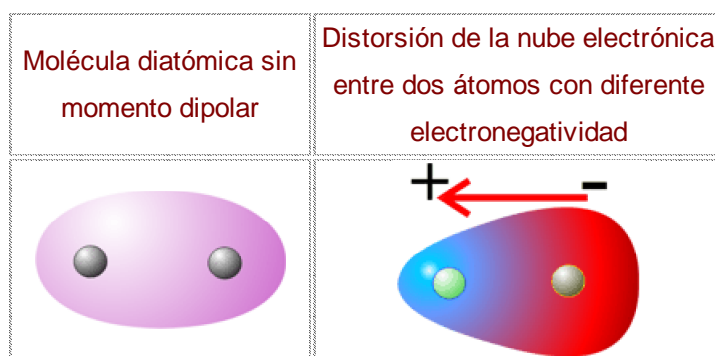


Momento Dipolar

Muchas moléculas eléctricamente neutras, esto es, sin carga neta, poseen una distribución de cargas no homogénea. Esto se debe a que los átomos que las forman tienen diferente **electronegatividad**, de tal forma que cuando se crea un enlace covalente, los dos electrones del enlace son atraídos con distinta fuerza por los átomos que los comparten. En resumen, el orbital molecular pierde su simetría, y la probabilidad de encontrar los electrones se hace mayor en las proximidades del átomo más electronegativo. Se sigue conservando la neutralidad eléctrica global, pero sobre el átomo más electronegativo hay un predominio de carga negativa mientras que sobre el átomo menos electronegativo hay un predominio de carga positiva: se ha formado un **dipolo**. La magnitud de ese dipolo viene definida por lo que se conoce como momento dipolar, y es el producto de la **carga fraccional** presente sobre cada átomo por la **distancia** que las separa. La unidad de momento dipolar es el debye; $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ Culombio} \times \text{m}$.



Electronegatividad:

Es una magnitud empírica que se define como la tendencia relativa de un elemento a atraer hacia él mismo los dos electrones de un enlace covalente en el que participa.

Está relacionada directamente con la **energía de ionización** del elemento, que a su vez depende directamente de la carga del núcleo, e inversamente de la distancia del electrón al núcleo y del apantallamiento producido por los restantes electrones.

Pauling desarrolló una escala de electronegatividades arbitrarias, en la que el Flúor (elemento con la

mayor energía de ionización exceptuando los gases nobles, y por consiguiente de mayor electronegatividad) recibe un valor de 4,0 y el Cesio (el de menor electronegatividad) recibe un valor de 0,7.

Posteriormente **Mulliken** definió la electronegatividad de un elemento como la media entre su **energía de ionización** y su **afinidad electrónica**.

La **energía de ionización** se define como la energía requerida para eliminar un electrón del átomo neutro, produciendo el ión +1.

La **afinidad electrónica** se define como la energía necesaria para eliminar un electrón del ión -1 del elemento en cuestión.

Sin embargo, aunque la definición de Mulliken permite desarrollar una escala de electronegatividades con valores no arbitrarios, en la práctica no se usa casi nunca, y usualmente se emplea la escala de Pauling.

Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los dos átomos enlazados mayor carácter iónico tendrá en enlace en cuestión.

El orden relativo de electronegatividad de varios elementos es el siguiente (en rojo se muestran los presentes en las biomoléculas):

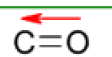
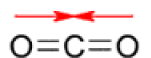
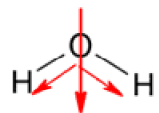
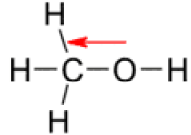
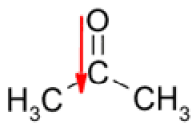
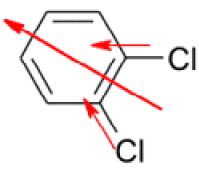
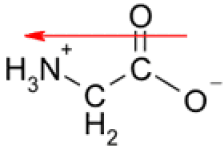
F (4,0) > O (3,5) > N, Cl (3,0) > C, S, (2,5) ~ H (2,2), P (2,1)

El número entre paréntesis corresponde a la cuantificación de la electronegatividad según Pauling.

La separación de cargas en un enlace covalente es tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos que lo forman. Esto quiere decir que un enlace entre dos átomos de **C**, o entre un **C** y un **H** tiene una distribución prácticamente homogénea de los electrones, esto es, de la carga, mientras que un enlace **C-O** tiene la nube electrónica más desplazada hacia el oxígeno, al ser este elemento más electronegativo que el carbono. Así, en un enlace sencillo **C-O** el oxígeno tiene aproximadamente un 0,2 de carga negativa (y el **C** un 0,2 de carga positiva), mientras que en un enlace **H-O** la carga sobre cada átomo es del orden de 0,4; evidentemente, también en este caso el exceso de carga negativa corresponde al átomo de oxígeno. Se estima que una diferencia de electronegatividades del orden de 2 unidades supone una carga fraccional de 0,5 o, lo que es lo mismo, que el enlace tiene un 50% de carácter iónico.

Puede ocurrir que una molécula no tenga momento dipolar neto, aunque sus enlaces individualmente considerados sí lo posean; tal es el caso del CO_2 , en el que cada doble enlace $\text{C}=\text{O}$ está polarizado, pero la molécula, al ser totalmente lineal, no lo está: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Por último, para moléculas con varios grupos cargados (aunque globalmente sean eléctricamente neutras) el momento dipolar es mucho mayor, como cabría esperar, que el de moléculas neutras sin carga.

Tabla 1: momentos dipolares de algunas moléculas simples.

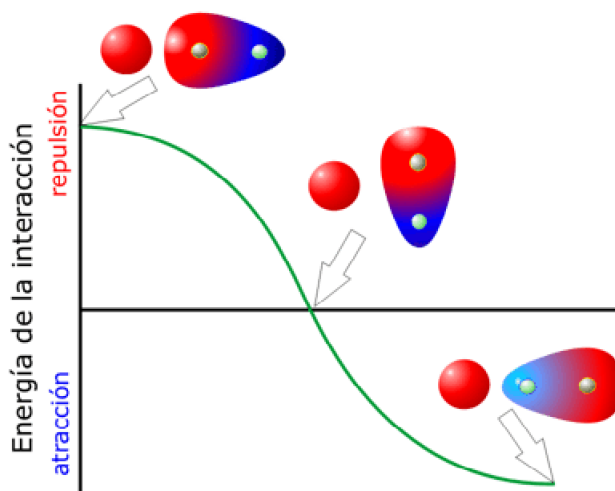
Molécula	Estructura	Momento dipolar (D)
Monóxido de carbono		0,12
Dióxido de carbono		0
Agua		1,83
Metanol		1,66
Acetona		2,72
orto-diclorobenceno		2,59
Glicocola (pH 7,0)		16,7

Note el elevado momento dipolar de la acetona. Se debe a que el enlace π entre el carbono carbonílico y el oxígeno se encuentra mucho más polarizado que los enlaces σ formados entre el oxígeno y el carbono o el hidrógeno.

Estos dipolos, aunque globalmente neutros, pueden interaccionar exactamente igual que las moléculas con carga neta, aunque la energía de esa interacción será comparativamente menor dado que la carga presente también lo es.

Interacciones entre Dipolos

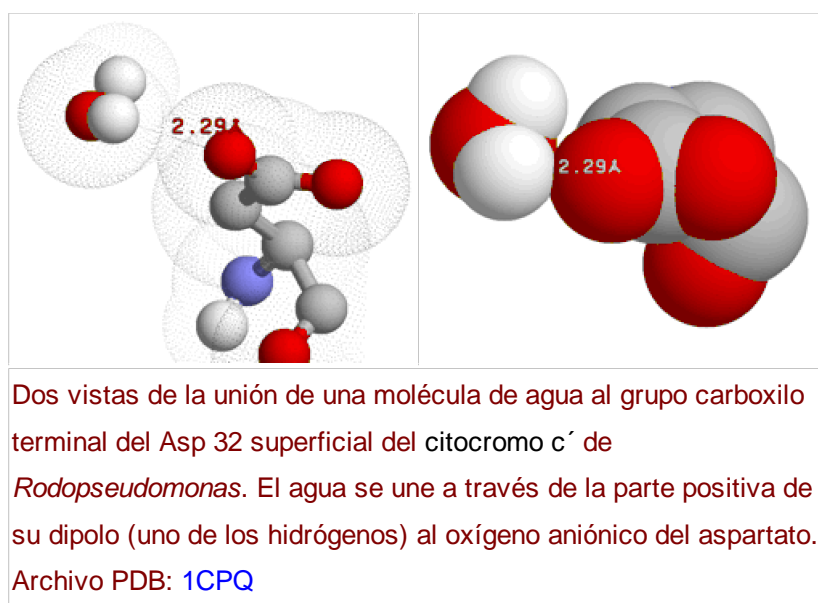
Una molécula con momento dipolar puede interactuar con un ión, o bien con otra molécula dipolar. En ambos casos hay una diferencia muy importante con las interacciones iónicas: ahora la orientación de los grupos que interactúan es muy importante, hasta tal punto que, en función de la orientación relativa, puede haber atracción o repulsión entre los grupos interactuantes.



La dependencia de la energía de la interacción respecto a la distancia es compleja. En el caso de que la orientación del dipolo o dipolos sea constante, es decir, que los dipolos estén fijos (por ejemplo, si forman parte de la estructura de una macromolécula), la energía varía respecto a la distancia en función de $1/r^2$ para una interacción ión-dipolo, y en función de $1/r^3$ para una interacción dipolo-dipolo. Si, por el contrario, los dipolos pueden moverse libremente, y teniendo en cuenta que las moléculas a temperatura ambiente se mueven constantemente, los efectos estadísticos del movimiento hacen que estas interacciones sean importantes a distancias más cortas, de tal forma que, en el caso de ión-dipolo dependen de $1/r^4$ y en el caso de interacciones dipolo-dipolo de $1/r^6$, es decir, que son importantes sólo cuando están prácticamente en contacto. Por otra parte, el efecto del apantallamiento del campo eléctrico que se discutió anteriormente es también aplicable a esta situación, por lo que en general este tipo de interacciones son significativas sólo a muy cortas distancias o en medios apolares.

Dentro de este campo destacan por su importancia las interacciones de iones y grupos cargados con moléculas de agua, que originan la denominada "atmósfera de

solvatación".



Fuerzas de Dispersión

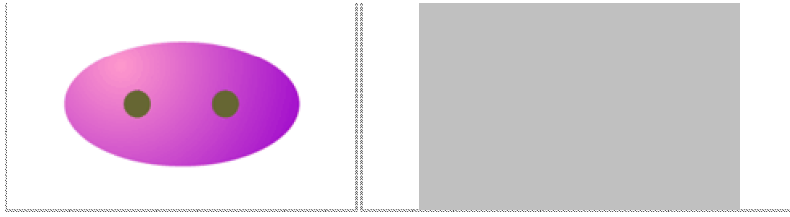
1 Fuerzas de dispersión de London

Hasta ahora hemos considerado interacciones en las que existe, o bien carga neta o bien cargas parciales debida a la diferente electronegatividad de los átomos que están enlazados. Podría parecer que las moléculas que carecen de enlaces polares serían incapaces de interactuar entre sí o con moléculas cargadas. Sin embargo, esto no es cierto. Para entenderlo hay que recordar la naturaleza mecanocuántica de los orbitales atómicos y moleculares. Realmente un orbital es un volumen alrededor del átomo que encierra una determinada probabilidad de encontrar a los electrones. En promedio, la distribución de carga electrónica coincide con el orbital de que se trate, pero en un momento determinado los electrones se pueden encontrar en cualquier lugar del espacio definido por el orbital. En resumen, a tiempos suficientemente cortos, se puede considerar que la nube electrónica fluctúa alrededor de un valor promedio:

En promedio, la distribución de cargas es simétrica y no hay momento dipolar

A tiempos cortos la nube electrónica fluctúa, creando momentos dipolares instantáneos

Fuerzas de Van der Waals



En principio, el campo eléctrico producido por un ión o por un dipolo próximos puede distorsionar la nube electrónica de una molécula sin momento dipolar, induciendo la formación de un dipolo que se asocia a la partícula inductora. Son las interacciones **ión-dipolo inducido** y **dipolo-dipolo inducido**. Este tipo de interacciones decaen rápidamente con la distancia (la energía es proporcional a $1/r^6$).



Más interesante es el hecho de que dos moléculas que carezcan completamente de carga o de momento dipolar, por ejemplo dos hidrocarburos alifáticos, pueden unirse entre sí con una intensidad significativa.

	<p>Si dos partículas (átomos o moléculas) están suficientemente cercanas, las fluctuaciones de las nubes electrónicas se pueden influir mutuamente, oscilando en sincronía y creándose una atracción entre las partículas.</p>
--	--

Este tipo de atracción es **universal** y siempre es una fuerza de **atracción**. De hecho, es la fuerza responsable de que se pueda obtener helio, hidrógeno o nitrógeno líquidos o, en su caso sólidos: las moléculas diatómicas (en el caso de los gases nobles, las moléculas son monoatómicas) de estos gases, sin momento dipolar neto,

se asocian entre sí a temperaturas suficientemente bajas debido a la aparición de estas fuerzas de dispersión. Pero no es necesario ir a temperaturas criogénicas: los hidrocarburos alifáticos de más de 4 carbonos son líquidos o sólidos (parafinas) a temperatura ambiente debido a que sus moléculas se asocian por este tipo de enlaces.

Fuerzas de Dispersión II

Importancia cuantitativa de las fuerzas de dispersión

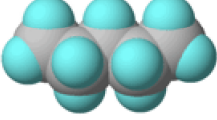
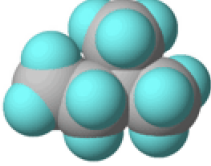
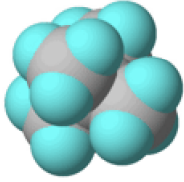
La energía de estos enlaces, considerados individualmente, es muy débil; del orden 1,5 kJ/mol, aproximadamente el 0,5% de la energía media de un enlace covalente como mucho. De hecho, es inferior a la energía térmica media de las moléculas a temperatura ambiente, que es del orden de 2 kJ/mol. Dicho de otra forma, un único enlace de este tipo **no** puede mantener unidas a dos moléculas. Además, sólo son importante a distancias muy cortas: la energía del enlace depende inversamente de la sexta potencia de la distancia interatómica. Sin embargo, si el número de estos enlaces que se establecen entre dos moléculas es suficientemente elevado pueden llegar a tener una importancia significativa como ocurre en el caso de los hidrocarburos saturados. La única fuerza intermolecular que pueden experimentar son estas fuerzas de dispersión, pero a partir de un número pequeño de átomos de carbono son suficientemente intensas como para que estos compuestos sean líquidos a temperatura ambiente (lo que, entre otras cosas, favorece su empleo como combustibles). La energía total de la unión intermolecular depende del número total de enlaces, por lo que cuanto más grandes sean las moléculas, más enlaces de este tipo pueden formar, y se unen más fuertemente.

Temperaturas de ebullición en °C de hidrocarburos lineales						
Metano	Etano	Propano	Butano	Pentano	Hexano	Decano
-164	-88,6	-42,1	-0,5	36,1	68,7	164

A partir del butano la energía total de estas interacciones ya es suficiente para poder mantener a las moléculas de hidrocarburo en estado líquido a temperatura ambiente.

No solo es importante el número total de átomos; la forma de la molécula, que permite que se formen más o menos enlaces intermoleculares, también lo es. Así,

dado que las moléculas lineales pueden empaquetarse más estrechamente que las ramificadas, sus temperaturas de ebullición son también mayores, como puede comprobarse viendo los tres hidrocarburos isómeros de cinco carbonos:

Temperaturas de ebullición en °C de hidrocarburos alifáticos de 5 carbonos		
		
pentano	isopentano	tetrametilmetano
36,1	27,8	9,5

Estas fuerzas de dispersión pueden ser muy importantes donde se encuentren átomos estrechamente empaquetados, como es el interior de las bicapas lipídicas o el interior de las proteínas.

ATENCIÓN

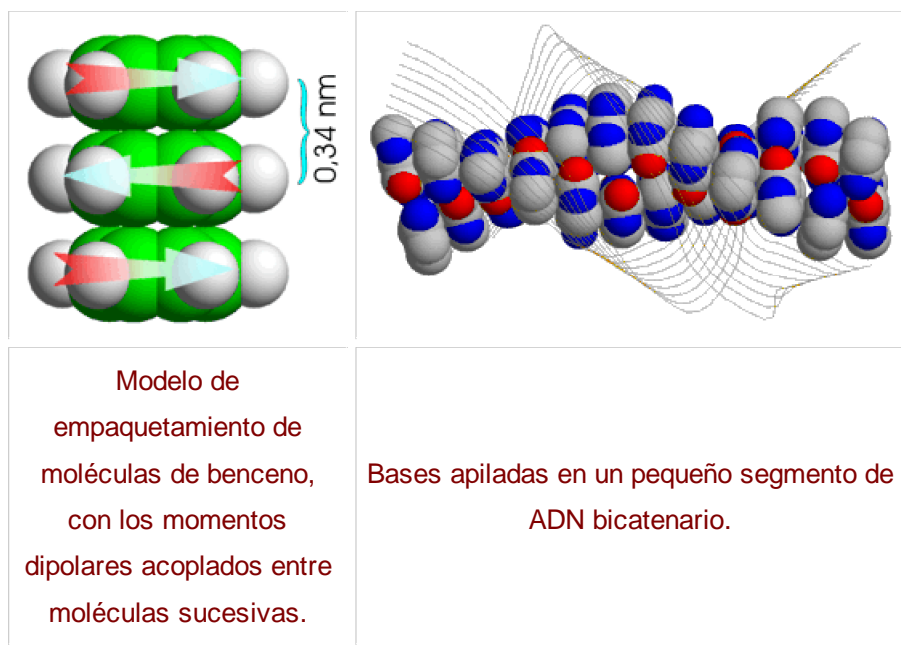
Las fuerzas de dispersión **no** se deben confundir con las interacciones **hidrofóbicas**, que dependen básicamente de las propiedades del agua. Las fuerzas de dispersión son universales, y se producen entre cualquier par de átomos o moléculas, independientemente de que sean polares o no e independientemente del entorno donde se encuentren las moléculas. Las interacciones hidrofóbicas se llevan a cabo **exclusivamente** en medio acuoso.

Otro factor importante en este tipo de interacciones atractivas entre moléculas es la polarizabilidad de la nube electrónica, esto es, la facilidad para distorsionar dicha nube. Está relacionada con el tamaño del orbital y con el número de electrones que puedan desplazarse. Estas fuerzas de dispersión son importantes en los sistemas aromáticos, porque la polarizabilidad de las moléculas aromáticas es grande, debido a que los electrones se pueden desplazar en el conjunto de los orbitales π deslocalizados. Además, dado que los anillos aromáticos son planos, se pueden empaquetar muy bien con los que las fuerzas que se crean entre ellos son relativamente elevadas. Esto se puede comprobar comparando las temperaturas de ebullición de moléculas alifáticas y aromáticas de igual número de átomos de carbono:

Temperatura de ebullición en °C de hidrocarburos aromáticos y alifáticos			
C6		C10	
benceno	hexano	naftaleno	decano
80,1	68,9	218	164

Las moléculas aromáticas tienen una temperatura de ebullición notablemente superior, a pesar de que su peso molecular es inferior al de los hidrocarburos alifáticos de igual número de carbonos.

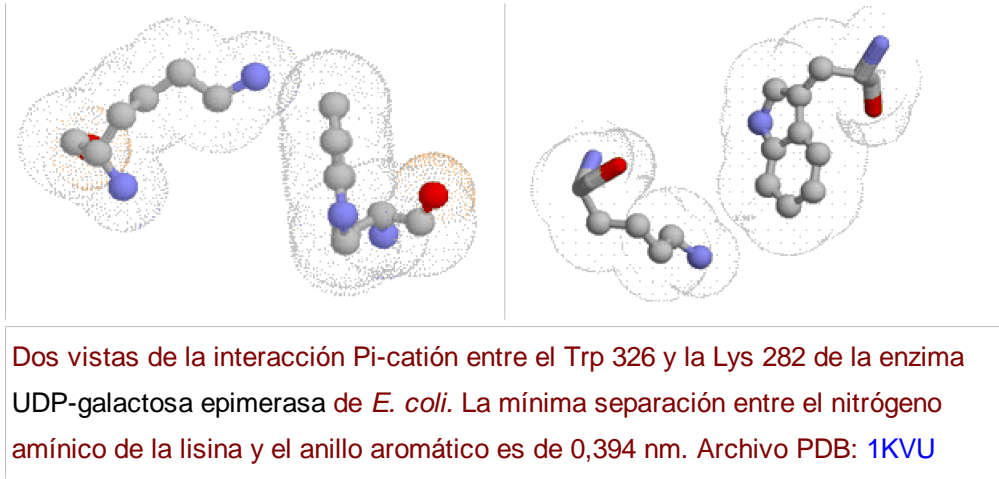
Un ejemplo notable de la importancia de este enlace es el estrecho empaquetamiento de las bases en la doble hélice de los ácidos nucleicos.



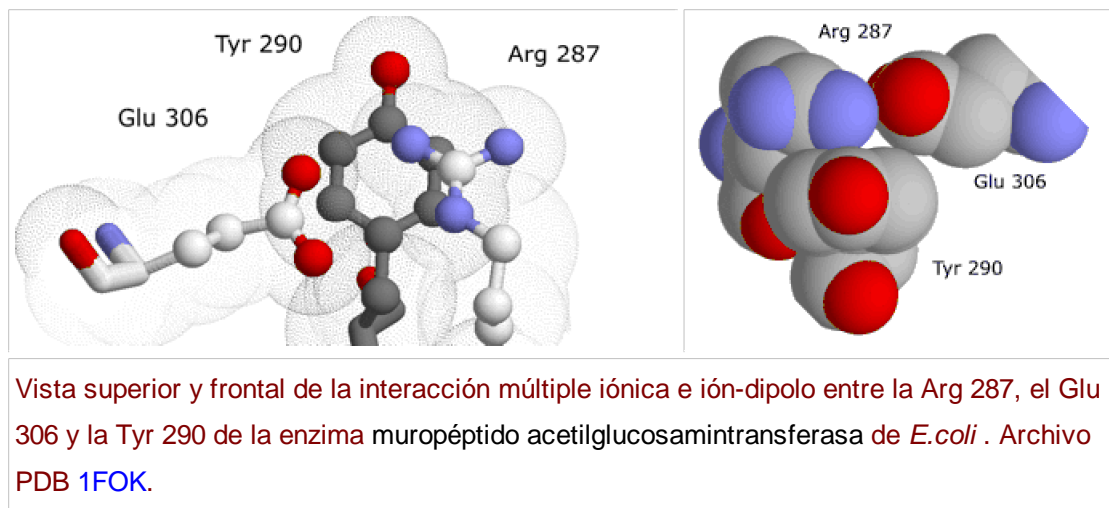
2 Interacciones ión-dipolo inducido

La elevada polarizabilidad de los anillos aromáticos hace que se puedan producir interacciones significativas, específicamente entre grupos catiónicos de Lys o Arg y anillos aromáticos de Phe, Trp o Tyr. Son las interacciones Pi-catión, que pueden ser cuantitativamente importantes en el interior de las moléculas de proteína:

Fuerzas de Van der Waals



Es importante tener en cuenta que un ión, o un dipolo, puede establecer interacciones con varios iones o dipolos próximos, formando asociaciones de más de dos moléculas o grupos:



Resumen de las interacciones electrostáticas

El **conjunto** de fuerzas que se establecen entre moléculas o átomos, y que no se pueden considerar como enlaces covalentes o enlaces puramente iónicos se conoce colectivamente como "fuerzas de Van der Waals". Pueden ser tanto atractivas como repulsivas. Un resumen de las diferentes fuerzas de carácter electrostático que

actúan sobre moléculas o iones se presenta a continuación:

<i>Interacción</i>	<i>Naturaleza</i>	<i>Carácter</i>	<i>Dependencia de la orientación</i>	<i>Dependencia de la distancia</i>
Iónica	Entre iones o grupos cargados	Atracción Repulsión (1)	No	$1/r$
Ión -Dipolo		Atracción Repulsión (2)	Si	$1/r^2 - 1/r^4$
Dipolo-Dipolo		Atracción Repulsión (2)	Si	$1/r^3 - 1/r^6$
Ión-Dipolo inducido		Atracción	No	$1/r^6$
Fuerzas de dispersión de London	Dipolo-Dipolo inducido	Atracción	No	$1/r^6$
	Dipolo instantáneo-Dipolo inducido	Atracción	No	$1/r^6$
Repulsión de van der Waals		Repulsión	NO	$1/r^{12}$

Fuerzas de van der Waals

(1): su naturaleza depende de la carga

(2): su naturaleza depende de la orientación del dipolo. El valor exacto de la dependencia con la distancia depende de si el o los dipolos presentan o no libertad de movimiento

En resumen, se trata de interacciones que realmente tienen importancia cuantitativa exclusivamente a distancias cortas o muy cortas. Este fenómeno es extremadamente importante, porque supone que la energía de la interacción entre dos moléculas depende muy estrechamente de lo complementarias que sean sus formas y de la adecuada orientación relativa de los grupos polarizables.

