

Problema 13

Indique si las siguientes moléculas pueden actuar como:

- | | |
|------------------------------|--|
| a) Ácido de Lewis | 1) CH_3OCH_3 |
| b) Base de Lewis | 2) CH_3COCH_3 |
| c) Ácido y Base de Lewis | 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ |
| d) Ni ácido ni base de Lewis | 4) BH_3 |
| | 5) CH_3COOH |

Justifique claramente su respuesta.

Para comenzar, es conveniente repasar algunas definiciones. Según la definición de Lewis:

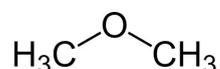
- Ácido: Especie química que contiene un orbital vacío y es capaz de aceptar un par de electrones.
- Base: Especie que posee un par de electrones disponible para formar un enlace.

Es decir, los Ácidos de Lewis son especies que aceptan forman un enlace aceptando un par de electrones, y las bases de Lewis son especies que forman enlaces aportando el par electrónico que poseen.

Adicionalmente, podemos recordar la definición de Brønsted-Lowry, la cual define al Ácido como una especie capaz de ceder un protón, y una base como una especie capaz de aceptarlo.

Otra cuestión a tener en cuenta es la polarización de enlaces. Los enlaces covalentes pueden ser covalentes simples o polares. Esto depende de la diferencia de electronegatividad, y la cantidad de enlaces. Los enlaces C-H suelen ser simples, debido a la baja diferencia de electronegatividad entre el Carbono y el Hidrógeno. Por otra parte, los enlaces C-O suelen estar altamente polarizados. El par electrónico compartido está más cerca del oxígeno, generando una densidad de carga negativa en este, y una densidad de carga positiva en el carbono (un efecto similar al observado en la molécula de agua). Este efecto puede aumentar o disminuir según otros sustituyentes, y la cantidad de enlaces. Por ejemplo, en un éter, el oxígeno está unido a dos carbonos, y toma densidad de carga de ambos. Por lo tanto, ambos enlaces se encuentran polarizados, pero menos de lo que estarían en el caso de que hubiera un solo enlace, como ocurre en un carbonilo (cetonas, aldehídos), donde el oxígeno está enlazado solo a un carbono, y por lo tanto el enlace está fuertemente polarizado. A partir de esto, aumenta o disminuye la disponibilidad de los pares electrónicos del oxígeno. Si este posee varios enlaces polarizados, aumenta su densidad electrónica, y por lo tanto, los electrones libres no se encuentran tan atraídos y su basicidad aumenta. Por otra parte, cuando el oxígeno no puede tomar densidad electrónica de otros átomos, atrae con mayor fuerza sus pares electrónicos, disminuyendo su basicidad

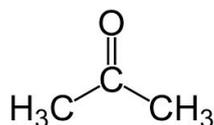
13.1) CH₃OCH₃ - Éter dimetílico.



Según la definición de B-L, los éteres son Neutros, no presentan características ácido/base.

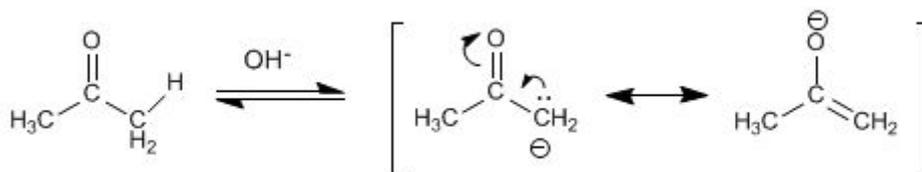
A partir de la definición de Lewis, podemos clasificar a los Éteres como Bases. Esto se debe a los pares electrónicos libres del oxígeno, los cuales se encuentran disponibles para formar un enlace. Como regla general, se puede considerar los éteres como bases de Lewis. Debido a que el oxígeno está unido a dos cadenas, este puede polarizar dos enlaces con átomos de carbono, por ser el oxígeno más electronegativo. En consecuencia, los pares electrónicos libres quedan menos retenidos por el oxígeno, y más disponibles para actuar como base.

13.2) CH₃COCH₃ - Propanona (Acetona)



Las cetonas pueden clasificarse como Bases de Lewis, debido a los pares electrónicos libres del oxígeno.

Siguiendo la definición de B-L, la acetona presenta características Ácidas. El grupo carbonilo presente en la molécula (carbono unido al oxígeno por un doble enlace) está altamente polarizado, generando una densidad de carga negativa hacia el oxígeno, y una densidad de carga positiva hacia el carbono. Este último, a su vez, intenta compensar ese efecto, sustrayendo densidad de carga a sus carbonos vecinos (carbonos 1 y 3), y estos a su vez polarizan el enlace con el hidrógeno. En este último caso, el enlace carbono-hidrógeno queda suficientemente polarizado para que, en presencia de una base fuerte (como por ejemplo NaOH), pueda perder el protón. El anión formado se estabiliza por resonancia (fundamental para la característica ácida de la acetona).



Se puede decir que los hidrógenos alfa a un carbonilo presentan características ácidas. Sin embargo, esta acidez es muy débil, y se requiere la presencia de bases fuertes para quitar el protón.

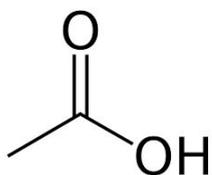
13.3) CH₃CH₂NHCH₃ - Etil - Metil - Amina

Las aminas poseen un par de electrones disponibles, el cual le da características Básicas. Estas pueden considerarse bases tanto de Lewis como de B-L.

13.4) BH₃ - Borano

El Borano es un Ácido de Lewis. Poseen un orbital P libre que puede aceptar un par de electrones. Es importante mencionar que el Borano en realidad se encuentra en equilibrio con el Diborano (B₂H₆), y para dar reacciones como Ácido de Lewis se desplaza el equilibrio hacia del Borano.

13.5) CH₃COOH - Ácido etanóico.



El ácido etanóico no es ni ácido ni base de Lewis. Aunque posee 2 oxígenos con pares electrónicos disponibles, y podría llevarnos a clasificarlo como Base, la especie que se formaría generaría una carga positiva en el oxígeno, la cual no podría estabilizarse, impidiendo así la adición.

Como su nombre lo indica, los ácidos carboxílicos presentan características ácidas según la definición de B-L. El enlace O-H está altamente polarizado, y en presencia de bases débiles el oxígeno "cede" el protón, generando una carga negativa en el oxígeno, la cual es bastante estable. En primer lugar, esta carga se estabiliza por resonancia con el doble enlace del carbonilo, generando dos especies resonantes indistinguibles, lo que maximiza la estabilidad. Además, esta carga negativa se encuentra sobre un átomo muy electronegativo (oxígeno), lo que aumenta la estabilidad del anión.