10^{-5}$ secundaria

CH_3

!

Trimetilamina $CH_3)_3N$: $K_b = 6 \times 10^{-5}$ terciaria

!

CH_3

La presencia del grupo CH_3 , donador de electrones aumenta la densidad electrónica del nitrógeno ($N=3,0$) con lo cual, este queda mas apto para aceptar mas protones en las aminas primarias y mas aún en las secundarias, pero, como el aumento de la basicidad depende, además de la densidad electrónica del hidrógeno, de la solvatación de la amina por el agua, resulta ciertamente que la dimetilamina es mas básica que la metilamina y que la trimetilamina (la cual debería de ser la mas básica de las tres, por efecto inductivo), es la menos básica porque el efecto inductivo es contrareestado por la dificultad de solvatare, al no presentar ningún hidrógeno unido átomo de nitrógeno.

3.- Resonancia

4.- Reglas para escribir estructuras resonantes contribuyentes:

1.- Nunca deben moverse los atomos, solamente se redistribuyen los electrones. Las estructuras resonante son interconvertibles mediante unos o varipos otros despalzamioento de electrones.

2.- todas las estructuras canonicas deben tener el mismo numero de elctrones desapareados.

3.- Todas las forma<s canonicas no contribuyen igualmente al hibrido. Cuanto maypor es la estabilidad, mayor es su contribución al hibrido.

-Cuanto mayor sea el numero de enlaces covalentes mayor sera la contribución. (las estructuras isovalentes contribuyen mas que las heterovalentes).

-Las estructuras polares generalmente contribuyen menos que las neutras.

-Cuanto mas separadas esten las cargas de una estructura polar, mayor sera la estabilidad y mayor ira la contribución de un híbrido.

4.- Las estructuras heterovalentes son importantes cuando acumulan densidad de carga negativa en un atomo electronegativo.

5.- Las estructuras que acumulan carga positivas en elementos electronegativos (N,O,Cl,Br) son contribuyentes cuando conducen a estructuras isovalentes.

6.- Los elementos del segundo periodo de la tabla periodica (C, N, O, F) no pueden expandir su capa de valencia. El numero maximo de electrones en el ultimo nivel sera de 8; para el hidrogeno sera de dos electrones.

7.- A fin de obtener de deslocalización es necesario la existencia de reempes paralelos.

8.- La deslocalización de electrones en un sistema insaturado es maximo cuando el esqueleto sigma es completamente planar.

9.- La energia de resonancia es mayor cuando:

- Las estructuras contribuyentes son equivalentes (Ejemplo: benceno, CO_3^{2-})

-El numero de estructuras contribuyentes de contenido energetico comparable sea grande-

10.- Cuando atomos electronicamente diferentesn estan unidos por dobles o triples enlace, uno de los enlace se desplazara hacia el elemento mas electronegativo, habiendo resonancia.

11.- en un sistema conjugado, con enlace sencillo: un elemento electronegativo (Cl, Br, u O) unido al carbono, el doble enlace se polariza en la dirección mas lejana del atomo con el par de electrones libres y este tiende siempre a formar doble enlace con el carbono al cual esta unido.

12.- En un sistema conjugado, con doble enlace: atomo electronegativo unido al carbono, el doble enlace entre los carbonos se polariza en la dirección mas cercana al atomo electronegativo (O) , ocurriendo al vez lo señalado en el punto 10.