

# Momentos Dipolares y Estructura Molecular

Por H. R. DAVIDSON

General Aniline and Film Corporation, Easton, Pennsylvania (U.S.A.)

The Journal of Chemical Education, Noviembre de 1950, págs. 598-603 inc.

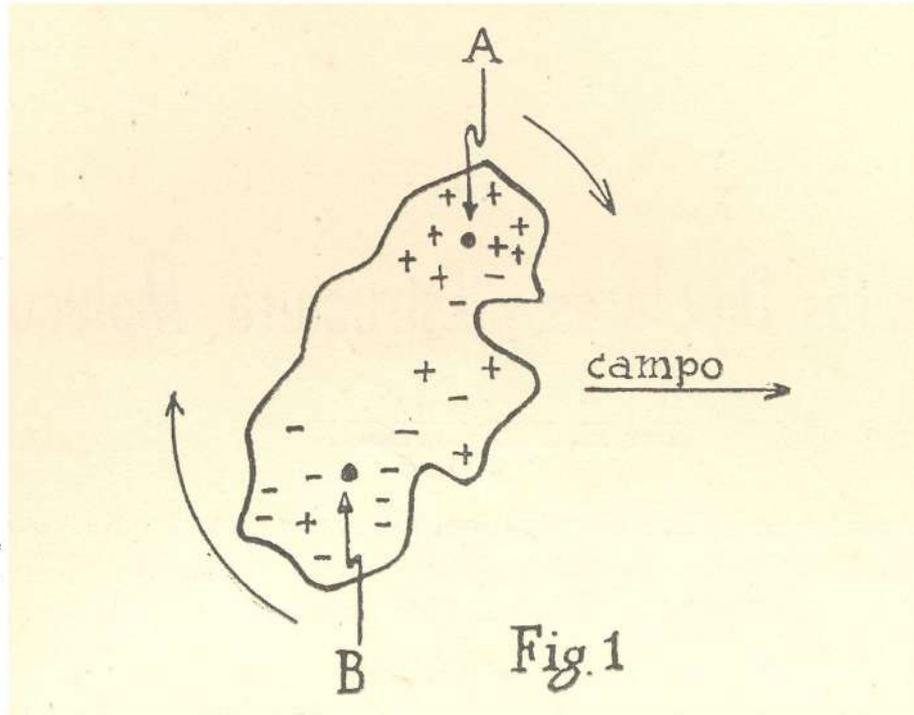
Traducción de Luis Alberto Castellanos

La medida de los momentos dipolares, es un proceso agradablemente simple, los aparatos que se requieren son relativamente simples y su manejo está al alcance de cualquier estudiante universitario inteligente (N. del T. Fiel traducción del original inglés). Aunque a veces es algo oscura la interpretación de los valores del momento dipolar, las interpretaciones relativas, tal como las que se hacen entre moléculas similares, son a menudo bastante sencillas y útiles. Sin embargo, y a pesar de lo antes dicho, parece haber una notable resistencia, por parte de los químicos orgánicos, a usar medidas del momento dipolar en las determinaciones de la estructura molecular. El propósito de este artículo, es precisamente procurar una revisión simple de la teoría de los momentos dipolares, la descripción de los aparatos y procedimientos para hacer las medidas y cálculos y, finalmente, demostrar la utilidad de las medidas, usando unos pocos de los resultados obtenidos en nuestro laboratorio. Excepto estos resultados de muestra, nada nuevo habrá en este artículo. No obstante, tenemos la esperanza de que una revisión elemental de la teoría y la práctica,

ayudará a promover una mayor difusión del uso de las medidas del momento dipolar.

*Teoría de los momentos dipolares (3, 4, 6, 8)*

Un dipolo eléctrico se forma por la separación de cargas en un



cuerpo más o menos rígido. Por ejemplo, en la figura 1, el centro de la carga + está en A y el de la carga - en B, y el cuerpo se halla polarizado. Cuando este cuerpo se coloque en un campo eléctrico, tenderá a girar en el sentido de las agujas del reloj, hasta que una recta que una los puntos A y B, sea paralela al campo. Si llamamos  $d$  a la distancia entre los centros, y  $e$  a la carga total negativa (o positiva) el momento es, simplemente:

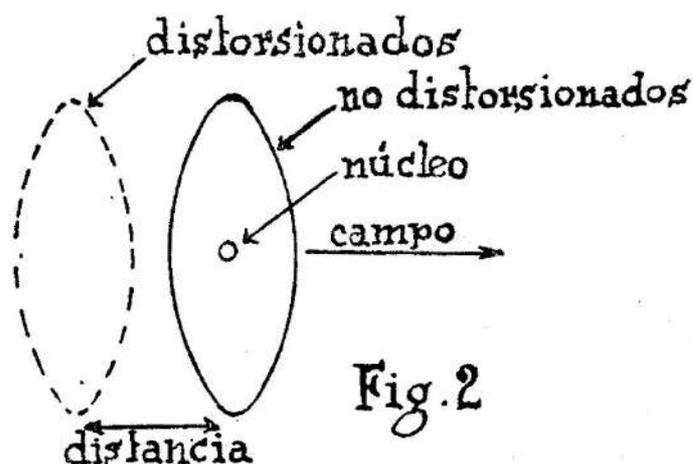
$$m = de \tag{1}$$

Naturalmente que existe un momento individual entre dos cargas desiguales, o mejor dicho, entre cada par de cargas desiguales, pero si todos estos momentos individuales se suman vectorialmente, la resultante estará dada por la ecuación antes indicada (ecuación 1). Debe notarse que el cuerpo mostrado en la figura 1, no está cargado: tiene igual número de cargas positivas y negativas. El momento resulta no de la carga neta, sino de la separación de las cargas opuestas. Por

consiguiente, si los puntos *A* y *B* coinciden, es decir, si no hay una neta separación de las cargas, el momento es nulo.

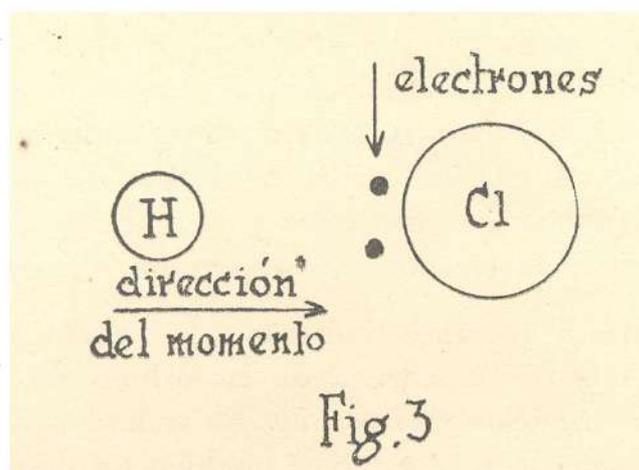
En general, las tres fuentes más importantes de momentos dipolares moleculares son: la distorsión de las órbitas electrónicas, la distribución desigual de los electrones y la resonancia. Cada una de ellas se considerará brevemente en los párrafos siguientes.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un átomo, resulta un desplazamiento de la posición normal de las órbitas de sus electrones, de tal modo, que el núcleo y las órbitas no se hallan ya en el mismo plano. Como consecuencia, se produce también un desplazamiento de los centros de carga y, como resultado, aparece un momento. Este caso es el que se muestra, para el caso del hidrógeno, en la figura 2. El



centro de carga ha sido desplazado, en una pequeña porción, de modo que hay un momento cuyo valor es el producto de carga por la distancia que las separa (ec. 1). Y puede resultar que en una molécula, cada átomo sufra esta misma distorsión. Sin embargo, el momento que así se forma, no es permanente, sino que desaparece tan pronto como se retira el cuerpo del campo; este fenómeno se designa también como polarización óptica, y en las ecuaciones se indica como  $P_o$  (ecuaciones 4 y 5 más adelante); como el momento debido a la distorsión no es permanente, se le excluye en los cálculos (ec. 5).

El momento formado en una molécula por efecto de la desigual distribución de los electrones, se puede ejemplificar esquemáticamente con la molécula  $\text{HCl}$  que se muestra en la figura 3. En ella, el par



de electrones que forma el enlace entre hidrógeno y cloro, está unido más firmemente al átomo de cloro, lo cual causa que el centro de la carga negativa se desplace hacia el cloro, mientras que el centro de la positiva se mantiene en su sitio; de ello resulta entonces la formación de un dipolo por separación de los centros de carga. Por convención, este momento se considera dirigido hacia el cloro, según lo indicado en la figura, y en general, en la dirección de los electrones desplazados.

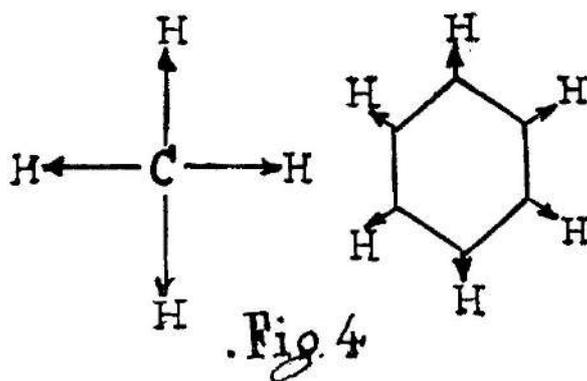
El fenómeno ejemplificado por el HCl de la figura 3, sucede en mayor o menor grado en todo enlace de átomos diferentes. La dirección y una estimación del valor del momento del enlace, se puede deducir, de un modo general, de las electronegatividades dadas en la tabla I. El momento estará dirigido hacia el átomo más electronegativo, y será mayor a medida que aumente la diferencia de las electronegatividades de los átomos del enlace.

TABLA I

Electronegatividades de algunos elementos (7)

Elemento	Electr.	Elemento	Electr.	Elemento	Electr.
K	0.8	H	2.1	Br	2.8
Na	0.9	P	2.1	Cl	3.0
Ca	1.0	I	2.4	N	3.0
Mg	1.2	C	2.5	O	3.5
Sn	1.7	S	2.5	F	4.0

No obstante, en el caso de las moléculas simétricas, el momento resultante del enlace es cero. Consideremos las moléculas de la figura 4. Aunque en cada C—H hay un momento propio, está contrabalan-



ceado por los momentos de los otros enlaces, dando la combinación total un valor nulo. Como no existe ningún momento en estas moléculas simétricas, se les llama moléculas no polares. Es claro que al ser colocadas en un campo eléctrico tendrán momento, pero éste será debido a la distorsión, y no a la distribución desigual de los electrones.

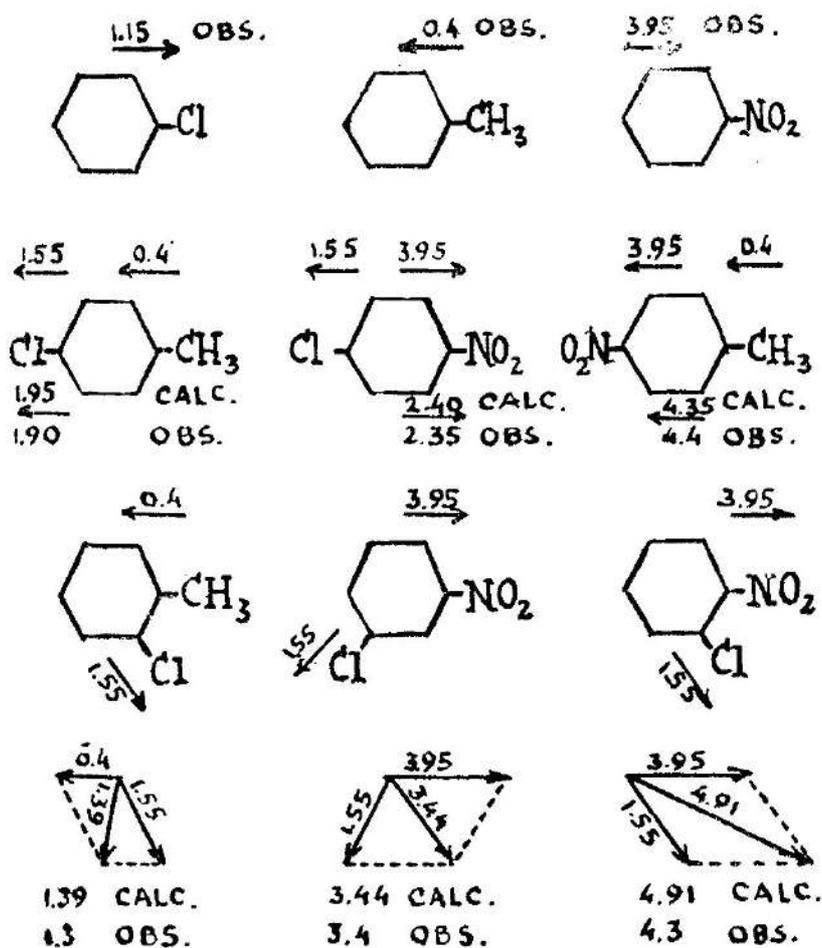


Fig. 5

En la figura 5, se muestran algunas moléculas polarizadas, o sea, moléculas con un momento dipolar permanente. En el caso de estas moléculas asimétricas, el momento de enlace no está contrabalanceado, de donde, el momento resultante es mayor que cero. Las magnitudes y sentidos de los principales momentos de enlace (4) se dan con el momento medido para el total de la molécula, como una unidad. Las unidades de medida para el momento, son  $10^{-18}$  unidades electrostáticas, y se llaman "unidades debye". La aditividad vectorial de los momentos, es claramente visible. La similitud entre lo calculado y lo observado, es menor para los momentos de las moléculas disubstituidas en orto y meta que en las para. Esto probablemente se deba a la interacción entre los sustituyentes, que los hace alejarse uno del otro, causando así un momento menor de lo que sería de esperar. Y como confirmación de lo dicho, este efecto se hace sentir más en los casos de sustituciones en orto, pues los grupos se hallan así más juntos.

La suma vectorial de los momentos de enlace, se convierte en un problema considerablemente más complejo cuando se trata de moléculas no planas. En esos casos, se deben resolver tridimensionalmente. Aun se pueden producir mayores complicaciones, si se considera la posibilidad de una rotación alrededor de un enlace simple. A pesar de ello es válido el concepto general de la adición vectorial de los momentos dipolares. Como referencia, damos diversos valores de momentos dipolares en la tabla II.

TABLA II

Momentos de enlace (2) \*

Enlace	Momento	Enlace	Momento	Enlace	Momento
H—C	0.2 db	C≡N	3.3	C—Cl	1.7
H—N	1.5	C—O	0.9	C—Br	1.6
H—P	0.55	C=O	2.5	C—I	1.4
H—O	1.6	C—S	1.2	N—O	0.5
H—S	0.8	C=S	3.0	N=O	1.9
C—N	0.4	C—F	1.5		

\* db significa debyes.

El efecto de la resonancia sobre el momento dipolar, se produce del modo que se muestra en la figura 6. Aparecen dibujadas cinco

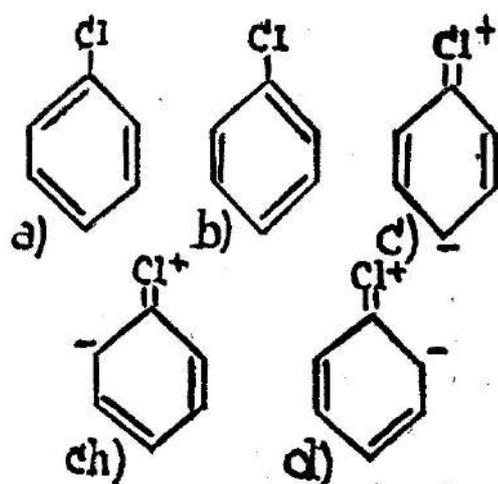


Fig. 6

estructuras de resonancia; la *a* y la *b* no afectan el momento total resultante, puesto no dan lugar a separación de carga; en cambio, las *c*, *ch* y *d* sí que lo tienen, y así dan lugar a un momento dipolar. Empero la estructura del clorobenceno es una suerte de combinación entre esas estructuras (N. del T.: ver el artículo sobre resonancia, pR: I, 2, 90) donde predominan la *a* y la *b*, y por tanto, el momento dipolar será la suma vectorial, debidamente equilibrada y controlada, del enlace C—Cl y de las estructuras de resonancia polarizadas.

Una estimación cuantitativa del efecto de la resonancia se obtiene del manejo de la tabla III (3). Si los momentos dipolares de los compuestos, tanto alifáticos como aromáticos que se dan en la tabla tuvieran su origen solamente en el enlace entre el carbono y el grupo sustituyente, sería dable esperar una notable aproximación entre los valores de unos y otros; pero los dos valores, el alifático y el aromático no coinciden. El momento observado para el compuesto halogenado aromático es menor que el alifático, y lo contrario sucede para el compuesto de —NO<sub>2</sub>: estas diferencias se deben a la resonancia. Que estas diferencias están en general de acuerdo con la adición vectorial de los momentos, se puede demostrar del siguiente modo: la dirección del enlace C—Cl, se sabe que es del C al Cl, como se muestra en la

figura 5. El momento producido por la resonancia, de acuerdo con la figura 6, va del Cl al C, es decir, contrario al otro. Podemos entonces esperar que las estructuras de resonancia hagan decrecer el valor del momento de polarización de los compuestos aromáticos halogenados, lo cual está de acuerdo con los valores expresados en la tabla III.

TABLA III

Momentos dipolares de compuestos aromáticos y alifáticos

Subs.	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
H	0,00	0,00
CH <sub>3</sub>	0,00	0,41
OH	1,68	1,61
Cl	1,87	1,55
I	1,60	1,30
CN	3,44	3,90
NO <sub>2</sub>	3,02	3,95

*Medidas de la constante dieléctrica*

El momento dipolar de una substancia, se puede determinar midiendo su constante dieléctrica, diluida en un medio nopolar, tal como el benceno. Como la constante dieléctrica de un líquido es simplemente la relación entre la capacidad de un condensador vacío y la del mismo lleno del líquido en cuestión, los momentos dipolares se pueden calcular a partir de medidas de capacidad eléctrica. Los aparatos para este tipo de medidas, consisten en un tipo de célula adecuada, un circuito de puente adecuado, un oscilador, un amplificador y un detector null (N. del T.: El término "null detector", no tiene traducción directa; lo más similar sería detector de punto cero, como los galvanómetros, pero hemos preferido dejarlo como detector null).

La célula que usamos generalmente en nuestro laboratorio, es la que se muestra en la figura 7. Consiste en un cilindro interior con un hilo de tungsteno extendido entre los extremos del tubo y saliendo al exterior a través de las paredes, según se ve; un segundo tubo concéntrico que también lleva filamento de tungsteno y envolviendo a ambos, un tubo grande con dos bocas, que sirve como baño estabilizador de la temperatura. En el estrecho espacio que media entre los

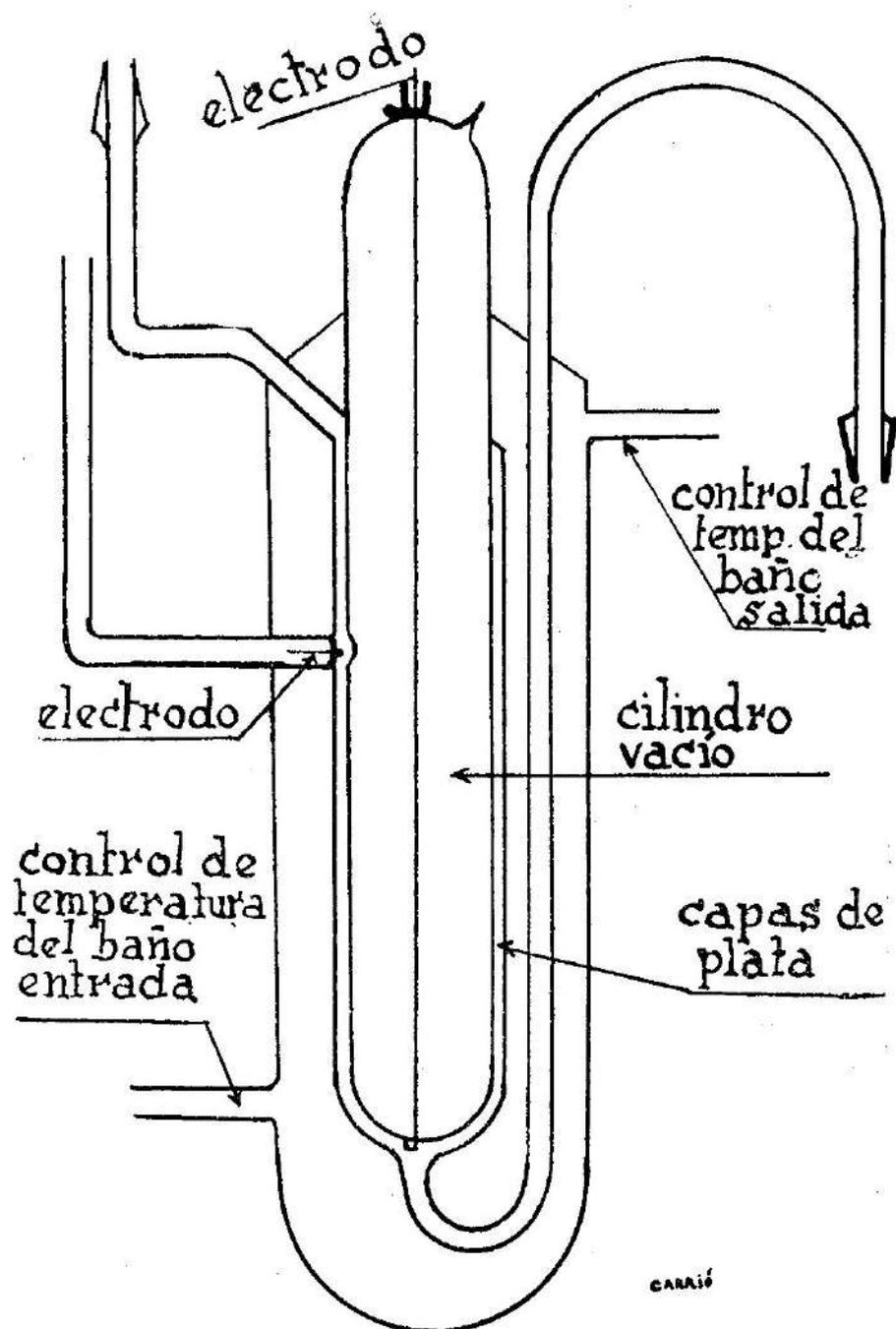


Fig. 7

dos cilindros interiores, se coloca una solución plateadora, de modo que las superficies queden cubiertas de una capa de plata conductora. Los dos electrodos así formados, están separados por aire cuando el aparato está vacío, o por la solución a medir cuando está lleno. (La capacidad eléctrica de esta célula llena es de unos 100 micromicrofaradios —mmf— y se necesitan 15 cm<sup>3</sup> para su uso). El contacto eléctrico de los electrodos, se realiza mediante los hilos antes nombra-

dos; durante el proceso, se bombea continuamente agua a temperatura constante, y de ese modo la célula y su termorregulador se pueden manejar como una unidad. Se puede obtener una célula más barata y sencilla sin la parte del baño, pero entonces debe usarse colocada en un termóstato, y la que damos, aunque difícil de construir, es de muy práctico uso.

Todo el equipo eléctrico que se requiere para el manejo del aparato se puede obtener en el comercio, aunque también se puede construir en el laboratorio, por supuesto. El puente debe ser capaz de medir capacidades entre 10 y 1000 mmf, con una precisión de  $\pm 0,1$  mmf. En el laboratorio nuestro usamos un oscilador de audio frecuencia corriente generalmente dispuesto para 1000 ciclos por segundo, para el manejo de un puente de capacitancia de la General Radio Co. Como detector null, usamos un audio amplificador convencional, alimentando un microamperímetro que mide hasta 500. Al operar, se equilibra el puente, con y sin la célula, y la diferencia de capacidad necesaria para equilibrar el puente nos da la capacidad de la célula; la posición de equilibrio se obtiene cuando el microamperímetro marca cero. Con una pequeña práctica, esta operación se realiza en muy poco tiempo.

Nuestro procedimiento para medir constantes dieléctricas es el siguiente: se empieza por limpiar la célula con acetona, y se seca pasando una corriente de aire bien seco; para esto se usa una pera de goma. Se mide la capacidad de la célula vacía y así limpia, y luego se vuelve a medir llena de benceno puro. Este método, sirve para calcular la verdadera capacidad de la célula, por medio de la siguiente ecuación:

$$\epsilon = \frac{C_S - C_L}{C_a - C_L} \quad (2)$$

en donde  $C_S$  es la capacidad de la célula llena,  $C_a$  es la capacidad de la célula vacía y  $C_L$  es la capacidad debida a las uniones de la célula con el puente.  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del líquido, que para el caso del benceno es de 2,268 a 25°. Si los electrodos son cortos,  $C_L$  es pequeño y se puede despreciar; pero si fuera apreciable y el momento dipolar a medir es débil, entonces debe siempre tenerse presente en los cálculos.

Continuando con el proceso, se limpia y seca la célula como antes: se vuelve a pasar aire seco hasta que el valor para el aire sea igual al hallado la primera vez, lo cual nos servirá como criterio del grado de sequedad obtenido, condición indispensable si se desean obtener resultados exactos. Finalmente se coloca el líquido problema y se realizan las medidas definitivas; para calcular la constante dieléctrica del líquido, se utiliza la ecuación 2. La pera de goma y el tubo desecador se conectan al tubo de la izquierda y se aspira el líquido a estudiar por el de la derecha. Cuando se procede al secado, el tubo secador se conecta por el lado derecho y en el de la izquierda se coloca una válvula de tal modo, que cuando se presiona el aire por el lado derecho, la válvulas se abra, pero cuando dicha presión disminuya, la válvula se cierre, de tal modo, que sólo pase aire seco por el interior.

Se procede a realizar medidas con varias muestras de problema, todas ellas disueltas en un disolvente no polar, tal como el antedicho benceno, y se hace una gráfica relacionando los valores hallados con la proporción del soluto al solvente, en peso. Como ejemplo, damos la gráfica de la figura 8, referente al nitrobenceno. Vemos en ella

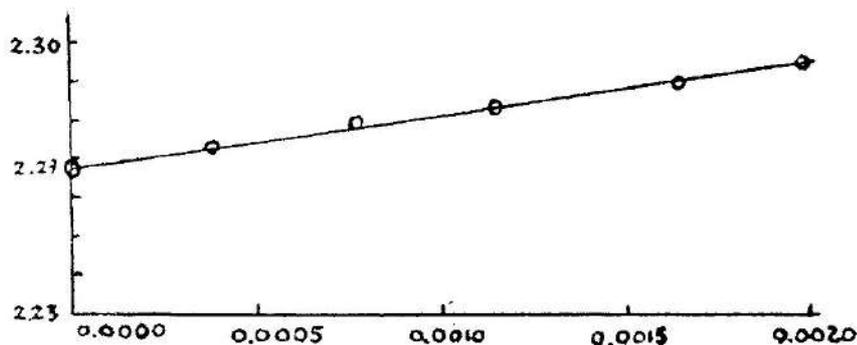


Fig. 8

una línea recta, con la que coinciden bien los puntos hallados cuando las soluciones son diluídas, pero que se apartan ligeramente al aumentar la concentración, por efectos de interacción molecular.

#### *Cálculo del momento dipolar*

La pendiente  $S$  de la gráfica realizada, en nuestro caso para la figura 8, se puede calcular en base a la relación entre la diferencia de la constante dieléctrica dividida por la diferencia de la propor-

ción en peso, para dos puntos cualesquiera de la gráfica. En el ejemplo, el valor de esa pendiente es de 14,0. El momento dipolar del soluto, que se simboliza por  $\mu$ , se puede calcular de las siguientes ecuaciones:

$$P = \frac{M_2}{\rho_1} \times \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^2} S + \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \times \frac{M_2}{\rho_2} \quad (3)$$

$$P_0 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \times \frac{M_2}{\rho_2} \quad (4)$$

$$\mu = 0,0127 \times 10^{-18} \sqrt{(P - P_0)T} \quad *$$
 (5)

\* En unidades electrostáticas.

y donde  $\mu$  = momento dipolar,  $P$  = polarización molar,  $P_0$  = polarización óptica,  $M_2$  = peso molecular del solvente,  $\rho_1$  = densidad del solvente,  $\rho_2$  densidad del soluto,  $\epsilon_1$  = constante dieléctrica del solvente,  $n_2$  = índice de refracción del soluto,  $T$  = temperatura absoluta a la cual se han hecho todos los experimentos y  $S$  = pendiente de la gráfica de la constante dieléctrica contra la proporción en peso del soluto en el solvente.

Las ecuaciones 4 y 5, han sido dadas por Debye (4) y la ecuación 3 fué obtenida por derivación en nuestro laboratorio, para reemplazar al método gráfico aconsejado por ese autor.

Para calcular el momento dipolar a partir de estas ecuaciones, es necesario que tanto el índice de refracción como la densidad del soluto puro se hagan a la misma temperatura que se usa para  $\epsilon$ , comúnmente a 25°. Es claro que los valores de las densidades son fácilmente asequibles, pero las medidas del índice de refracción, especialmente en el caso de los sólidos, a menudo resultan difíciles; sin embargo, es posible eliminar la medida de  $n$ , calculando  $P_0$  directamente de los datos tabulados sobre refractividades de enlace. Para lograr la precisión generalmente requerida para  $P_0$ , las refractividades son aditivas, y en la mayoría de los casos, conocidas con suficiente precisión. Como referencia, en la tabla IV damos los datos de las refractividades de enlace (5) (9). El valor de  $P_0$  para el nitro-

benceno, se calcula del siguiente modo: en la molécula  $C_6H_5NO_2$  hay 5 enlaces C—H, 6 enlaces C—C (arom.), 1 N—C, 1 N—O y 1 N=O. Por lo tanto:  $P_0 = 5 \times 1,7 + 6 \times 2,7 + 1 \times 1,5 + 1 \times 1,7 + 1 \times 4,8 = 32,7$  cc.

TABLA IV

Refractividades de enlace (9)

Enl.	Refr.	Enl.	Refr.	Enl.	Refr.
H—F	1,90 cc.	C=N	4,93	Cl—Cl	11,64
H—O	1,88	N=O	4,80	C—S	4,67
H—N	1,87	C—F	1,60	C—Cl	6,57
H—C	1,70	C—O	1,46	C—Br	9,47
H—S	4,77	C—N	1,45	C—I	14,51
H—Cl	6,67	C—C	1,21	N—Cl	6,91
H—Br	9,17	N—N	1,46	C=C	4,16
H—I	13,74	N—O	1,72	C≡C	6,40
C=O	3,42	O—O	2,22	C <sub>ar</sub> —C <sub>ar</sub>	2,73 (a)
C=S	12,50	S—S	8,15	C <sub>na</sub> —C <sub>na</sub>	2,78 (b)

(a) indica enlace del benceno. (b) enlace del naftaleno.

#### *Momentos dipolares y estructura molecular*

Eran necesarios informes acerca de la posibilidad de la formación Zwitterion de iones en el fenil-azo-1-naftilamina. Se hicieron entonces medidas de momentos dipolares en la 1-naftilamina, y en la 2- y 4-fenil-azo-1-naftilamina. Los resultados de las medidas y las estructuras de estas tres moléculas, se muestran como *a*, *b* y *c* en la figura 9.

El azobenceno, a causa de su simetría, carece de momento dipolar. Por lo tanto, es algo sorprendente el notar las diferencias de valores entre la 1-naftilamina, y la 2- y 4-fenil-azo-1-naftilamina, en lo que se refiere a valores comparados. En caso de no haber estructuras de resonancia era de esperar que los tres tuvieran el mismo momento; la pequeña diferencia entre la 1-naftilamina y el 2-fenil-azo-1-naftilamina, se puede considerar proveniente del fenómeno usual de resonancia, pero la sensible diferencia del valor para el compuesto "para", implica un efecto de resonancia grandemente aumentado. La estructura

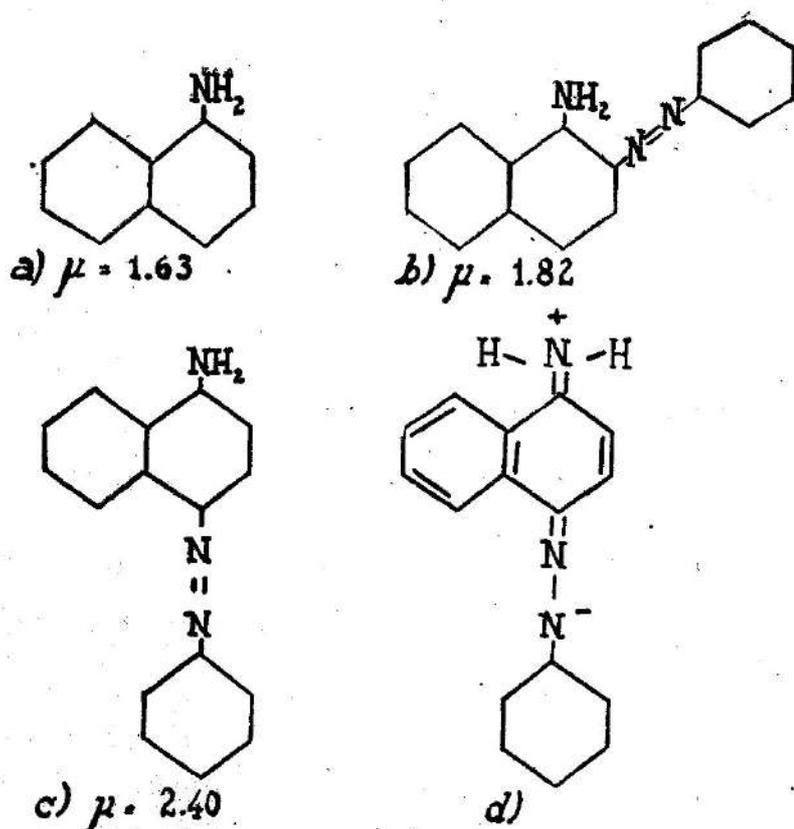


Fig. 9

de resonancia que se indica en *d*, parece altamente factible. Esta estructura en cadena de una forma de resonancia (o formación de Zwitterion), ha sido indicada para varios colorantes azoicos con uniones en "para", por Bergmann y Weizmann (1).

Si, como parece surgir del estudio de los momentos dipolares, son posibles un alto número de formas de resonancia, en los compuestos "para", entonces estos compuestos deben existir con un nivel de energía menor que los "orto", y en consecuencia, en una reacción en la cual se formen ambos tipos (reacciones del primer grado) es de esperar que se produzca el derivado "para" en mayor proporción que el "orto": hemos comprobado que así es.

Otro problema surgió cuando un compuesto cuyo análisis indicaba la fórmula C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> fué sintetizado en el laboratorio, problema que se planteó acerca de su estructura. ¿Se trataba de un anillo de diez puntas, es decir, de una estructura simétrica? En caso de ser así, debía tener un momento nulo. Pero las medidas realizadas indicaron que

tenía un momento cuyo valor era  $2,0 \pm 0,1$  unidades debye. Era entonces obvio que la molécula no era simétrica, y por consiguiente no podía tratarse de un anillo.

En otro caso, deseábamos conocer la posición del hidrógeno central en el compuesto 4-metil-diazo-aminobenceno, que se muestra en la figura 10 a. Debido a la complejidad de su molécula, resulta difícil

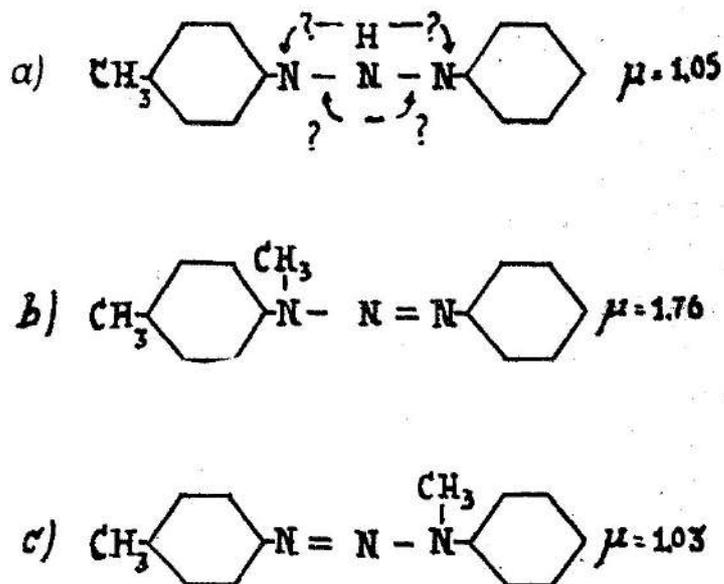


Fig. 10

una interpretación de su estructura en base a las indicaciones del momento dipolar. Los compuestos indicados en *b* y *c* fueron entonces sintetizados (trabajo éste efectuado por C. Benbrooke, quien sugirió el estudio de este problema, y E. Aiken) y se midieron los momentos dipolares de todos tres compuestos; estos datos se hallan en la figura. Dentro de los límites marcados de precisión, los momentos de *a* y *c* eran idénticos, pero el de *b* era notoriamente diferente. De ello se deduce que la posición del hidrógeno central en el *a*, es la misma que la del metilo central en el *c*.

Estos son algunos de los casos que han sido estudiados en nuestro laboratorio; hemos usado tal vez los más sencillos como ejemplos ilustrativos, pero casos más complejos se pueden ver en cualquier buen estudio del problema (3, 4, 6), y éstos los citamos para hacer notar

que esta clase de información es útil en la solución de muchos complejos problemas de la química.

### *Agradecimientos*

El autor desea expresar su gratitud y simpatía por la labor hecha por el Sr. G. W. Wright al realizar la mayoría de las medidas consignadas en este artículo, y al Dr. L. T. Hallett por la revisión del manuscrito.

### *Bibliografía*

- (Los números entre paréntesis en el artículo, corresponden a los que siguen.)
- (1) BERGMANN & WEIZMANN, *Trans. Faraday Soc.* 32, 1318.
  - (2) BERNTHSEN, A. & SUDBOROUGH, J. J. "Text Book of Organic Chemistry". D. Van Nostrand, New York. 1941. pág. 1284.
  - (3) BRANCH & CALVIN. "The Theory of Organic Chemistry", Prentice Hall Inc., New York, 1941. Capítulo V.
  - (4) DEBYE, P. "Polar molecules". Dover Publication, 1945. New York.
  - (5) DENBIGH, K. G. *Trans. Faraday Soc.*, 36, 936.
  - (6) LE FEVRE, R. J. W. "Dipole Moments". Methuen & Co. Ltd. Londres. 1948.
  - (7) PAULING, L. "The Nature of Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939. Pág. 64.
  - (8) *Trans. Faraday Soc.*, 30, 677-904 (1934).
  - (9) WATERS, W. A. *J. Chem. Soc.* 1942, 153.