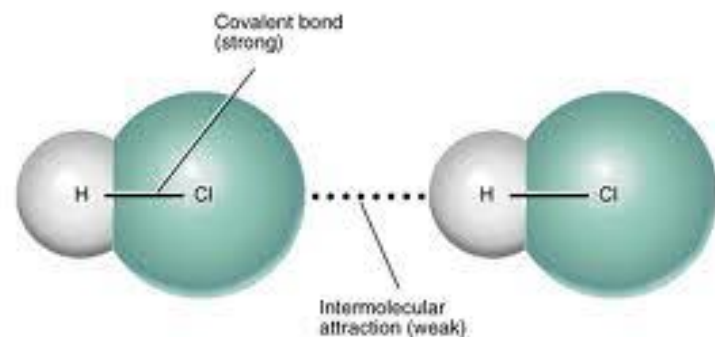


Tema 8: Enlace IV – Interacciones intermoleculares

- 8.1 Introducción
- 8.2 Tipos de interacciones intermoleculares
- 8.3 Comparativa enlaces químicos vs fuerzas intermoleculares
- 8.4 Interacción ión-dipolo: solvatación
- 8.5 Van der Waals: Interacción dipolo-dipolo
- 8.6 Van der Waals: Interacción dipolo-dipolo inducido
- 8.7 Van der Waals: dipolos instantáneos e inducidos (dispersión)
- 8.8 Efecto del momento dipolar en los puntos de ebullición
- 8.9 Efecto de la masa molecular en los puntos de ebullición
- 8.10 Enlace de hidrógeno
 - 8.10.1 Efecto del enlace de hidrógeno sobre los puntos de ebullición
 - 8.10.2 Solubilidad
 - 8.10.3 Enlace de hidrógeno intramolecular
 - 8.10.4 Enlace de hidrógeno combinado con enlace salino
- 8.11 Energía de las interacciones intermoleculares
 - 8.11.1 Potencial de Lennard-Jones
 - 8.11.2 Otras interacciones
- 8.12 Sólidos moleculares
 - 8.12.1 Quiralidad



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Introducción

Cmglee - Own work

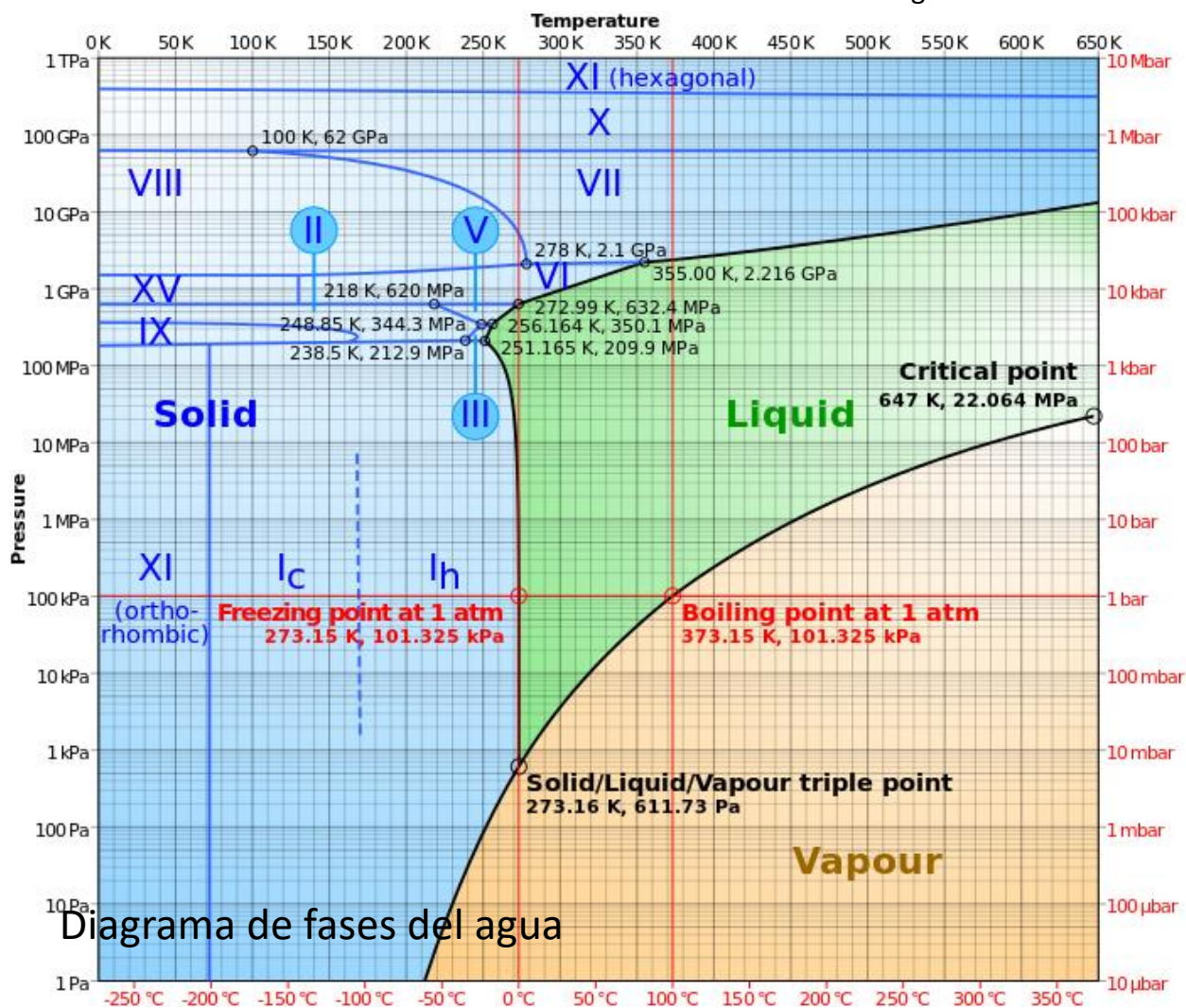


Diagrama de fases del agua

El estado de agregación de una sustancia depende del tipo de interacciones intermoleculares que se establezcan y de cómo prevalezcan en función de las condiciones del medio.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Introducción

¿Cómo explicar la variación en los puntos de ebullición y fusión de diferentes sustancias y su comportamiento general frente a los cambios de temperatura?

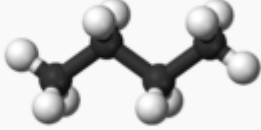
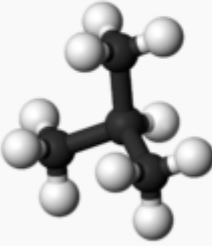
Dos factores principales:

A) Las fuerzas intermoleculares

B) La masa molecular

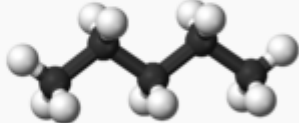
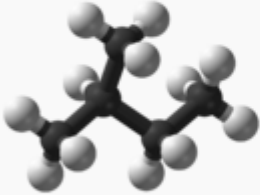
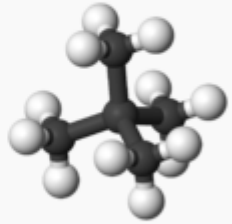
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Introducción

Comparison of butane isomer boiling points		
Common name	<i>n</i> -butane	isobutane
IUPAC name	butane	2-methylpropane
Molecular form		
Boiling Point (°C)	-0.5	-11.7

→ Misma masa molecular

Fuente: http://en.wikipedia.org/wiki/Boiling_point

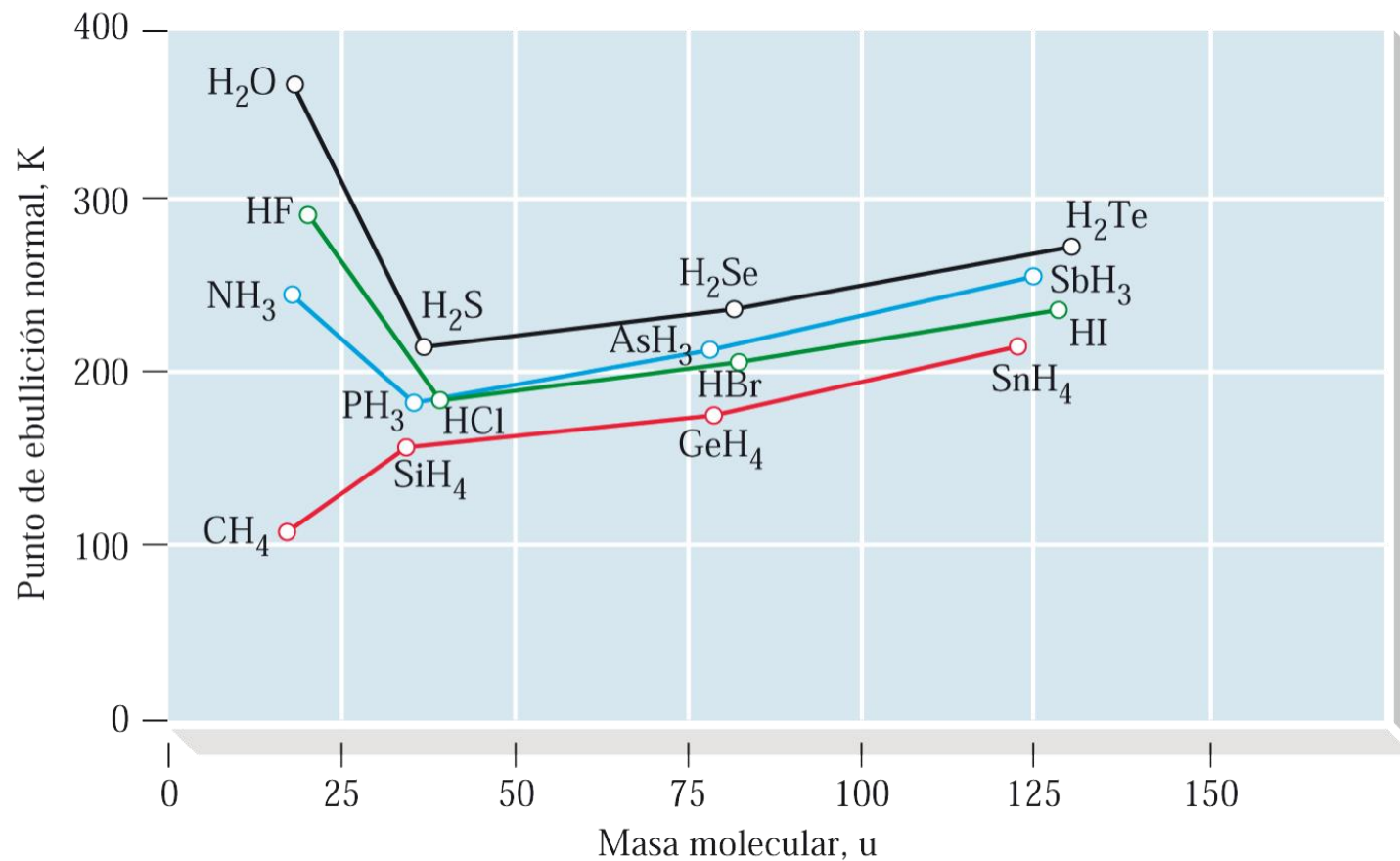
Comparison of pentane isomer boiling points			
Common name	<i>n</i> -pentane	isopentane	neopentane
IUPAC name	pentane	2-methylbutane	2,2-dimethylpropane
Molecular form			
Boiling Point (°C)	36.0	27.7	9.5

→ Misma masa molecular

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Introducción

Variación de los puntos de ebullición de los hidruros de los Grupos 14, 15, 16 y 17



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Introducción

Interacciones débiles (intermoleculares no covalentes)

Las fuerzas que mantienen unidas las moléculas se denominan, de forma general, **fuerzas o interacciones intermoleculares o débiles o no covalentes**. La energía puesta en juego aquí es mucho menor que para los enlaces vistos anteriormente y tienen un marcado componente electrostático, aunque este tipo de interacciones juega un papel relevante en las propiedades físicas de las sustancias. Son particularmente importantes en términos de cómo interaccionan las moléculas biológicamente.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Introducción

Interacciones débiles (intermoleculares no covalentes)

Las **interacciones intermoleculares** son las responsables de una gran variedad de propiedades físicas como:

- 1) El estado de agregación
- 2) La solubilidad
- 3) Los puntos de fusión y ebullición
- 4) La tensión superficial
- 5) La viscosidad
- 6) ...

Lo normal es que, en un mismo sistema, estén presentes más de un tipo de estas interacciones actuando de forma simultánea. Es la suma de todas ellas las que le confieren una energía inusualmente elevada. Por supuesto, la manifestación de estas propiedades es muy dependiente de la temperatura.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Tipos de interacciones intermoleculares

Aunque hay diferentes clasificaciones, podemos diferenciar 5 categorías principales.

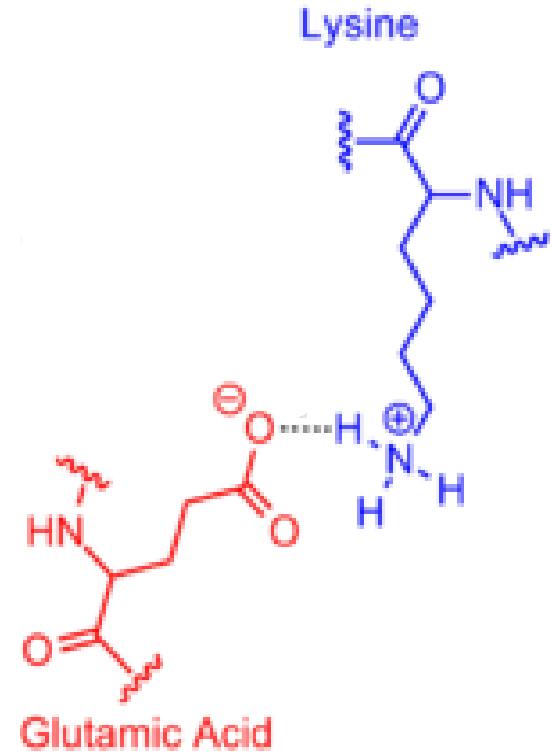
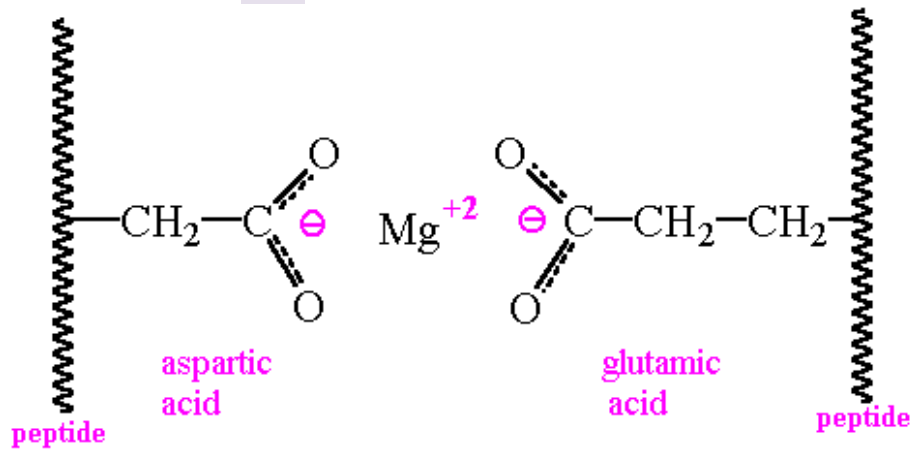
- 1) Interacción ión-ión (enlace salino) (aquí los iones son moléculas)
- 2) Ión-dipolo
- 3) Ión-dipolo inducido
- 4) Fuerzas de Van der Waals
 - a) Dipolo-dipolo
 - b) Dipolo-dipolo inducido
 - c) Dipolo instantáneo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido (dispersión)
- 5) Enlace de hidrógeno

Nota.- Cuando se habla solo de 'dipolo' se entiende un dipolo permanente, es decir, una molécula o especie molecular polar.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Tipos de interacciones intermoleculares

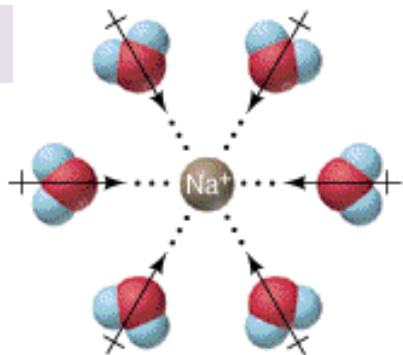
1 Enlace salino



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

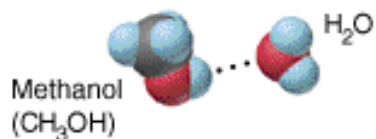
Tipos de interacciones intermoleculares

2



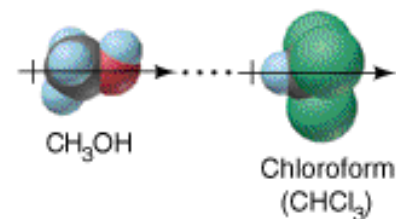
Ion-dipole

5



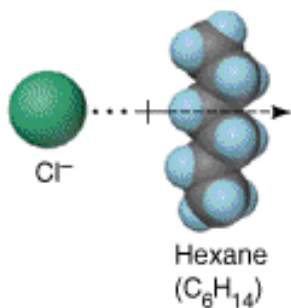
H bond

4a



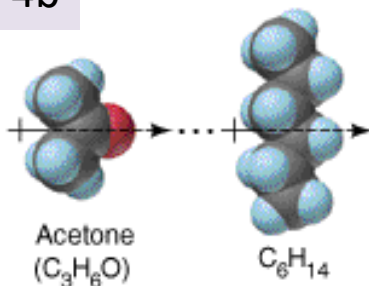
Dipole-dipole

3



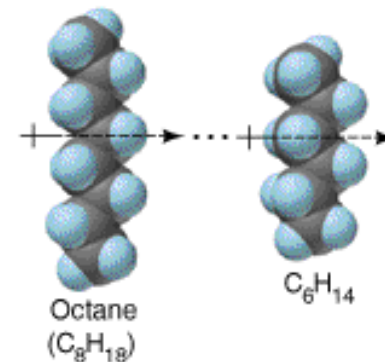
Ion-induced dipole

4b



Dipole-induced dipole

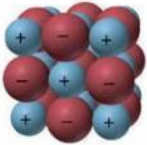


4c



Dispersion








Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Comparativa enlaces vs. interacciones intermoleculares

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
Bonding				
Ionic		Cation–anion	400–4000	NaCl
Covalent		Nuclei–shared e ⁻ pair	150–1100	H–H
Metallic		Cations–delocalized electrons	75–1000	Fe

http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_g.html

Nonbonding (Intermolecular)

Ion-dipole		Ion charge–dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O}-\text{H}$
Salt bridge		Polar bond to H–dipole charge (high EN of N, O, F)	20–200	$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \cdots \text{t}\ddot{\text{O}}-\text{H}$
H bond		Dipole charges	10–40	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{Cl}$
Dipole-dipole		Ion charge–polarizable e ⁻ cloud	5–25	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Ion-induced dipole		Dipole charge–polarizable e ⁻ cloud	3–15	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
Dipole-induced dipole		Polarizable e ⁻ clouds	2–10	$\text{F}-\text{F} \cdots \text{F}-\text{F}$
Dispersion (London)			0.05–40	

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Comparativa enlaces vs. interacciones intermoleculares

Enlaces químicos

1. No son muy dependientes de la temperatura.
2. Son bastante más fuertes que las fuerzas intermoleculares.
3. La distancia de unión es muy pequeña, a nivel de Å.
4. Las uniones están fuertemente direccionadas.
5. Hay una estequiometría dependiente de los electrones que se comparten.
6. Los enlaces se rompen y se forman mediante reacciones químicas.
7. No se modifican a nivel microscópico a menos que se rompan.

Fuerzas intermoleculares

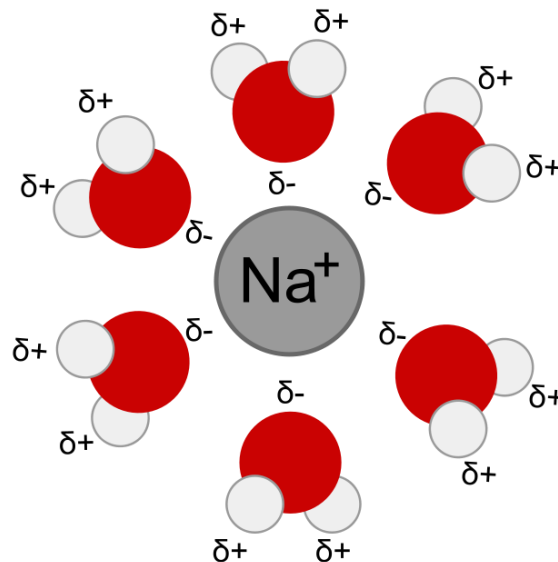
1. Son muy dependientes de la temperatura (kT): un aumento de temperatura produce un decremento en las interacciones intermoleculares exhibidas.
2. Son mas débiles que los enlaces químicos, del orden de 100 veces menor.
3. La distancia de unión es a nivel de varios Å.
4. Las uniones no están tan direccionadas
5. No presentan una estequiometría definida.
6. Se rompen y se forman mediante cambios físicos.
7. Cambian constantemente a nivel microscópico.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

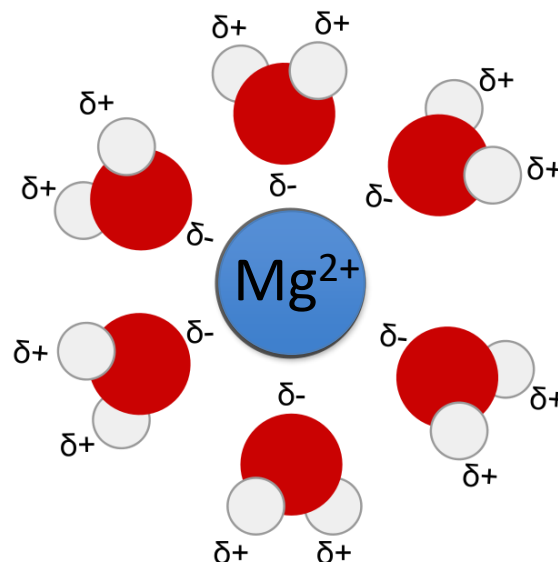
Interacción ión-dipolo: solvatación

La densidad de carga en los cationes suele ser mucho mayor que en los aniones, al ser estos más grandes. En consecuencia, con una carga de igual magnitud, un catión experimenta una interacción mayor con un dipolo que un anión.

La hidratación que sufren los iones en disolución es un ejemplo de interacción ion-dipolo. El calor de hidratación es el resultado de la interacción favorable entre los cationes y aniones de un compuesto iónico con el agua, que tiene un gran momento dipolar (1.87 D). Por ejemplo, en el caso del Na^+ y del Mg^{2+} , como el Mg^{2+} tiene mayor carga y un tamaño más pequeño, su interacción con las moléculas de agua será mayor (-405 kJ/mol y -1926 kJ/mol respectivamente).



Taxman - <http://bio.winona.edu/berg/ILLUST/Na+H2O.gif>



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

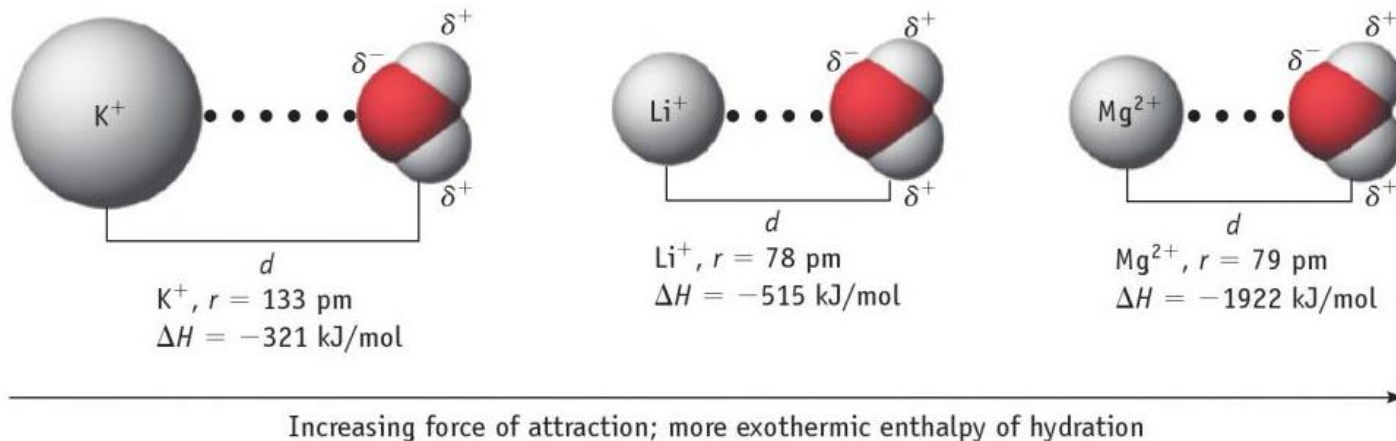
Interacción ión-dipolo: solvatación

Las entalpías de hidratación dependen directamente de la densidad de carga de los iones. Aquí pueden verse algunos ejemplos (energías en kJ/mol).

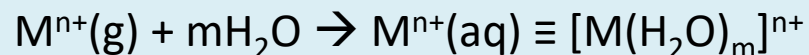
Ion	ΔH_{hyd}	Ion	ΔH_{hyd}	Ion	ΔH_{hyd}
H ⁺	-1130	Al ³⁺	-4665	Fe ³⁺	-4430
--					
Li ⁺	-520	Be ²⁺	-2494	F ⁻	-505
Na ⁺	-406	Mg ²⁺	-1921	Cl ⁻	-363
K ⁺	-322	Ca ²⁺	-1577	Br ⁻	-336
Rb ⁺	-297	Sr ²⁺	-1443	I ⁻	-295
Cs ⁺	-276	Ba ²⁺	-1305	ClO ₄ ⁻	-238
--					
Cr ²⁺	-1904	Mn ²⁺	-1841	Fe ²⁺	-1946
Co ²⁺	-1996	Ni ²⁺	-2105	Cu ²⁺	-2100
Zn ²⁺	-2046	Cd ²⁺	-1807	Hg ²⁺	-1824

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Interacción ión-dipolo: solvatación



Las entalpías de hidratación están referidas al proceso



Para un mol de iones

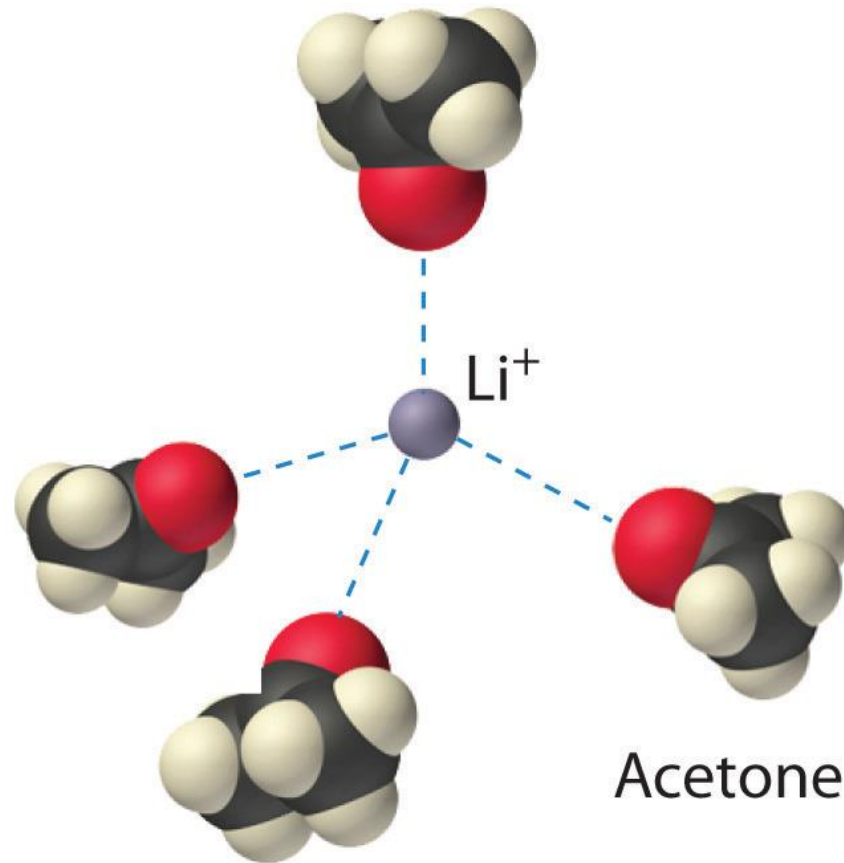
La entalpía de hidratación del protón, por ejemplo, es -1130 kJ/mol . Un valor muy alto dado que su pequeño tamaño da lugar a una elevada densidad de carga positiva

Las entalpías de disolución, en cambio, tienen en cuenta la energía reticular:

$$\Delta H_{\text{sol}} = U_{\text{d}} + \Delta H_{\text{hyd}}$$

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Interacción ión-dipolo: solvatación

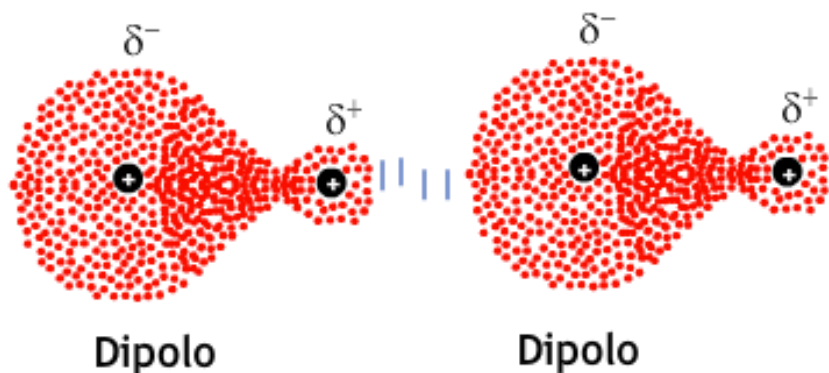


Todo ion interactuará con algún dipolo permanente o podrá polarizar alguna molécula apolar

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

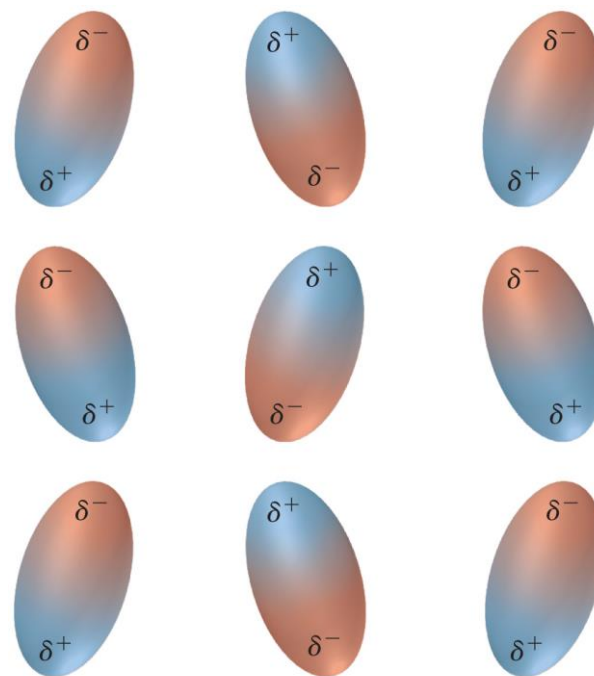
Interacción dipolo-dipolo

Interacción entre dipolos permanentes



La interacción entre dipolos permanentes confiere a las moléculas una cierta organización espacial. Esta cambia constantemente microscópicamente hablando, pero macroscópicamente se revela como homogénea.

Ordenamiento de dipolos

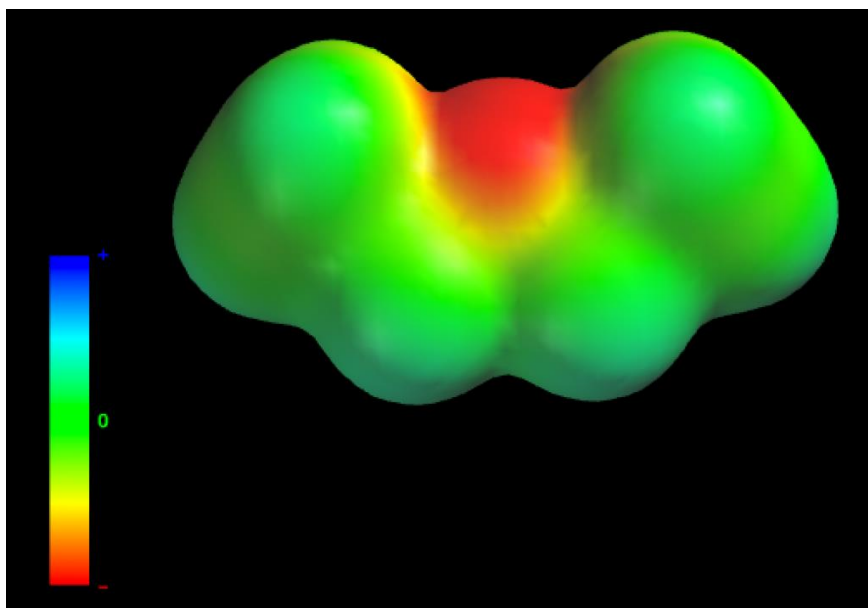


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

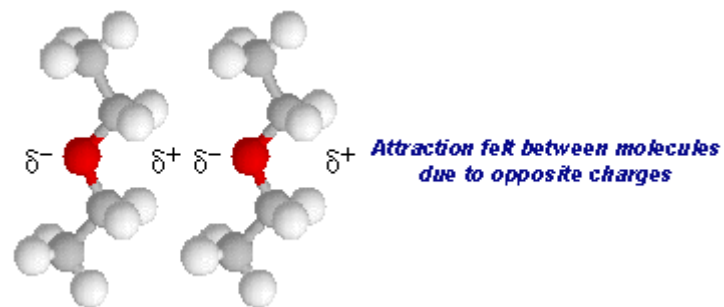
Interacción dipolo-dipolo

El éter (dietiléter, PM = 46.07 g/mol) y la acetona (propanona, PM = 58.08 g/mol) pesan bastante más que el agua (2.5 y 3.2 veces, respectivamente). Sin embargo, sus puntos de ebullición son solo 34.6 y 56.2 °C, respectivamente. El 1-propanol, de igual peso molecular que la acetona, presenta también un elevado punto de ebullición (97 °C). Esto se explica porque las fuerzas intermoleculares en estos casos han de ser más pequeñas que para el agua o el propanol.



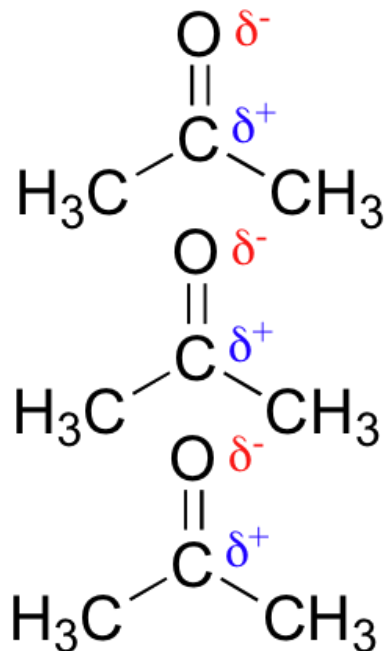
Jaelkoury - Diethyl Ether Electrostatic Potential Rendering

Dietiléter



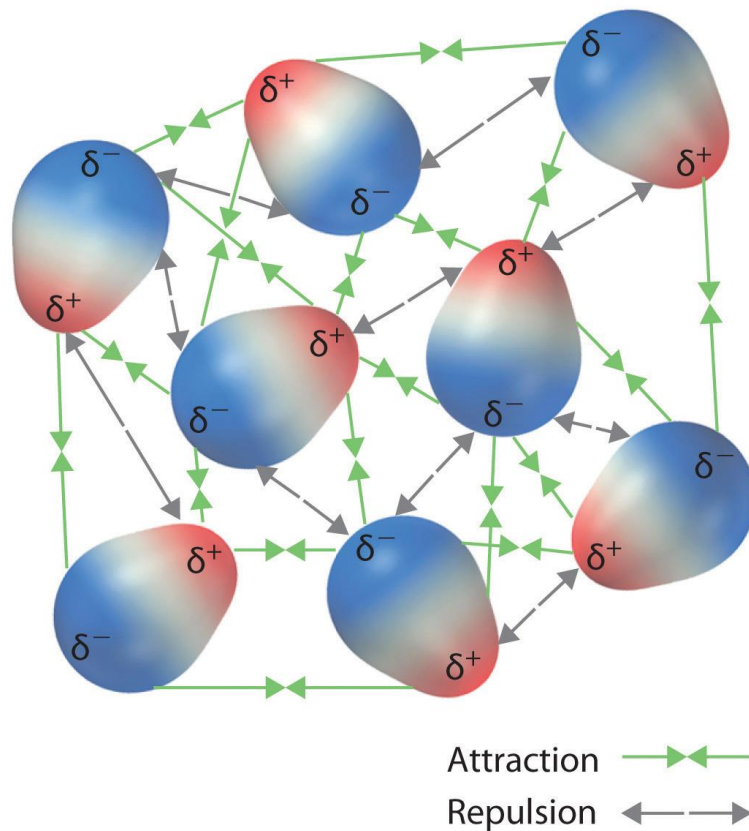
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Interacción dipolo-dipolo



Momento dipolar permanente en la **acetona**

Agregación de moléculas de un gas con Dipolo permanente para formar un líquido

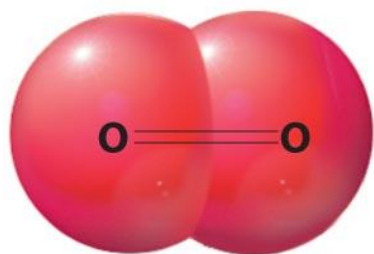


Toda molécula polar tiene un momento dipolar permanente, que puede interactuar con otros dipolos o polarizar molécula apolares.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

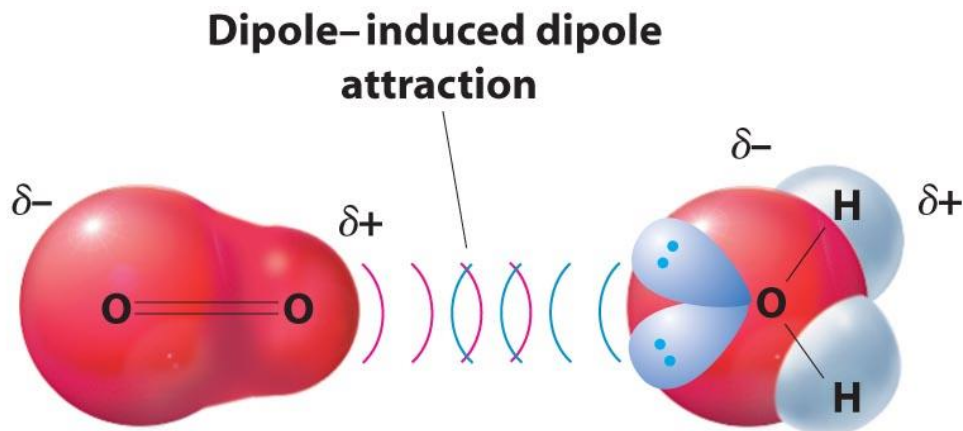
Dipolos inducidos por un dipolo permanente

Polarización inducida por la presencia de un dipolo permanente



**Isolated oxygen molecule
(nonpolar)**

(a)



**Induced dipole
(oxygen molecule)**

(b)

**Permanent dipole
(water molecule)**

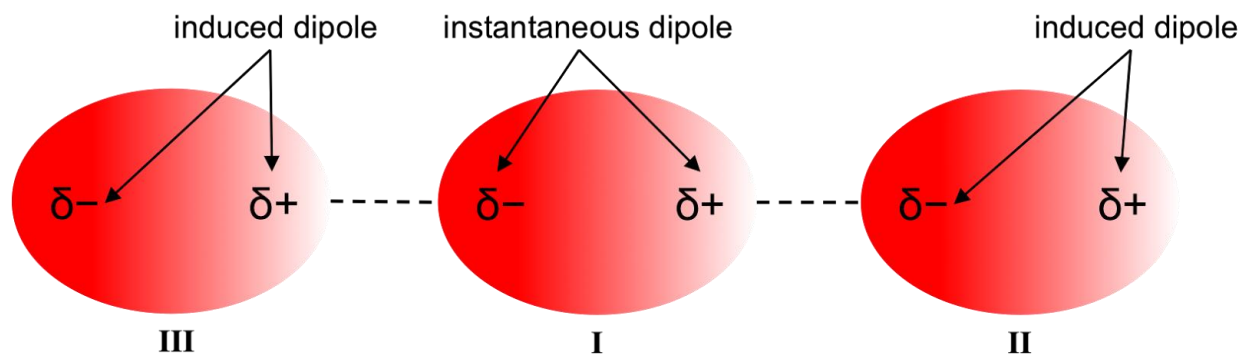
Copyright © 2007 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley.

Toda molécula apolar puede polarizarse con algún ión o molécula con un momento dipolar permanente, o bien presentar un momento dipolar instantáneo que puede inducir otros dipolos por polarización. La magnitud de la polarización dependerá de la polarizabilidad de la nube electrónica de la molécula en particular que, a su vez, está relacionada con su tamaño.

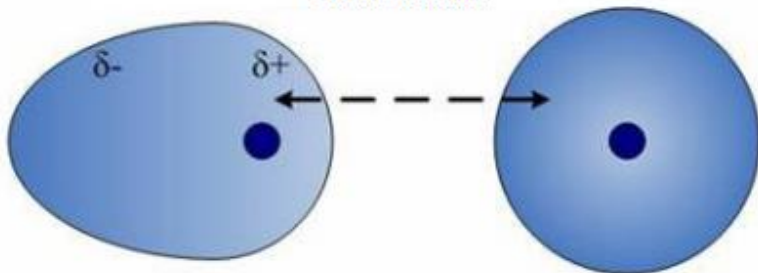
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Dipolos instantáneos e inducidos (dispersión)

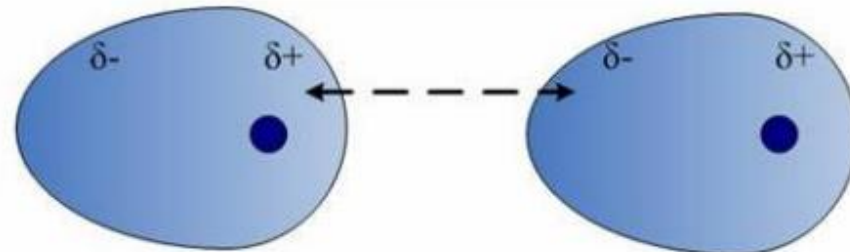
Polarización por la generación de un dipolo instantáneo



Un átomo de argón puede tener un dipolo instantáneo. Las cargas parciales en un átomo causan distorsión de la nube electrónica en el átomo vecino.

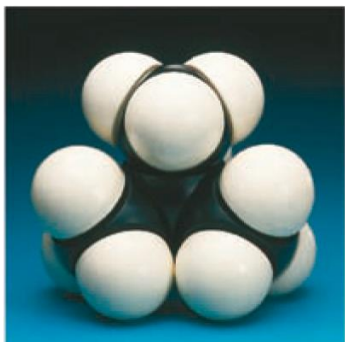
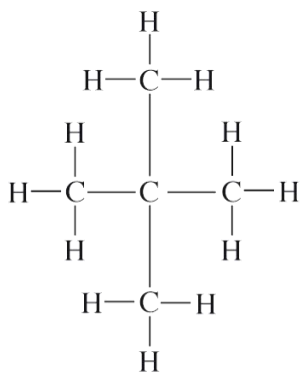


Atracción entre cargas parciales opuestas de dipolos inducidos vecinos causan que los átomos permanezcan unidos por un pequeño momento.

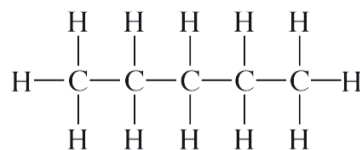


Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Efecto del momento dipolar sobre los puntos de ebullición



(a) Neopentano C_5H_{12}
pe = 9,5 °C



(b) Pentano C_5H_{12}
pe = 36,1 °C

Dado que a) es más isotrópica (formalmente apolar), la resultante del momento dipolar será mucho más pequeña, y, por tanto, el punto de ebullición será más bajo al existir interacciones intermoleculares de menor energía.

De ahí que los alcanos ramificados presenten puntos de ebullición más bajos que sus isómeros menos ramificados. Son menos compactos y presentan una mayor superficie disponible para interacciones con otras moléculas.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Efecto de la masa molecular sobre los puntos de ebullición

COMPOUND	MOLAR MASS (g/mol)	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ/mol)†	BOILING POINT (°C) (VAPOR PRESSURE = 760 mm Hg)
<i>Nonpolar Compounds</i>			
CH ₄ (methane)	16.0	8.2	-161.5
C ₂ H ₆ (ethane)	30.1	14.7	-88.6
C ₃ H ₈ (propane)	44.1	19.0	-42.1
C ₄ H ₁₀ (butane)	58.1	22.4	-0.5
<i>Monatomic Elements</i>			
He	4.0	0.08	-268.9
Ne	20.2	1.7	-246.1
Ar	39.9	6.4	-185.9
Xe	131.3	12.6	-108.0
<i>Diatomic Elements</i>			
H ₂	2.0	0.90	-252.9
N ₂	28.0	5.6	-195.8
O ₂	32.0	6.8	-183.0
F ₂	38.0	6.6	-188.1
Cl ₂	70.9	20.4	-34.0
Br ₂	159.8	30.0	58.8

Dos factores:
El flúor es menos polarizable
y está rodeado de un mayor
número de electrones libres

Data taken from D. R. Lide: *Basic Laboratory and Industrial Chemicals*, Boca Raton, FL, CRC Press, 1993.

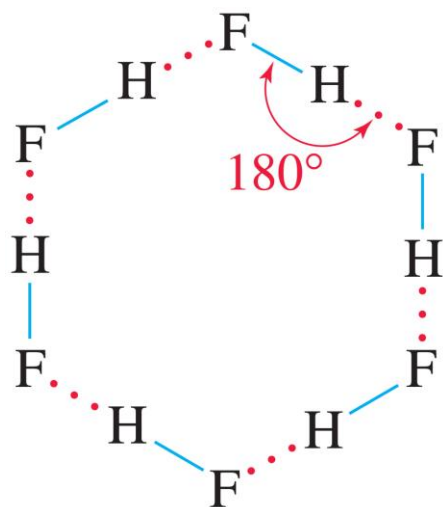
† $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ is measured at the normal boiling point of the liquid.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

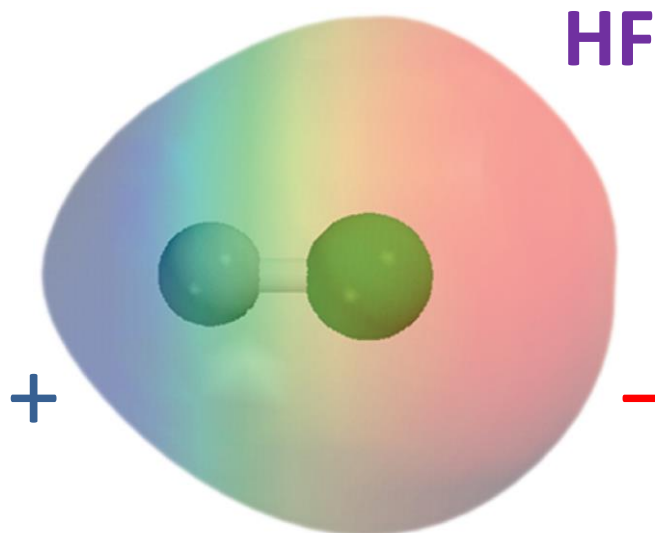
Enlace de hidrógeno

Caso particular de interacción dipolo-dipolo que se establece entre una alta densidad de carga negativa (átomo ligero, muy electronegativo) e hidrógeno con una alta densidad de carga positiva por estar unido a su vez a un átomo muy electronegativo (no olvidemos que estas fuerzas son intermoleculares).

Resumiendo, se establece con hidrógenos situados entre dos átomos muy electronegativos. Por tanto, formalmente existe en moléculas conteniendo F, O y N (excepcionalmente, y de forma más débil, Cl y S).



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

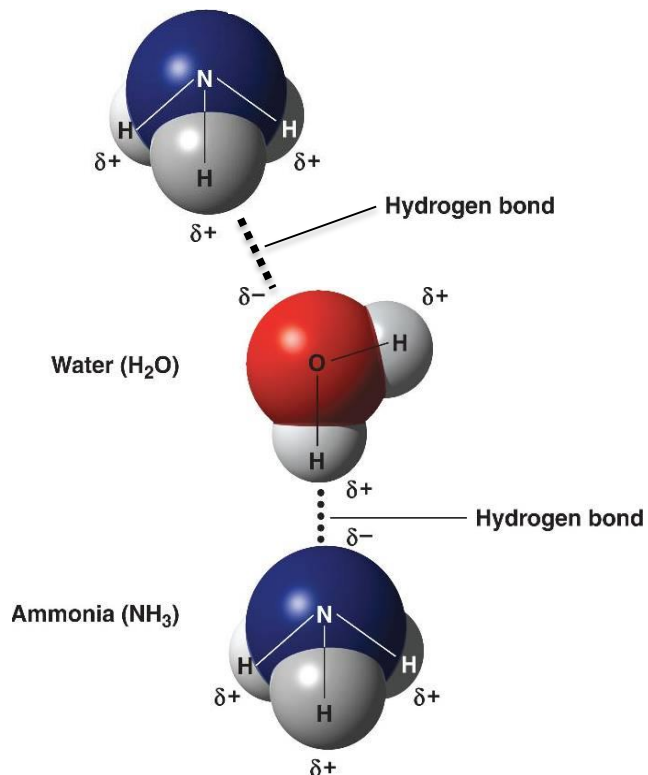


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

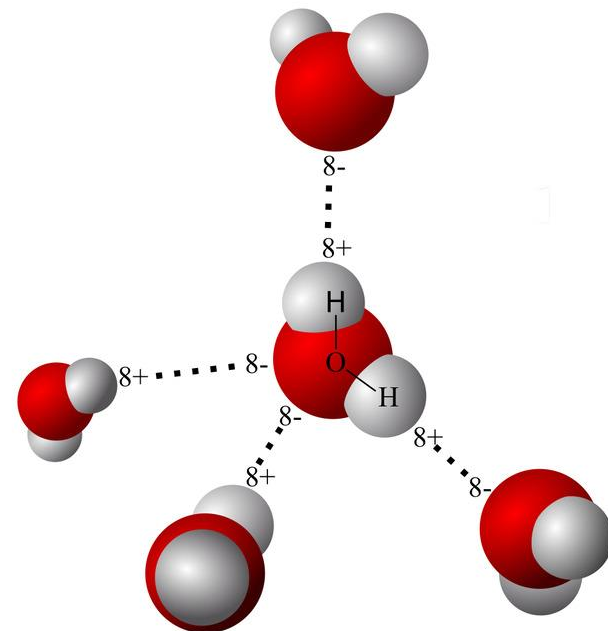
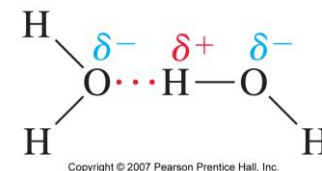
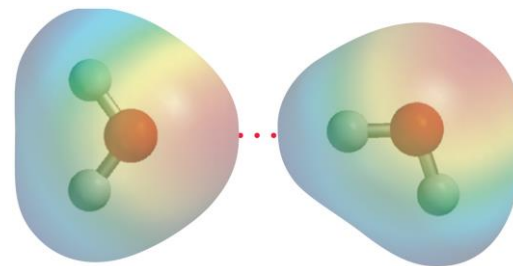
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Enlace de hidrógeno

La interacción amoniaco-agua se debe principalmente a los enlaces de hidrógeno, ya que el amoniaco se disocia solo un 0.1% cuando su concentración es 18 M.

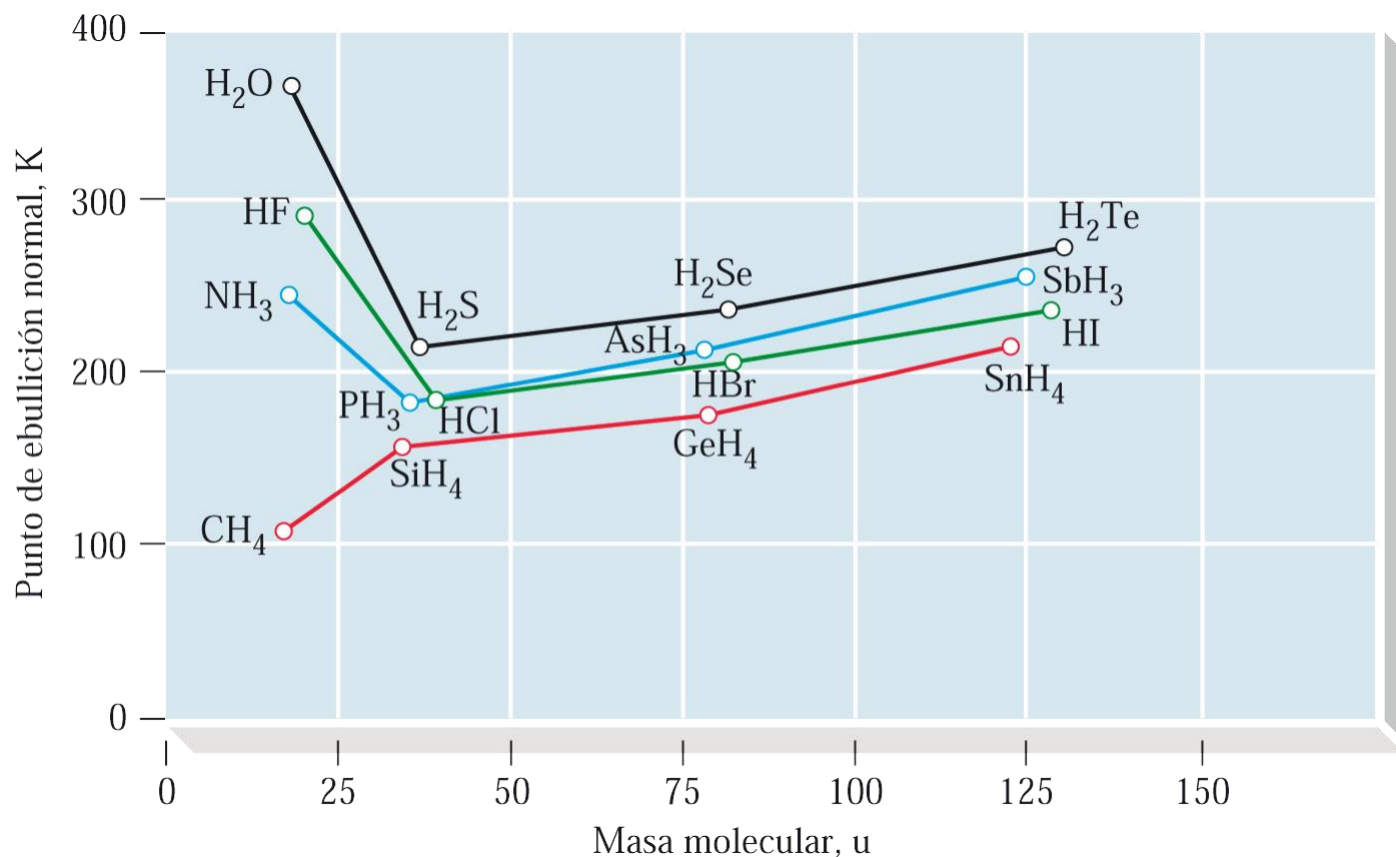


También entre amoniaco-amoniaco, agua-metanol, etanol-etanol, etc.



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Efecto del enlace de hidrógeno sobre los puntos de ebullición



Es, por tanto, el enlace de hidrógeno el responsable de los elevados puntos de ebullición que presentan el agua, HF y NH₃.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Efecto del enlace de hidrógeno sobre los puntos de ebullición

COMPOUND	MOLAR MASS (g/mol)	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ/mol)†	BOILING POINT (°C) (VAPOR PRESSURE = 760 mm Hg)
<i>Polar Compounds</i>			
HF	20.0	25.2	19.7
HCl	36.5	16.2	-84.8
HBr	80.9	19.3	-66.4
HI	127.9	19.8	-35.6
NH ₃	17.0	23.3	-33.3
H ₂ O	18.0	40.7	100.0
SO ₂	64.1	24.9	-10.0
<i>Nonpolar Compounds</i>			
CH ₄ (methane)	16.0	8.2	-161.5
C ₂ H ₆ (ethane)	30.1	14.7	-88.6
C ₃ H ₈ (propane)	44.1	19.0	-42.1
C ₄ H ₁₀ (butane)	58.1	22.4	-0.5
<i>Monatomic Elements</i>			
He	4.0	0.08	-268.9
Ne	20.2	1.7	-246.1
Ar	39.9	6.4	-185.9
Xe	131.3	12.6	-108.0
<i>Diatomic Elements</i>			
H ₂	2.0	0.90	-252.9
N ₂	28.0	5.6	-195.8
O ₂	32.0	6.8	-183.0
F ₂	38.0	6.6	-188.1
Cl ₂	70.9	20.4	-34.0
Br ₂	159.8	30.0	58.8

Nótese la diferencia en masa para Un mismo valor de punto de ebullición. Muestra la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

El HF pesa más y el flúor es más electronegativo, pero la molécula de agua hierve a mucha más temperatura

?

El agua puede establecer el doble de interacciones intermoleculares, incrementando notablemente la energía de interacción.

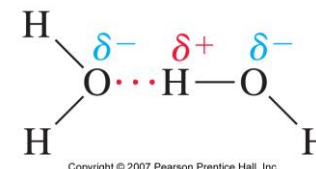
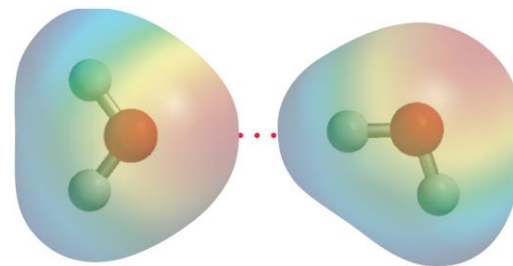
Data taken from D. R. Lide: *Basic Laboratory and Industrial Chemicals*, Boca Raton, FL, CRC Press, 1993.

$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ is measured at the normal boiling point of the liquid.

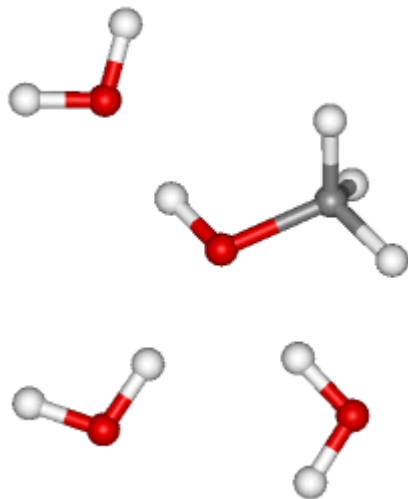
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Enlace de hidrógeno: solubilidad

Las interacciones intermoleculares determinan también la solubilidad de una sustancia en otra.



Agua-metanol



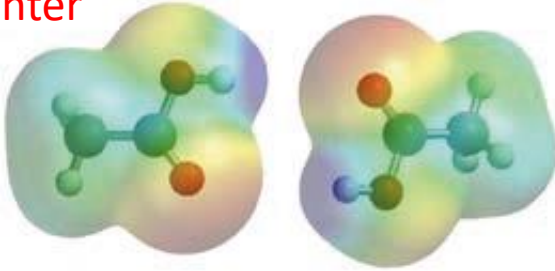
El agua es soluble en metanol (64.7 °C) y en etanol (78.4 °C) en todas proporciones.

El amoníaco (-33.3 °C) y el HCl (-84.8 °C) son muy solubles en agua. A 15,6 °C se disuelven 308 g/L de amoníaco en agua (35% m/v \approx 18 M). El HCl se disuelve en agua hasta un 38% m/v (452 g/L \approx 12.4 M). El diclorometano, el éter, el benceno, etc no son miscibles con el agua. La acetona, en cambio, sí lo es.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

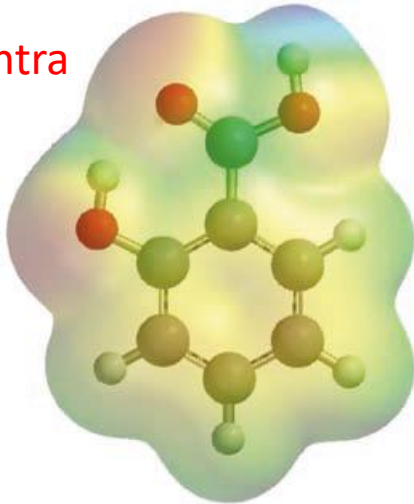
Enlace de hidrógeno inter- e intramolecular

inter



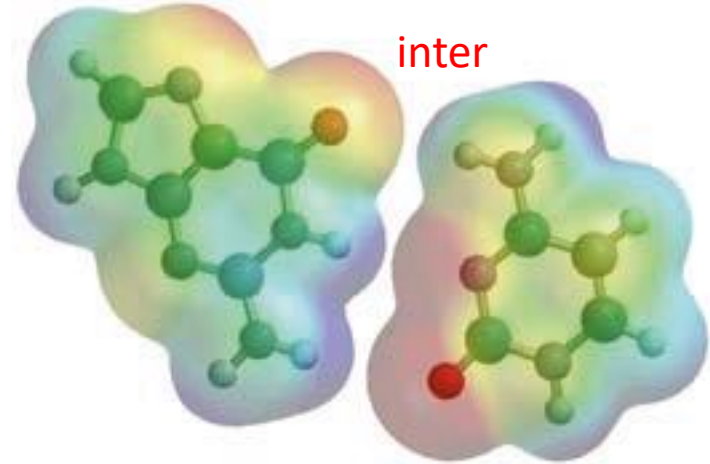
Dímero de ácido acético

intra



Ácido *orto*-hidroxibenzoico (ácido salicílico)

inter

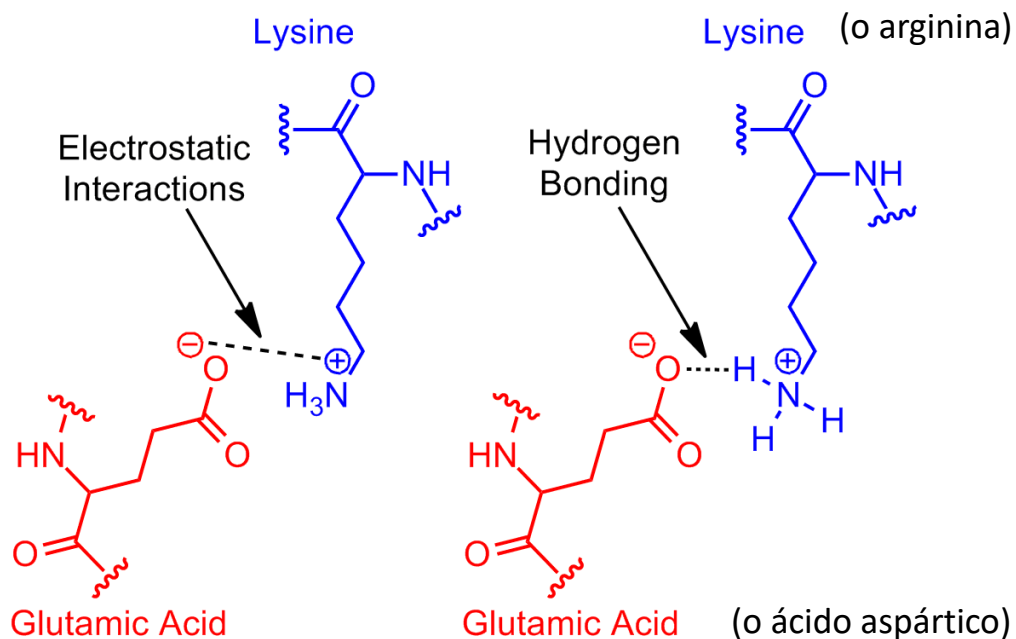


Enlaces de hidrógeno entre guanina (izqda) y citosina (dcha) en el ADN

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Interacción ión-ión + enlace de hidrógeno

Como ya se ha visto, las interacciones electrostáticas entre cargas no son exclusivas del enlace iónico. En particular, el caso de los enlaces salinos en proteínas entre restos de aminoácidos es particularmente interesante. Adicionalmente, pueden establecerse también enlaces de hidrógeno que amplifican la interacción entre este tipo de unidades, que estarían sometidas, por tanto, a una mezcla de dos tipos de interacciones: enlace de hidrógeno e interacción electrostática pura, entre cargas. Esto hace que sean enlaces de hidrógeno especialmente fuertes.



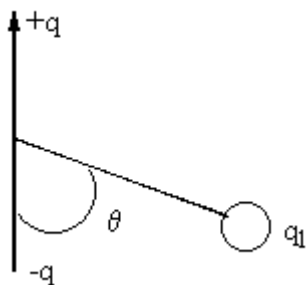
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Energía de las interacciones débiles

a) La interacción en el **enlace salino** puede fácilmente determinarse a través de la interacción electrostática entre dos cargas de distinto signo separadas una distancia r .

$$V(q^+, q^-) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^+ \cdot q^-}{r}$$

b) La interacción en el caso de **un ión y un dipolo** puede determinarse como la interacción electrostática entre un dipolo y una carga formando un ángulo θ . La distancia r , puede aproximarse a la suma del radio del ión y el del dipolo considerado como una esfera.



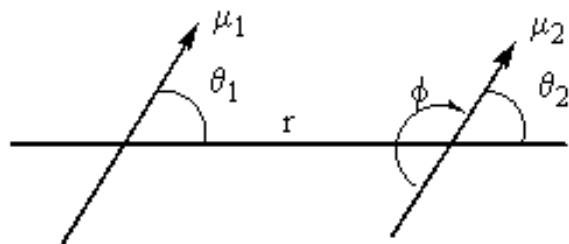
$$V(q^+, \mu, \theta) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^+ \cdot \mu \cdot \cos\theta}{r^2}$$

Dado que $k_B T$ (siendo k_B la constante de Boltzmann) representa la energía térmica a una temperatura dada (T), la interacción entre un catión sodio y una molécula de agua a temperatura ambiente es aproximadamente $40 k_B T$ suponiendo un ángulo de interacción de 0° . Lo que significa que esta unión es lo suficientemente fuerte como para que la temperatura del sistema (energía térmica) no pueda romperla.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Energía de las interacciones débiles

La interacción entre dos dipolos puede calcularse de la siguiente manera:



$$V(\mu_1, \mu_2, \theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot (2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{Sen}\theta_1\text{Sen}\theta_2\cos\phi)}{r^3}$$

En este caso, para dos dipolos alineados ($\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$) con una magnitud de 1 D y situados a una distancia de 3,6 Å, la interacción a temperatura ambiente (300 K) es igual a $k_B T$, lo que significa que tienen que tener una magnitud bastante mayor para no verse demasiado afectados por la agitación térmica. El agua, por ejemplo presentaría una interacción aproximadamente igual a 7 $k_B T$.

Debido a la agitación molecular, la orientación de los dipolos sigue realmente una distribución de Boltzmann (estadística). Teniendo esto en cuenta, la energía de interacción entre los dipolos adopta esta forma:

$$V(\mu_1, \mu_2) = -\frac{1}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6} \longrightarrow \text{Interacciones atractivas de tipo Van der Waals}$$

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

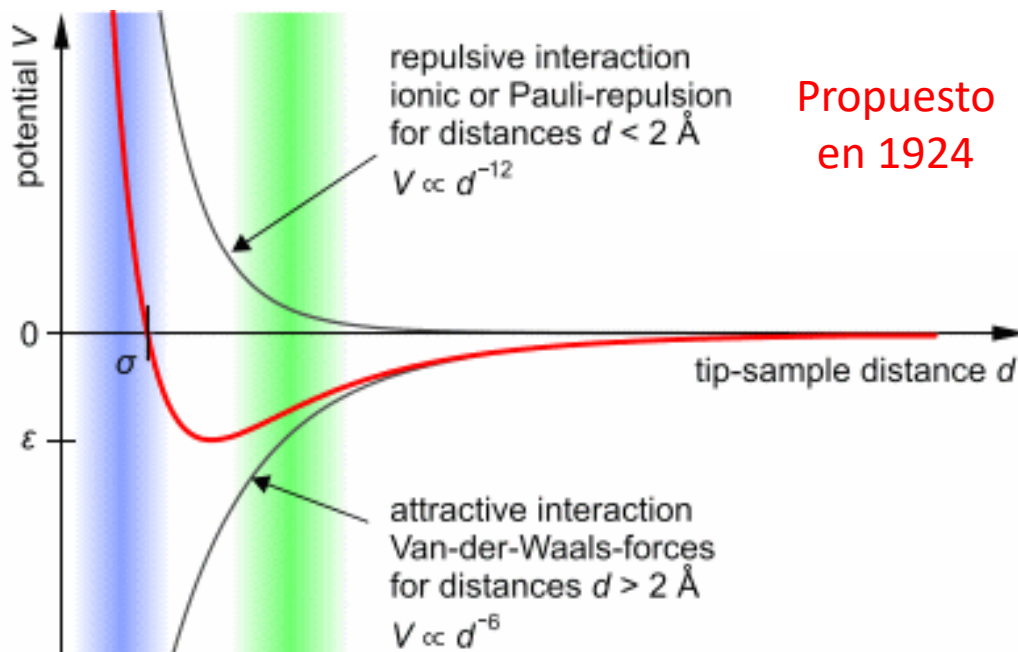
Energía de las interacciones débiles

Un par de átomos o moléculas neutros están sujetos a dos fuerzas distintas en función de la distancia: una fuerza atractiva, que actuaría a grandes distancias (fuerza o interacción de Van Der Waals) y una fuerza repulsiva actuando a pequeñas distancias (el resultado de la superposición de los orbitales electrónicos, conocido como la repulsión de Pauli).

LENNARD-JONES potential

$$V(d) = 4\epsilon \left(\underbrace{\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12}}_{\text{repulsion (short range)}} - \underbrace{\left(\frac{\sigma}{d}\right)^6}_{\text{attraction (long range)}} \right)$$

$$\epsilon, \sigma = \text{const}$$

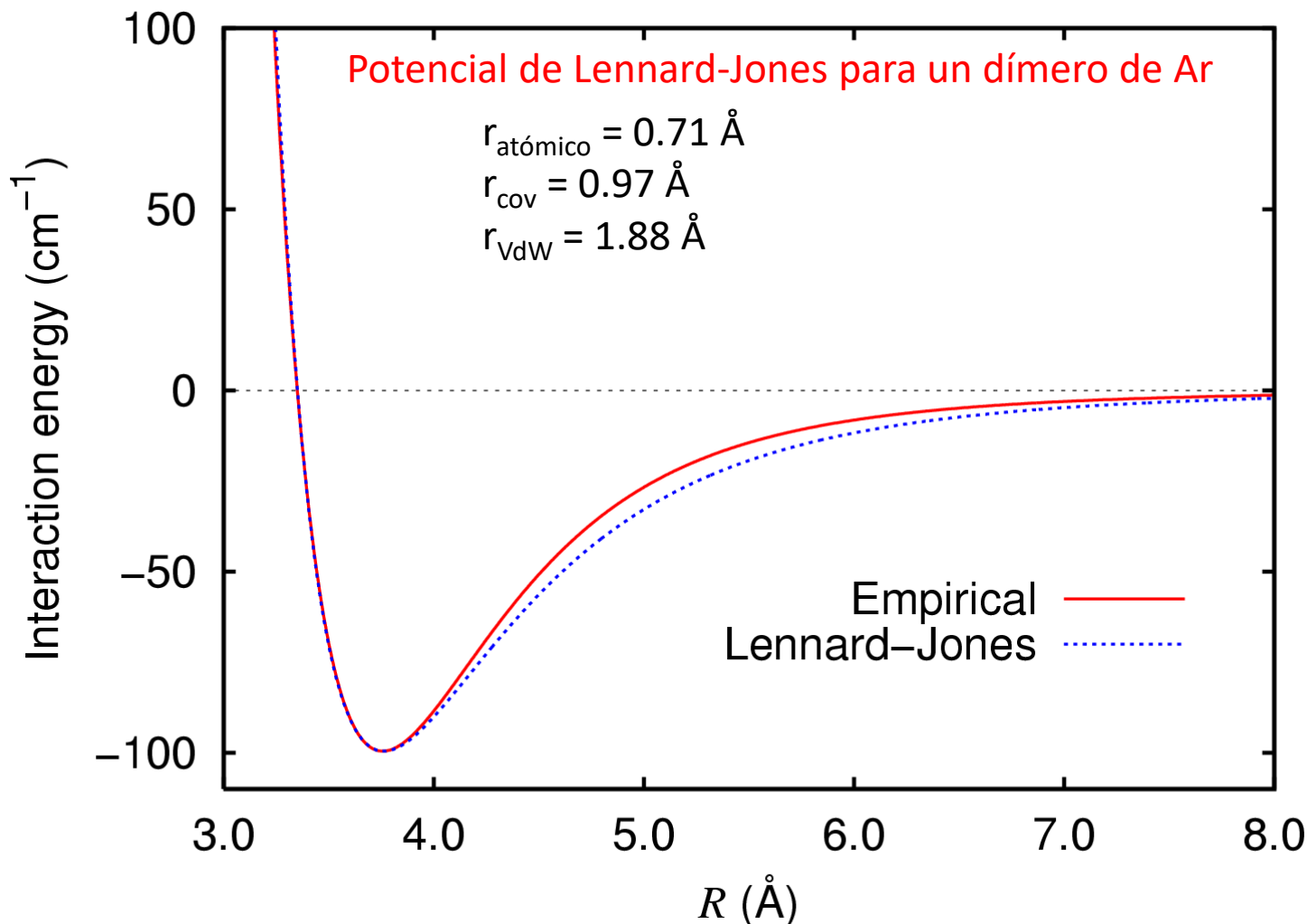


ϵ es la profundidad del potencial
 σ es la distancia para la que el potencial vuelve a ser cero al acercarse

(Figure by Steve Pawlizak, 2009)

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Energía de las interacciones débiles

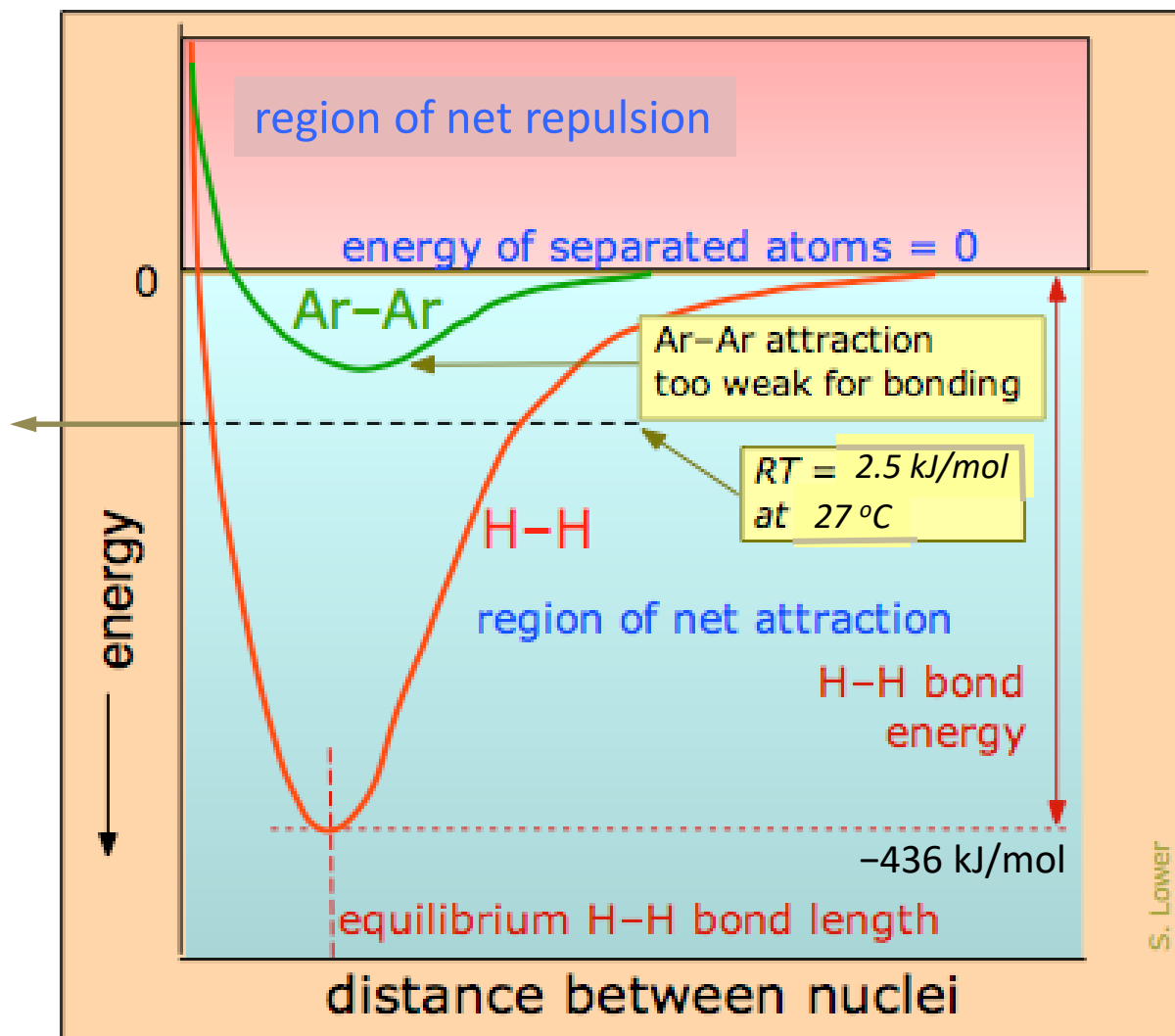


Poszwa - Self-made with Gnuplot.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Energía de las interacciones débiles

RT es el valor de $k_B T$ por mol (energía térmica de un mol de sustancia)

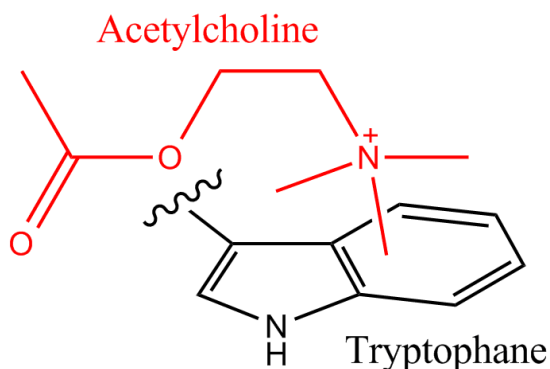


Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Otras interacciones

Adicionalmente, existen otros tipos de interacciones débiles que son algo más específicas de determinados sistemas: como la **interacción hidrofóbica**, causada por el potencial electrostático del agua cuando se encuentra ante moléculas poco polares que lleva a apelmazarlas (explica la formación de las membranas celulares), o las **interacciones π** (π), que se establecen para sistemas ricos en electrones, entre las que se encuentran las π - π (ej: benceno, simétrico y apolar, hierve a 80.1 °C mientras que el hexano, simétrico y apolar pero con más grados de libertad, y más pesado lo hace a 68.5 °C), catión- π , anión- π , CH- π , etc...

Este tipo de interacciones explican muchas reacciones químicas y gran parte de las estructuras cristalinas de compuestos de coordinación y organometálicos.



La acetilcolina catiónica (neurotransmisor) se une a un residuo de triptófano del receptor de acetilcolina nicotinamida vía una interacción catión- π .

El receptor de acetilcolina de tipo nicotínico está involucrado en varias funciones centrales, entre las cuales se incluyen: control voluntario del movimiento, memoria y atención, sueño y alerta, dolor y ansiedad.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares

Son aquellos formados por entidades moleculares unidas entre sí mediante interacciones no covalentes. En este caso, los puntos de red están ocupados por moléculas enteras o fracciones cuya suma total contiene al menos una molécula, por lo que las celdillas unidad suelen ser muy grandes, comparativamente hablando.

En general, los sólidos moleculares:

- a) No conducen la electricidad: los electrones están localizados en los enlaces covalentes presentes en las unidades moleculares.
- b) Presentan bajos puntos de fusión y ebullición: debido a que las fuerzas que gobiernan las interacciones entre las moléculas son interacciones débiles.
- c) Son blandos: por la misma razón, es fácil romper dichos enlaces.

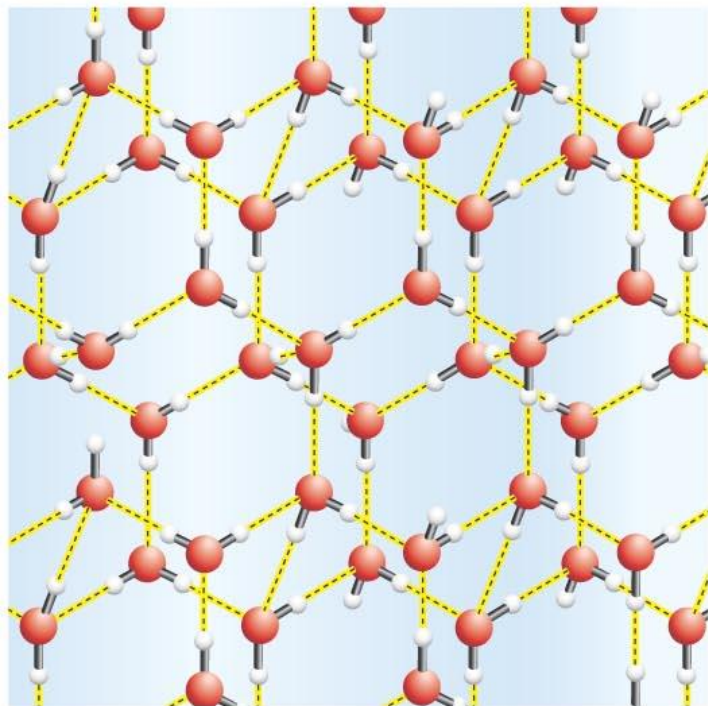
De entre los numerosísimos ejemplos que podemos encontrar vamos a ver los siguientes ejemplos: el hielo, el yodo, el fósforo blanco, el azufre, el azúcar, el alcanfor y el mentol.

Macromoléculas como el almidón, la celulosa y otras estructuras poliméricas también serían sólidos moleculares, aunque no los vamos a tratar aquí.

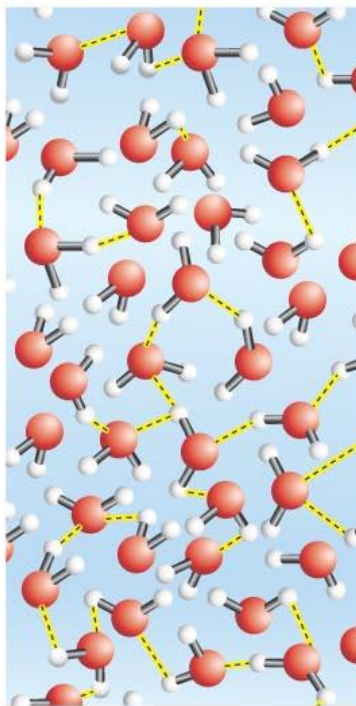
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Enlace de hidrógeno: hielo

(a) In ice, water molecules form a crystal lattice.



(b) In liquid water, no crystal lattice forms.



(c) Liquid water is denser than ice. As a result, ice floats.



Copyright © 2008 Pearson Benjamin Cummings. All rights reserved.

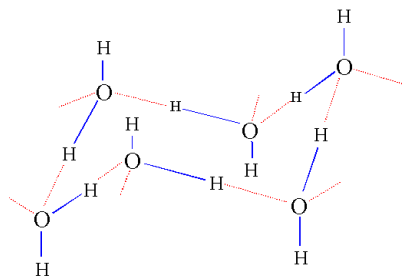
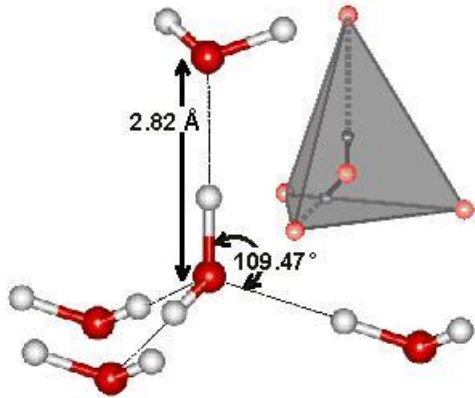


Imagen de ibchem.com

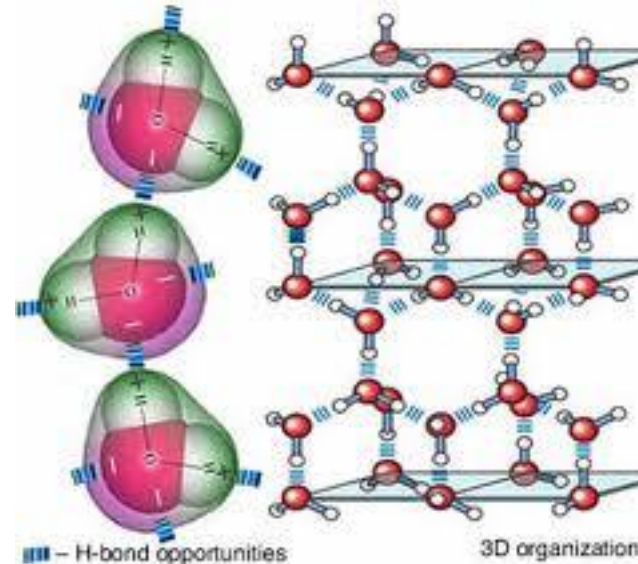
Las moléculas de agua en el hielo están ordenadas de tal forma que ocupan un mayor volumen, de ahí una menor densidad para el hielo que hace que flote en el agua líquida, cuya máxima densidad tiene lugar a 4 °C (agua pura).

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Enlace de hidrógeno: hielo

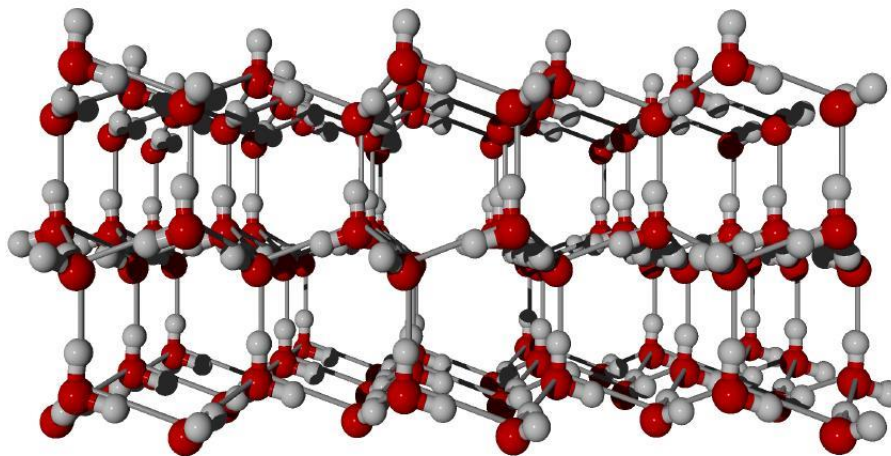


Arreglo local en forma tetraédrica



Extensión 3D en forma cristalina (hielo)

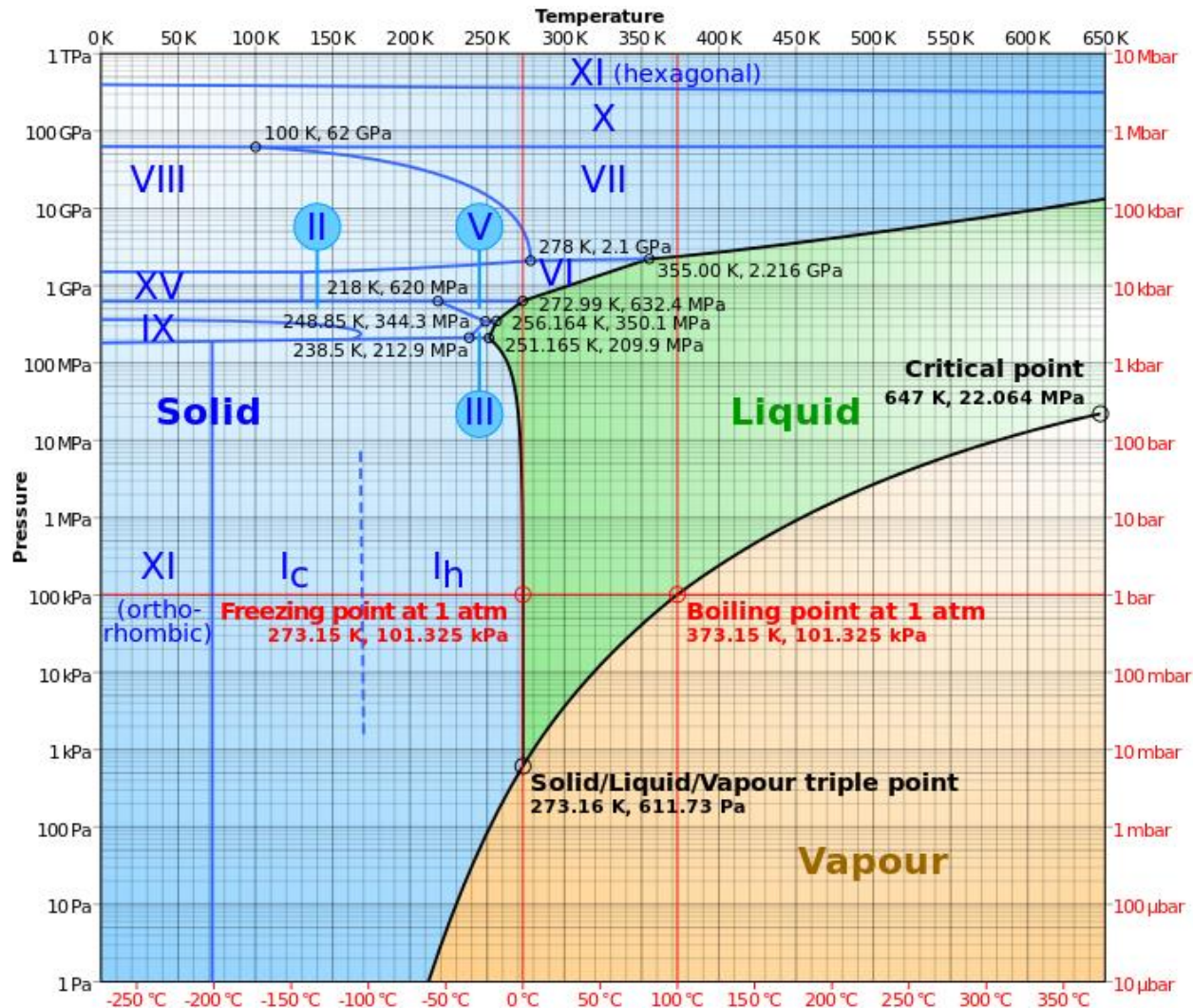
Hielo I_h



La forma hexagonal es la más común a presión atmosférica y temperaturas habituales

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Enlace de hidrógeno: hielo hexagonal vs hielo cúbico

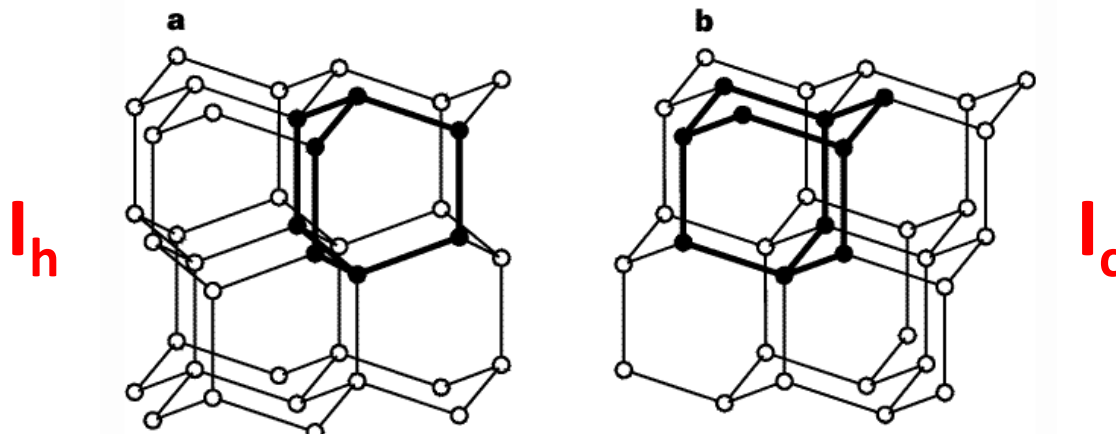
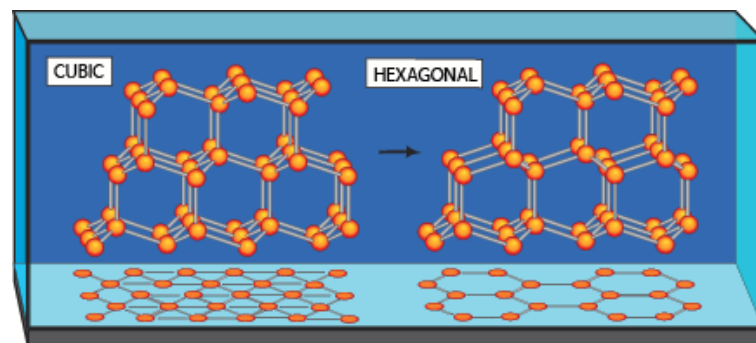


Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Enlace de hidrógeno: hielo hexagonal vs hielo cúbico

Hielo I_h (hexagonal) vs. hielo I_c (cúbico)

Nature 393, 671-673 (18 June 1998) | doi:10.1038/31441

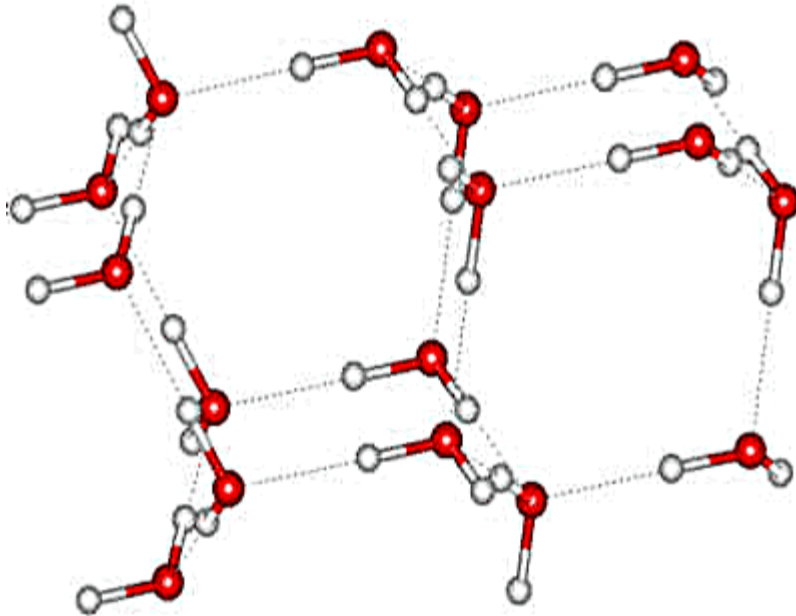


Oxygen atoms are shown as circles and hydrogen bonds are represented as lines. The darkened portions depict the smallest representative structural motif in each case. The hexagonal phase I_h is formed when water is cooled below its freezing point at atmospheric pressure. The cubic phase I_c can be formed by condensation of water vapour below $-80\text{ }^\circ\text{C}$, or via a phase transition from vitreous ice or ices II, III or V. Above $-80\text{ }^\circ\text{C}$, ice I_c itself transforms irreversibly to ice I_h . In both instances, each oxygen atom is situated at the centre of a tetrahedral arrangement of its four nearest-neighbour molecules. Its hydrogen atoms and lone pairs of electrons are directed towards these neighbours, thus facilitating the formation of four hydrogen bonds per water molecule, with each molecule acting as a double donor as well as a double acceptor. In each case, the lattice consists of two-dimensional layers of hexagonal rings in the chair conformation. These puckered sheets are stacked on one another, and are interconnected by the formation of hexagonal rings composed of three molecules each from adjacent layers. The two forms of ice I differ only in the stacking sequence of the puckered layers relative to one another, such that the interconnecting rings are in the boat conformation in ice I_h , while they assume the chair conformation in ice I_c .

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Enlace de hidrógeno: otra forma de hielo I

Hielo de apilamiento desordenado: I_{sd}



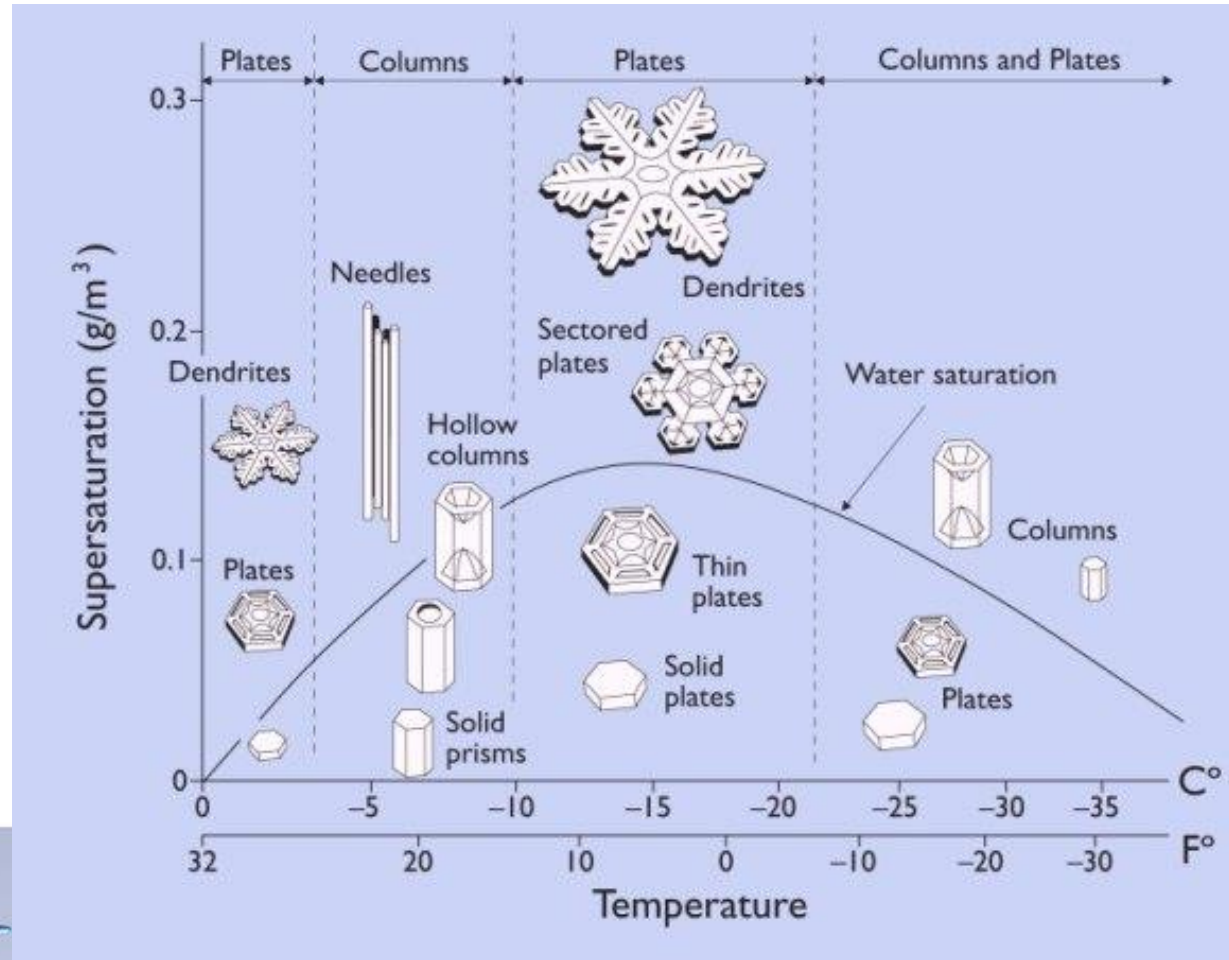
Se forma en nubes altas o en las estelas de los aviones y tiene capas alternas o aleatorias de hielo cúbico y hexagonal. Su estabilidad relativa se sitúa entre ambos, siendo $I_h > I_{sd} > I_c$.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

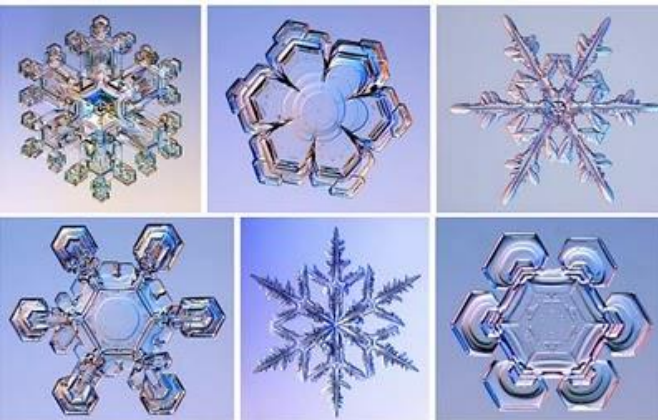
Enlace de hidrógeno: hielo hexagonal

Morfología

Hay una fuerte dependencia entre la morfología exhibida por los cristales de hielo y la humedad a una temperatura dada.



<http://www.snowcrystals.com/>



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

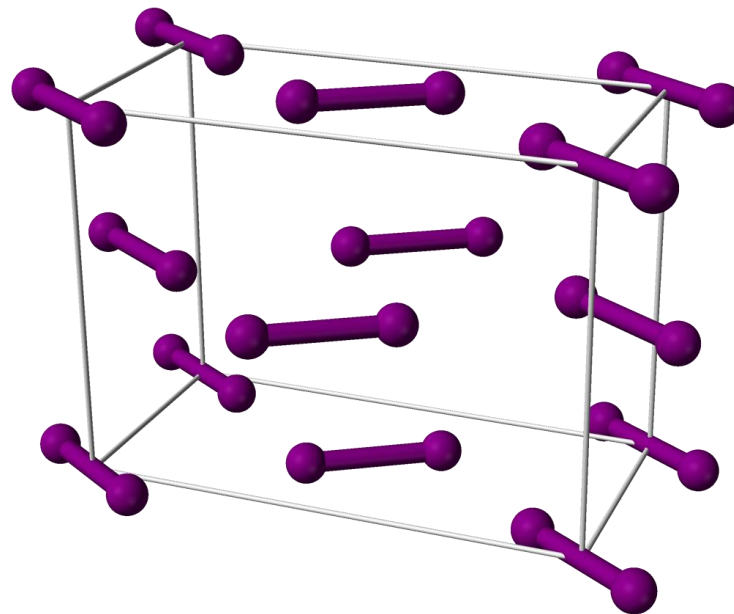
Sólidos moleculares: diyodo



Las fuerzas entre moléculas son tan débiles que el yodo se evapora rápidamente, pudiendo obtenerlo nuevamente sólido por condensación, aunque a presión atmosférica puede ser líquido.

Al ser una molécula apolar, es muy soluble en disolventes poco polares como diclorometano o éter (25.2 g en 100 mL en este último) y poco soluble en agua (29 mg en 100 mL). En agua se puede aumentar drásticamente su solubilidad añadiendo yoduro, por formación de la especie I_3^- que, al estar cargada se solubiliza perfectamente.

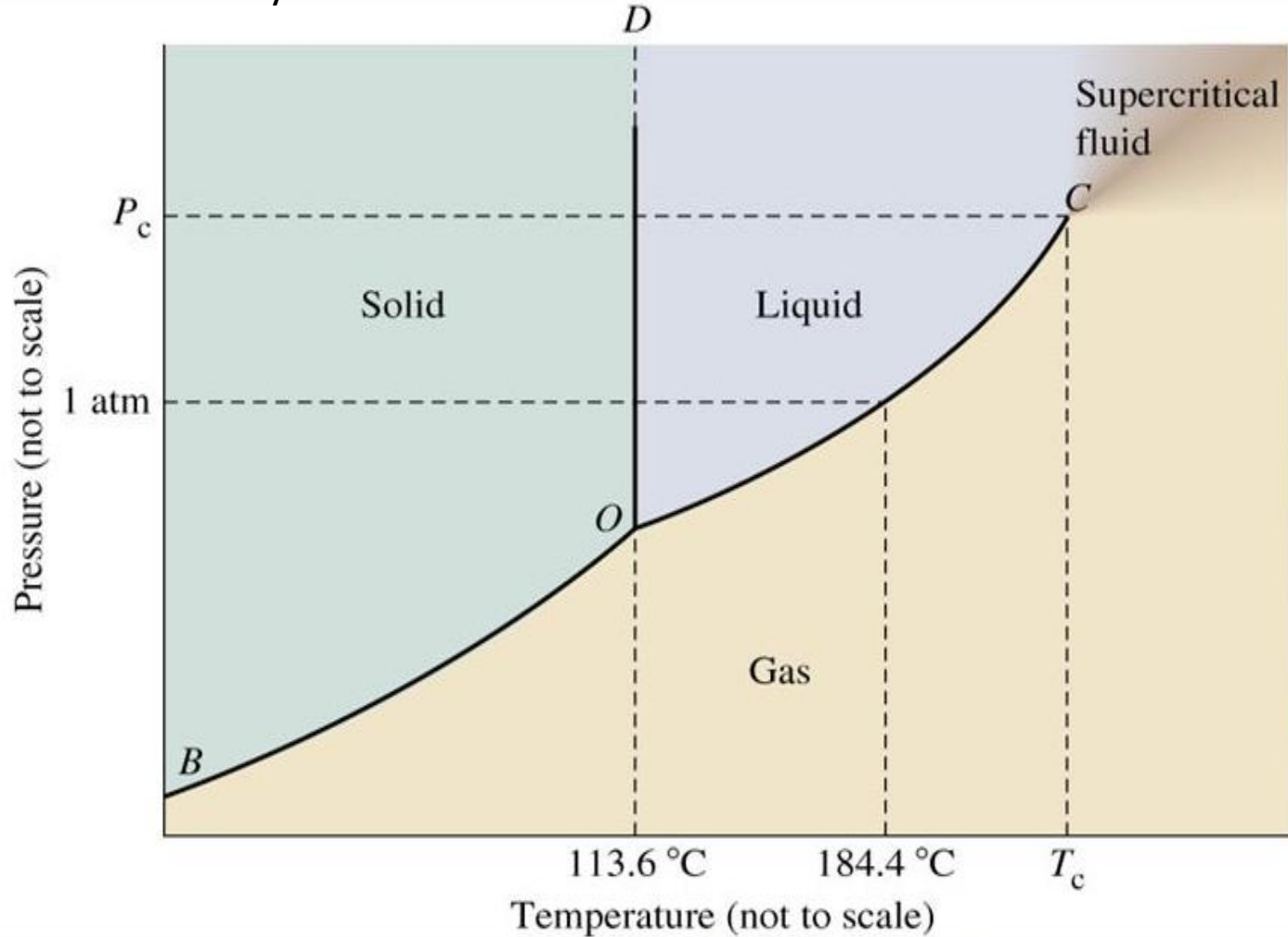
El diyodo presenta un estructura cúbica centrada en las caras según una celda ortorrómbica, donde cada punto de red está ocupado por media molécula de I_2 . Los parámetros de red son: $a = 0.7180$ nm, $b = 0.4710$ nm y $c = 0.9810$ nm.



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares: diyodo

Diagrama de fases del yodo

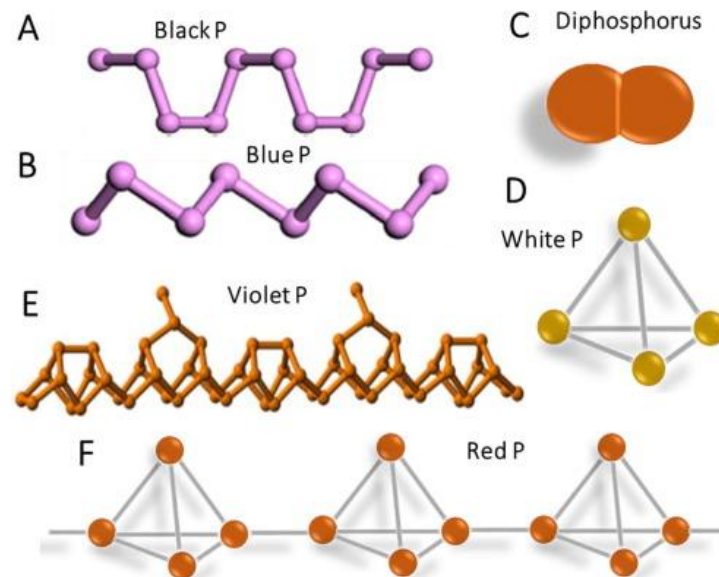
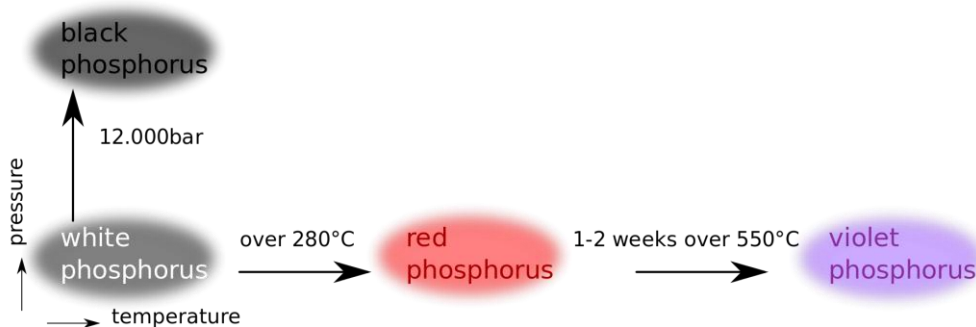


Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares: tetrafósforo

El fósforo blanco (forma alfa, estable a temperatura ambiente) cristaliza en unidades moleculares P_4 tetraédricas en un sistema cúbico centrado en el cuerpo (BCC), donde el parámetro de red es $a = 7.17 \text{ \AA}$. Funde a $44.1 \text{ }^\circ\text{C}$ y arde espontáneamente por encima de 30 , o si está finamente dividido. El difósforo (homólogo del N_2) es solo la forma estable entre 1200 y $2000 \text{ }^\circ\text{C}$.

El tetrafósforo es insoluble en agua y muy soluble en CS_2 . De hecho, el fósforo blanco puede conservarse en agua para que no arda espontáneamente.

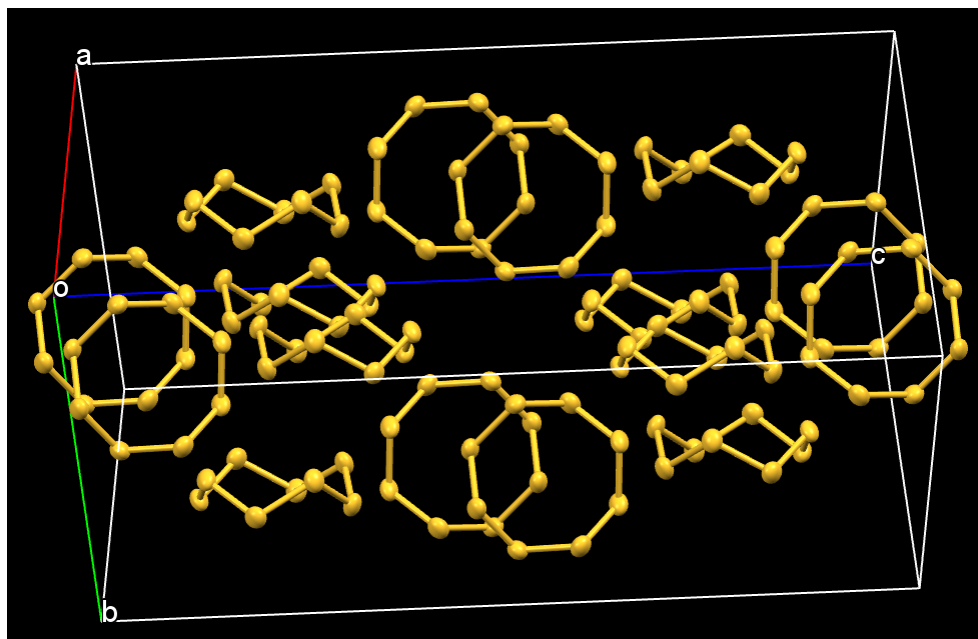


El fósforo negro (muy estable) es conductor al presentar una disposición tipo grafito, pero con la estructura típica del arsénico.

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares: octaazufre

El azufre se presenta en anillos moleculares S_8 , ya que, a diferencia del oxígeno, la formación de enlaces sencillos está favorecida termodinámicamente. Este cristaliza en el sistema ortorrómbico, donde cada celdilla unidad contiene 16 moléculas S_8 . Los parámetros de la celdilla son: $a = 10.4646 \text{ \AA}$, $b = 12.8660 \text{ \AA}$, $c = 24.4860 \text{ \AA}$.

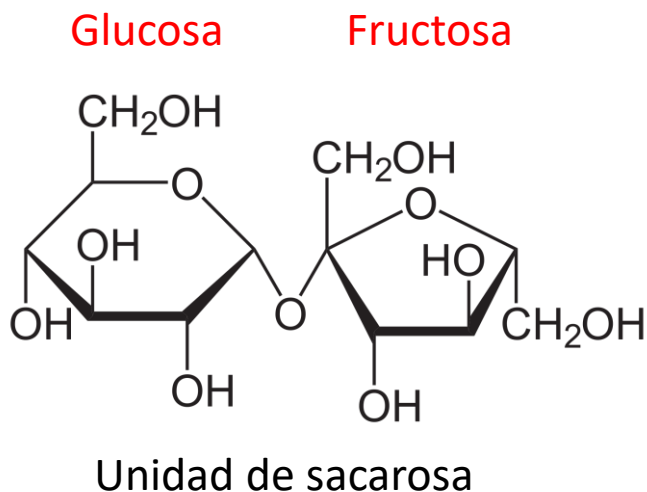


Es insoluble en agua y poco soluble en etanol, pero muy soluble en CS_2 . El azufre beta, monoclinico, también está constituido por anillos S_8 . Se presenta en forma de agujas entre la temperatura de transición al alfa (95.5) y la temperatura de fusión (119 °C).

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares: sacarosa (azúcar)

La sacarosa (azúcar) es una unidad molecular formada por la unión covalente de una molécula de glucosa y otra de fructosa, formando un disacárido. Cristaliza en el sistema monoclinico, siendo los parámetros de celdilla a temperatura ambiente: $a = 1.08631$ nm, $b = 0.87044$ nm, $c = 0.77624$ nm, $\beta = 102.938^\circ$. El cristal se mantiene unido a partir de los enlaces de hidrógeno establecidos entre los diferentes grupos OH que hay en cada molécula. Es esa misma interacción, pero con moléculas de agua, la que permite que el azúcar se disuelva con mucha facilidad, hasta 200 g en 100 mL de agua. No funde, sino que descompone a 186°C (caramelización).

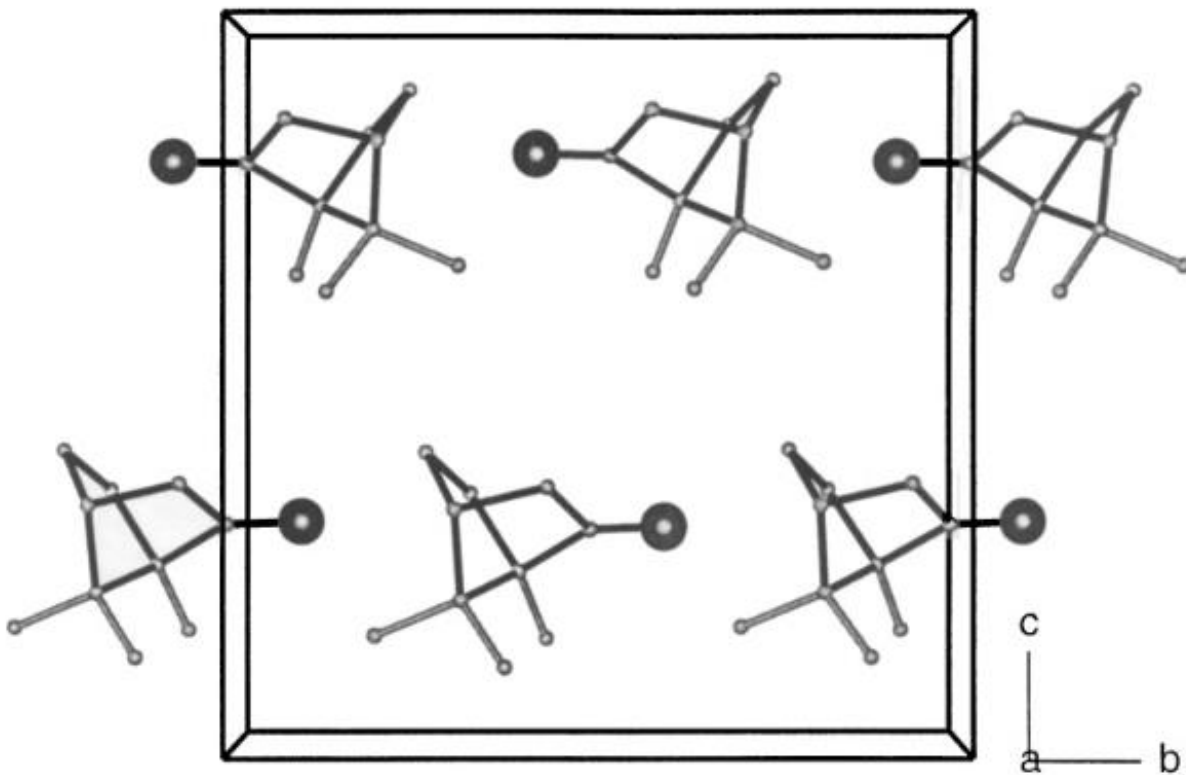


Cristales de azúcar

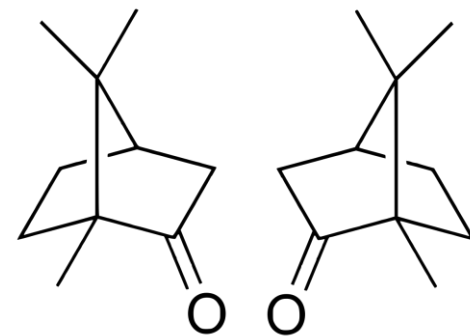
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares: alcanfor

El alcanfor cristaliza en el sistema ortorrómbico, siendo los parámetros de celdilla a 100 K: $a = 6.834 \text{ \AA}$, $b = 11.658 \text{ \AA}$, $c = 11.500 \text{ \AA}$. Al ser un compuesto poco polar, se solubiliza en agua solo ligeramente (0.12 g en 100 mL), pero es muy soluble en disolventes orgánicos donde las interacciones intermoleculares tienen unos valores similares. En acetona pueden disolverse hasta 250 g en 100 mL. Funde a $176 \text{ }^\circ\text{C}$.



Cristal de (\pm)-alcanfor donde puede verse que hay cuatro entidades moleculares por celdilla unidad.

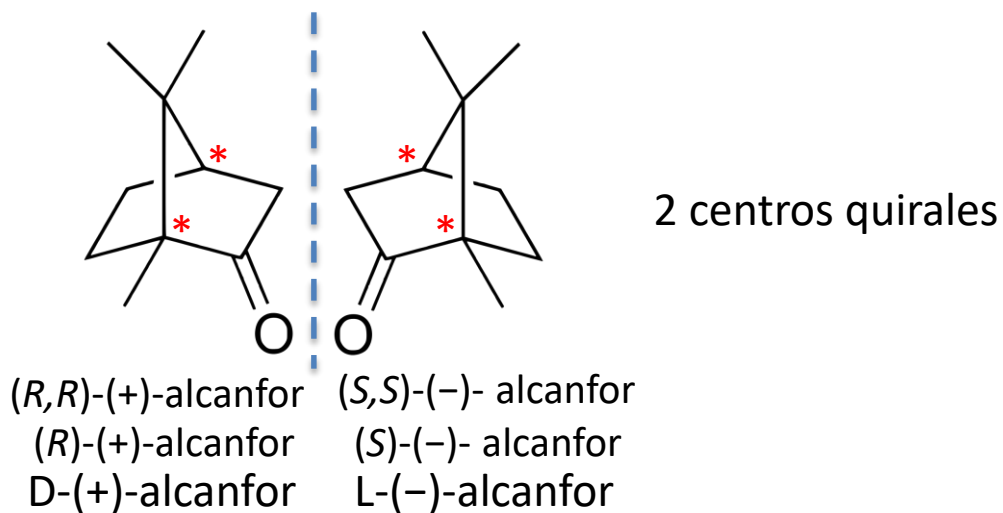


(*R,R*)-(+)- y (*S,S*)-(-)- alcanfor

Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares: alcanfor y quiralidad

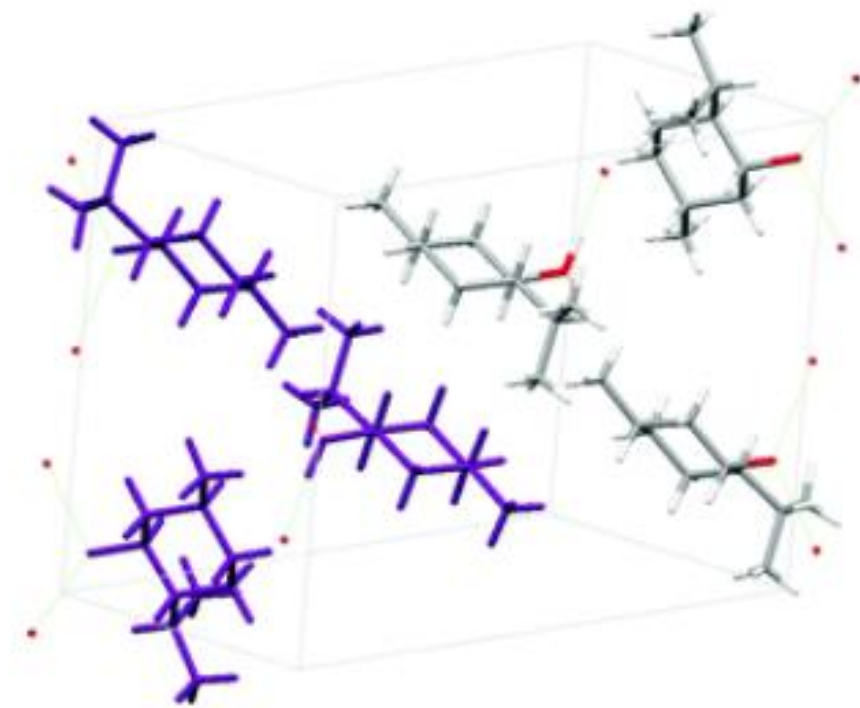
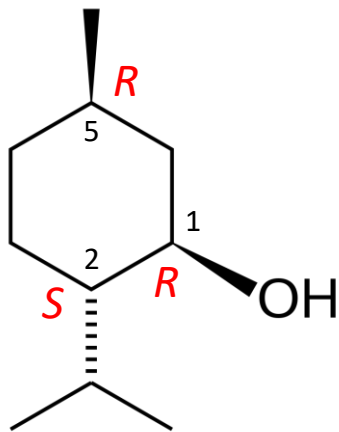
Enantiómeros o formas enantioméricas son estructuras que corresponden a imágenes especulares no superponibles. Tienen lugar cuando hay uno o varios centros, ejes, planos quirales o una combinación de estos. En el caso del alcanfor, hay un centro quiral (se suelen marcar con un asterisco), que hace que las imágenes especulares no sean superponibles. En átomos de carbono, los centros quirales acontecen cuando las cuatro valencias del carbono se emplean uniéndose a átomos o grupos de átomos diferentes. Una particularidad de los enantiómeros es que cada uno de ellos hace girar el plano de la luz polarizada con el mismo valor, pero sentido contrario: a la derecha (+), dextrógiro, o a la izquierda (-), levógiro. La terminología *R* o *S*, en cambio, permite identificar la naturaleza de un centro quiral, esto es, su organización espacial, y no obedece a cualidades físicoquímicas del compuesto. Así, compuestos diferentes pueden ser *R*-(+) o *R*-(-), por ejemplo. La nomenclatura *D* o *L*, además, es arbitraria. Facilita la identificación, no obstante, cuando hay varios centros quirales presentes, como sucede, por ejemplo, en los azúcares.



Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

Sólidos moleculares: mentol

El DL-mentol (mezcla racémica*) cristaliza en el sistema triclínico, siendo los parámetros de celdilla a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$: $a = 11.952\text{ \AA}$, $b = 12.477\text{ \AA}$, $c = 12.786\text{ \AA}$, $\alpha = 117.50^{\circ}$, $\beta = 99.01^{\circ}$, $\gamma = 103.87^{\circ}$. En cada celdilla unidad hay 6 moléculas de mentol (3 son D-mentol y 3 son L-mentol). El enantiómero natural es el L-(-)-mentol, que funde a $43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al ser un compuesto poco polar, se solubiliza en agua solo ligeramente.



L-(-)-mentol

(-)-(1R,2S,5R)-mentol

(1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexanol

Estructura cristalina del DL-mentol

*Mezcla racémica es una mezcla de ambos enantiómeros al 50%.

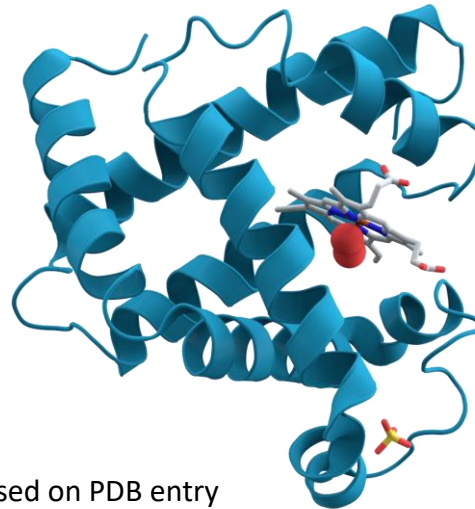
Enlace (IV) – Interacciones intermoleculares

La unión hace la fuerza

Aparte de la importancia de las interacciones débiles para comprender mejor las propiedades físicas de las sustancias, son una pieza clave desde un punto de vista biológico ya que la forma de las proteínas, la interacción entre las hélices del ADN, la interacción entre un sustrato y una proteína, la acción de un fármaco, las reacciones metabólicas, la respiración celular y un sinfín de procesos, solo tienen lugar gracias a este tipo de interacciones débiles. La vida no podría explicarse si no fuera por toda esta combinación de fuerzas que hacen posible que esta impresionante maquinaria se mantenga con éxito. La mayoría de las moléculas presentan diferentes tipos de interacciones a la vez. Es su naturaleza y su número medio, en razón de la temperatura, lo que va a determinar el estado en el que se encuentren y las propiedades que exhibirán.

MIOGLOBINA

Su función básica
es almacenar oxígeno



→AzaToth - self made based on PDB entry