

TEMA 4.

EFFECTOS ELECTRÓNICOS.

ENLACES DESLOCALIZADOS.

1. Estructuras de resonancia.
 - 1.1. Contribución de las estructuras resonantes.
 - 1.2. Cómo dibujar estructuras resonantes
2. Efecto inductivo.
3. Efecto conjugativo.
4. Orbitales deslocalizados y aromaticidad

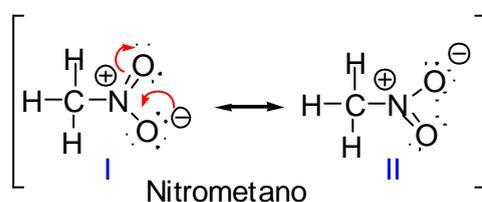
TEMA 4. EFECTOS ELECTRÓNICOS. ENLACES DESLOCALIZADOS.

1. Estructuras de resonancia. 1.1. Contribución de las estructuras resonantes. 1.2. Cómo dibujar estructuras resonantes. 2 Efecto inductivo. 3. Efecto conjugativo. 4. Orbitales deslocalizados y aromaticidad.

1. Estructuras de resonancia.

Algunas moléculas orgánicas se pueden representar mediante dos o más estructuras de Lewis, que difieren entre sí únicamente en la colocación de los electrones y que se denominan **estructuras resonantes**. En estos casos, la molécula tendrá características de ambas estructuras y se dice que en realidad la molécula es un **híbrido de resonancia** de las estructuras resonantes. El método de la resonancia permite saber, de forma cualitativa, la estabilización que puede conseguir una molécula por deslocalización electrónica. Cuanto mayor sea el número de estructuras resonantes mediante las que se puede describir una especie química mayor será su estabilidad.

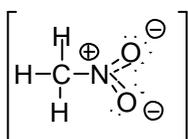
El concepto de estructuras resonantes se puede aplicar en la descripción del nitrometano, que se puede representar mediante las dos estructuras de Lewis que se indican a continuación:



En realidad el nitrometano no es la estructura resonante I ni tampoco la estructura resonante II, sino del resultado que se obtendría al mezclar las características asociadas a la estructura I y a la II.

Una forma de describir el híbrido de resonancia consiste en encerrar entre corchetes a todas las estructuras resonantes conectándolas entre sí mediante una flecha de doble punta, tal y como se describe más arriba.

Otra forma de representar el híbrido de resonancia consiste en representar la carga como *deslocalizada* o *esparcida* entre varios átomos, como se indica en la siguiente figura.



1.1. Contribución de las estructuras resonantes.

La mayor o menor contribución de las estructuras resonantes a la descripción de la molécula se puede relacionar con la mayor o menor estabilidad que teóricamente puede atribuirse a cada estructura. De forma cualitativa se puede evaluar esta mayor o menor estabilidad teniendo en cuenta los siguientes puntos:

1. Una estructura resonante será tanto más estable cuanto mayor sea el número de enlaces formales que posea.
2. Las estructuras iónicas con separación de cargas son más inestables que las no cargadas.
3. Entre dos estructuras resonantes con separación de cargas, y en igualdad de otras condiciones, será más importante la estructura con la carga negativa en el átomo más electronegativo.
4. Las estructuras resonantes con octetos completos en todos los átomos de la segunda fila del Sistema Periódico son particularmente estables, aunque ello suponga la presencia de una carga positiva en un átomo electronegativo.

1.2. Cómo dibujar estructuras resonantes.

1. Dibujar una estructura de Lewis para el compuesto en cuestión.
2. Tomando como base la estructura de Lewis acabada de dibujar se dibuja otra estructura de Lewis de manera que:
 - a) Todos los núcleos mantengan su posición original.
 - b) Se mantenga el mismo número de electrones apareados.

2. Efecto Inductivo.

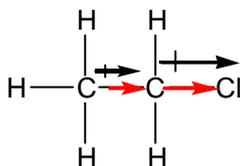
La diferente electronegatividad de los átomos que constituyen las moléculas orgánicas y las interacciones secundarias entre sus orbitales provocan la aparición de ciertos efectos de polarización y deslocalización electrónica. Uno de ellos es el **efecto inductivo** que se puede definir como la polarización de un enlace provocada por un átomo o un grupo atómico a lo largo de una cadena carbonada.

Por ejemplo, en la molécula de cloroetano existe un enlace C-Cl polarizado debido a la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el cloro. Como consecuencia de ello, sobre el átomo de cloro existirá una fracción de carga negativa y sobre el átomo de carbono una fracción de carga positiva. Este átomo de carbono cargado positivamente atraerá hacia sí los tres pares de electrones que le unen a los otros tres átomos y por tanto en el otro átomo de carbono de la molécula aparecerá

una fracción de carga positiva, aunque menor que en el átomo de carbono unido directamente al cloro.

El efecto inductivo es permanente y por tanto no es un fenómeno que ocurra en un momento dado en la molécula. Hay que tener en cuenta que el efecto inductivo decrece rápidamente al aumentar la distancia al origen del desplazamiento electrónico, y en la práctica se puede despreciar a partir del segundo átomo de la cadena. El efecto inductivo no supone deslocalización de la densidad electrónica sino simplemente acercamiento de ésta a uno de los átomos, quedando los electrones en su orbital.

El efecto inductivo puede ser electrón-atrayente, como el del átomo de cloro en el cloroetano, o electrón-dador como el del grupo alquilo en la molécula anterior. El efecto inductivo se representa transformando el enlace en una flecha y se indica como +I o -I según el efecto sea electrón-dador o electrón-atrayente.



Polarización del enlace C-C de la molécula de cloroetano por el efecto inductivo del enlace C-Cl adyacente

Tomando como referencia el H, cuyo efecto inductivo se considera 0, aquellos átomos, o grupos de átomos, cuya electronegatividad es mayor que la del C se considera que tienen efecto inductivo -I. Este tipo de átomos, o grupos de átomos, se clasifican como electrón-atrayentes, ya que atraen hacia sí el par de electrones del enlace dejando sobre el átomo de carbono al que están unidos una densidad de carga positiva.

Por otro lado, aquellos átomos, o grupos de átomos, que tienden a desplazar la densidad electrónica sobre el átomo de carbono al que están unidos se dice que tienen un efecto inductivo +I, y se clasifican como grupos electrón-dadores. En este grupo cabe clasificar a los radicales alquílicos, los metales, y los grupos cargados negativamente.

En la tabla que se da a continuación se da una clasificación de los principales grupos orgánicos según sus efectos inductivos electrón-atrayentes o electrón-dadores.

<i>Efecto -I</i>	<i>Efecto +I</i>
-NO ₂	-O ²⁻
-CN	-CO ₂ ⁻
-CO ₂ H	-C(CH ₃) ₃
-X	-CHC(CH ₃) ₂
-OCH ₃	-CH ₂ -CH ₃
-OH	-CH ₃

3. Efecto conjugativo o mesómero.

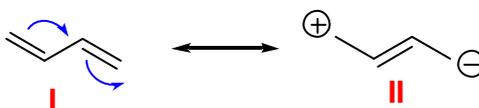
El efecto conjugativo aparece en las moléculas orgánicas cuando:

- Hay enlaces múltiples conjugados, que son los enlaces dobles, ó triples, separados por un enlace simple.
- Hay enlaces múltiples contiguos a átomos con pares electrónicos libres.

El efecto conjugativo consiste en el paso de un par de electrones compartido entre dos átomos a uno sólo de ellos, ó en la compartición entre dos átomos de un para de electrones perteneciente a uno sólo de ellos.

Este efecto ha recibido otros nombres como efecto mesómero, de resonancia, tautómero, electrómero y distintas notaciones M, E, T, etc. Actualmente se ha impuesto el nombre de efecto conjugativo y la notación K, inicial de *Konjugativ* en alemán.

La molécula de butadieno se puede representar con la estructura de Lewis I, que contiene dos enlaces dobles C-C conjugados (separados por un enlace simple C-C). El efecto conjugativo permite describir la estructura del butadieno con una estructura de Lewis que contiene un enlace doble y dos cargas de signo opuesto en los extremos de la molécula.



Como se acaba de indicar, al efecto conjugativo también se le conoce como efecto resonante. De hecho, las estructuras I y II no son más que las dos estructuras resonantes mediante las que se puede describir al híbrido de resonancia del butadieno (ver tema 1). Según las reglas de las estructuras resonantes, la estructura resonante II contribuirá muy poco al híbrido de resonancia por tres motivos:

- 1) Tiene menos enlaces que la estructura resonante I.
- 2) El átomo de carbono cargado positivamente no tiene el octeto completo.
- 3) La estructura resonante comporta separación de cargas.

Otro ejemplo de efecto conjugativo es el que se aparece en la estructura del cloruro de vinilo. Este compuesto se puede describir mediante la estructura de Lewis I. El efecto inductivo entre el doble enlace y uno de los pares electrónicos solitarios del cloro permite escribir la estructura de Lewis II. De nuevo, las estructuras I y II no son más que las dos estructuras resonantes mediante las que se puede describir al híbrido de resonancia del cloruro de vinilo (ver tema 1). La estructura resonante II contribuirá menos al híbrido de resonancia porque comporta separación de cargas.

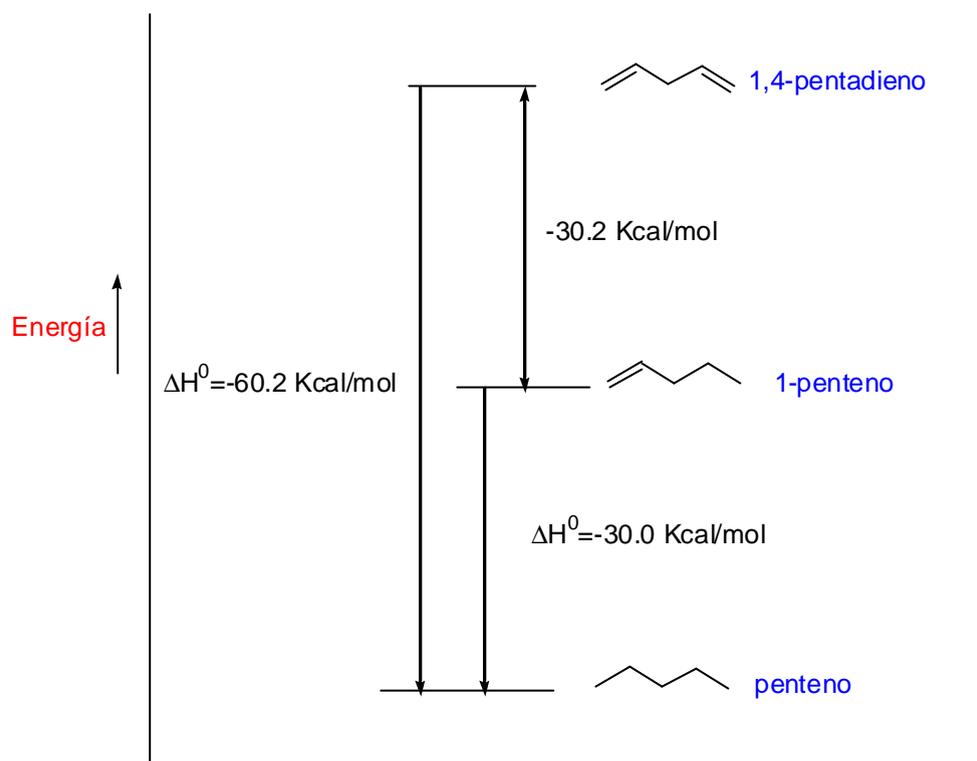
El efecto conjugativo se diferencia del efecto inductivo en que hay una cesión, o paso de electrones de un átomo a otro, que se indica mediante flechas curvas. El efecto conjugativo puede ser positivo (+K) si es electrón-dador, o negativo (-K) si es electrón-atrayente.

4. Orbitales deslocalizados y aromaticidad

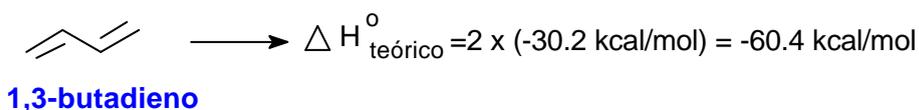
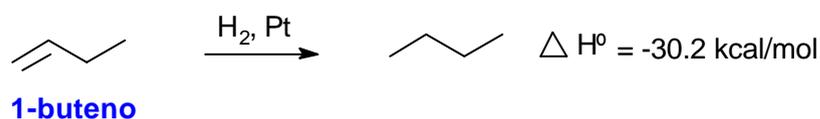
Como ya se ha explicado anteriormente, a los enlaces dobles que están separados por tan sólo un enlace sencillo les denomina dobles enlaces conjugados. Cuando los dobles enlaces están separados por dos o más enlaces sencillos no se les denomina enlaces dobles aislados. Existe una diferencia fundamental entre amasa situaciones y es que los enlaces dobles conjugados, como ahora se verá, interaccionan entre si, y el resultado de esta interacción es una estabilización adicional de la molécula, que se conoce con el nombre de energía de resonancia, energía de resonancia, energía de deslocalización e incluso con el nombre de energía de estabilización.

Para explicar este concepto recurriremos a los datos experimentales y concretamente a las denominadas energías de hidrogenación. Cuando un compuesto que contiene un enlace doble (hidrocarburo insaturado) se hace reaccionar con hidrógeno molecular, en presencia de un catalizador, se convierte en un compuesto con enlaces simples C-C (hidrocarburo saturado). Esta reacción es exotérmica y el calor que desprende en proceso se puede medir con un calorímetro. Por ejemplo, cuando se hidrogena el 1-penteno se mide un calor de hidrogenación de -30 Kcal/mol

y cuando se hidrogena el 1,4-pentadieno (compuesto que contiene dos enlaces dobles aislados), el calor que desprende la reacción es de 60.2 kcal/mol, aproximadamente el doble que se mide en la hidogenación del 1-penteno. En la siguiente figura se comparan gráficamente los procesos de hidrogenación del 1-penteno y del 1,4-pentadieno.

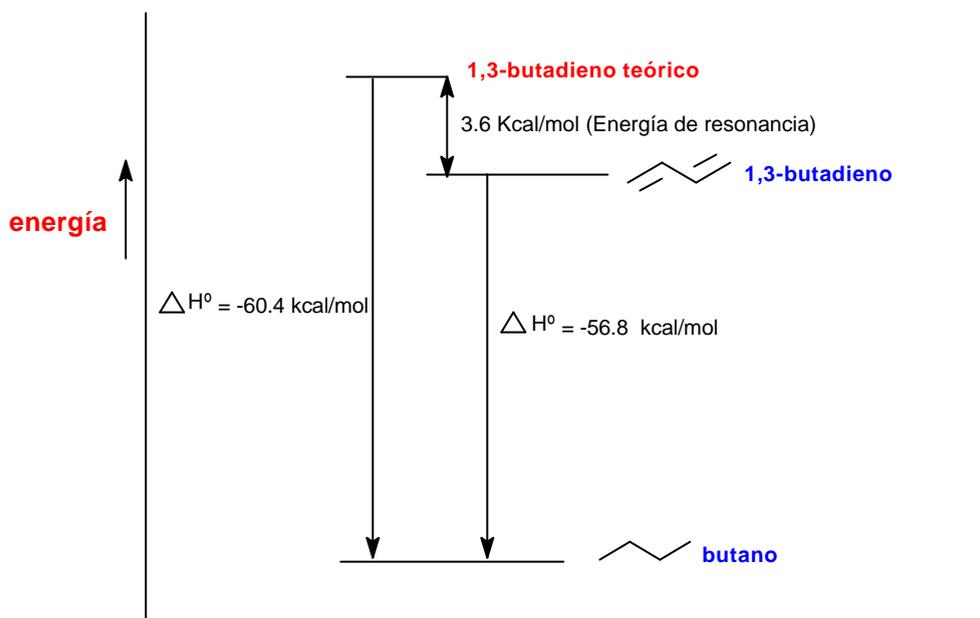


Por otro lado, la hidrogenación del 1-buteno desprende 30.2 kcal/mol y en este sentido en la hidrogenación del 1,3-butadieno se deberían medir aproximadamente 60.4 kcal/mol, que es el doble de la energía que se desprende en la hidrogenación del 1-buteno. Sin embargo, el calor de hidrogenación experimental del 1,3-butadieno es de tan sólo -56.8 kcal/mol. A la diferencia entre el valor teórico y el valor experimental se le denomina energía de resonancia.



Sin embargo, el calor de hidrogenación experimental del 1,3-butadieno es de tan sólo -56.8 kcal/mol. A la diferencia entre el valor teórico y el valor experimental, que es de 3.6 kcal/mol, se le denomina energía de resonancia de estabilización del 1,3-butadieno.

Comparación entre los calores de hidrogenación teórico y experimental del 1,3-butadieno



Para interpretar la estabilización adicional que presenta el 1,3-butadieno hay que recurrir a la teoría de Orbitales Moleculares. El butadieno está constituido por un sistema de cuatro orbitales $2p$ en cuatro carbonos adyacentes. Estos cuatro orbitales $2p$ se solapan para producir un sistema de cuatro orbitales π : dos enlazantes (Φ_1 y Φ_2) y dos antienlazantes (Φ_3 y Φ_4). En el butadieno, y en cualquier dieno conjugado, hay que acomodar cuatro electrones en los cuatro orbitales moleculares π . Los dos orbitales moleculares de menor energía (Φ_1 y Φ_2) están ocupados y los dos orbitales (Φ_3 y Φ_4) están vacíos. El orbital de más energía ocupado (orbital HOMO) es el Φ_2 y el orbital de menor energía vacío (orbital LUMO) es el Φ_3 .

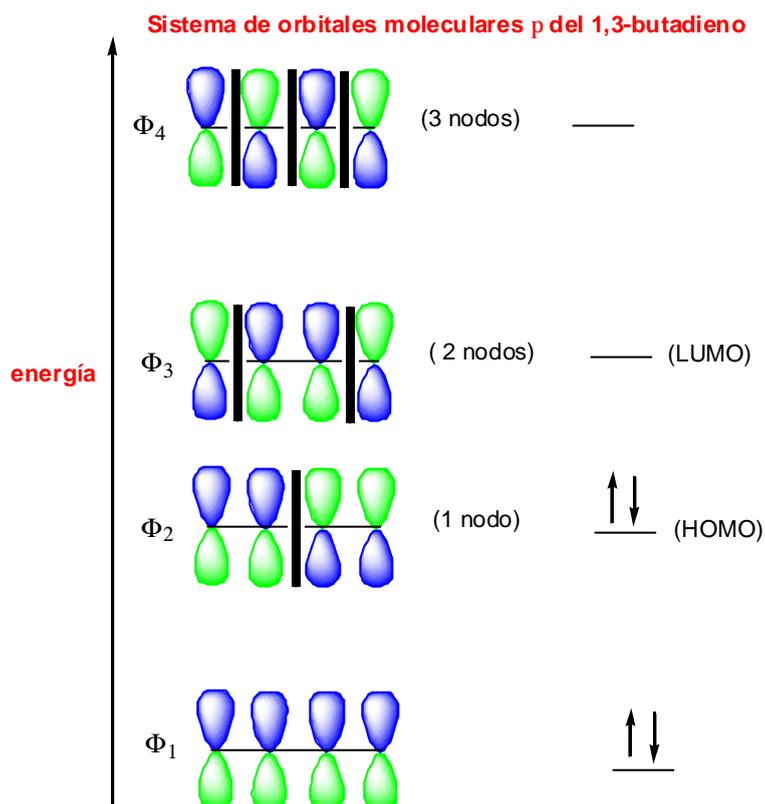
En la figura que se da a continuación se describen los cuatro orbitales moleculares del 1,3-butadieno, con indicación de los orbitales frontera y el llenado electrónico en su estado fundamental.

El OM de menor energía (Φ_1) tiene una interacción enlazante entre cada par de átomos de carbono adyacentes. Este orbital coloca la densidad electrónica en los cuatro orbitales p , y es excepcionalmente estable por dos razones: hay tres interacciones de enlace y los electrones se deslocalizan entre cuatro átomos.

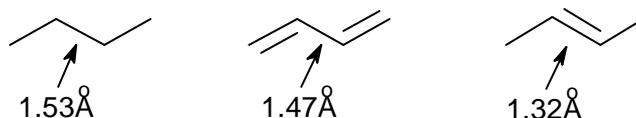
El OM Φ_2 presenta dos interacciones enlazantes entre C1-C2 y entre C3-C4 y una interacción antienlazante entre C2-C3. Como el número de interacciones enlazantes supera al de antienlazantes, en su conjunto, el OM Φ_2 es un OM enlazante.

El OM Φ_3 tiene una interacción enlazantes entre C2-C3 y dos antienlazantes entre C1-C2 y entre C3-C4. Como el número de interacciones antienlazantes supera al de enlazantes, en su conjunto, el OM Φ_3 es un OM antienlazante.

El OM Φ_4 posee tres nodos y todas sus interacciones son antienlazantes.



En el método del orbital molecular se observa que existe una conexión C1-C2-C3-C4, como se aprecia en el orbital molecular Φ_1 . ¿Cuáles son los efectos del solapamiento C₂-C₃? El enlace C₂-C₃ del butadieno mide 1.47 Å, es por tanto más corto que un enlace sencillo C-C, que mide 1.53 Å, pero más largo que un enlace doble C-C, que mide 1.32 Å.

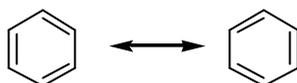


En la medida en que existe un cierto carácter de doble enlace entre C₂ y C₃, el enlace C₂-C₃ se acortará con respecto a un enlace simple. Este acortamiento de la

distancia de enlace C_2-C_3 puede ser indicativa de la existencia de conjugación entre los dos enlaces dobles, aunque hay que tener en cuenta que los dos carbonos C_2 y C_3 están unidos mediante un enlace σ sp^2-sp^2 . Como un orbital híbrido sp^2 tiene más carácter s que un orbital híbrido sp^3 , los enlaces σ sp^2-sp^2 son más cortos y más fuertes que los enlaces σ sp^3-sp^3 . Por tanto, gran parte del acortamiento del enlace C_2-C_3 se debe atribuir al sistema de enlaces σ y no al sistema de enlaces π .

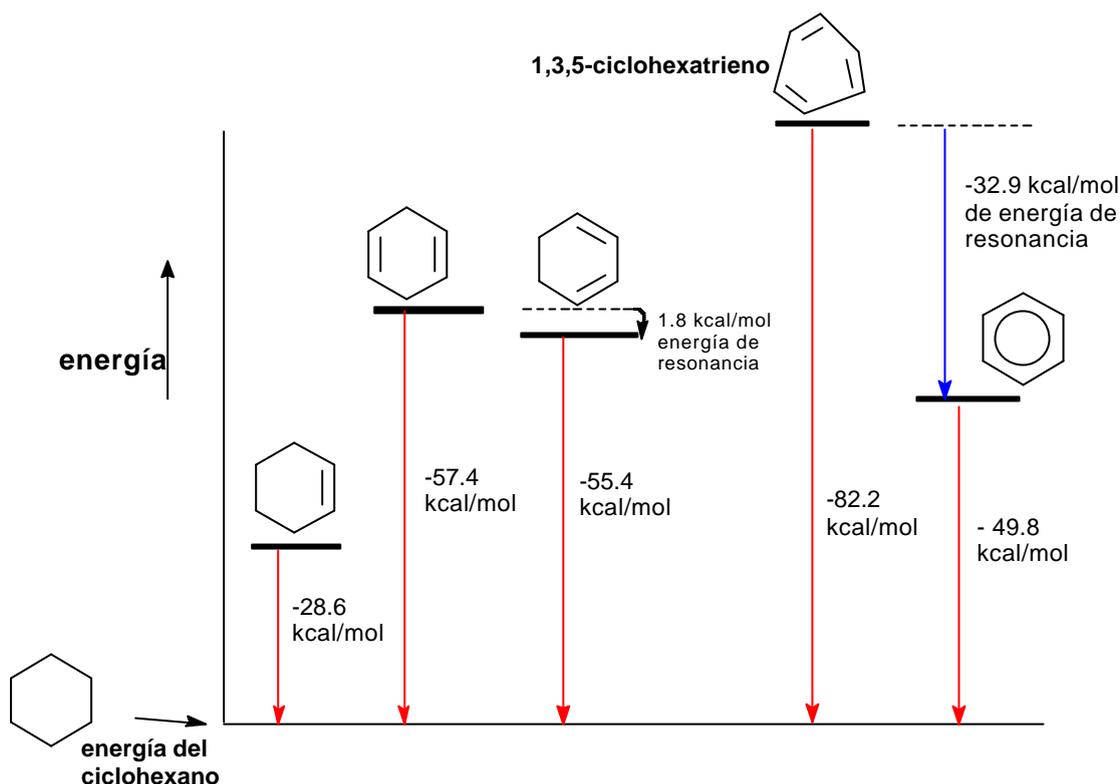
En conclusión, el solapamiento C_2-C_3 es mucho menos efectivo que el existente entre los átomos C_1-C_2 y C_3-C_4 debido a la mayor distancia existente entre los orbitales p de los carbonos C_2 y C_3 , pero es el responsable del acortamiento de este enlace y de la estabilización adicional de la molécula de 1,3-butadieno, en comparación con la de un dieno aislado.

El benceno es un hidrocarburo de fórmula molecular C_6H_6 que se puede representar mediante la estructura de Lewis que se indica a continuación:



Según esta estructura de Lewis el benceno sería un hidrocarburo conjugado y por tanto con una estabilidad adicional asociada a su carácter conjugado. Antes se ha visto cómo la comparación de los calores de hidrogenación permite cuantificar la estabilidad relativa de los dienos conjugados con respecto a los dienos no conjugados. En el caso del benceno se puede recurrir al mismo método para determinar cuál es la estabilidad adicional asociada a este compuesto en comparación con otros alquenos cíclicos.

En la siguiente gráfica se representan los calores de hidrogenación, determinados experimentalmente, del ciclohexeno, del 1,4-ciclohexadieno, del 1,3-ciclohexadieno y del benceno. También se representa, a modo de comparación, el calor de hidrogenación teórico del hipotético 1,3,5-ciclohexatrieno.



Cuando el ciclohexeno se hidrogena a ciclohexano se desprenden 28.6 kcal/mol. El 1,4-ciclohexadieno, un dieno no conjugado, libera en la hidrogenación 57.4 kcal/mol, aproximadamente el doble del calor de hidrogenación del ciclohexeno.

En la hidrogenación del 1,3-ciclohexadieno, un dieno conjugado, se liberan 55.4 kcal/mol, aproximadamente 1.8 kcal/mol menos que el doble del valor del ciclohexeno. Una energía de resonancia de 1.8 kcal/mol es típica para un dieno conjugado.

Para el hipotético 1,3,5-ciclohexatrieno se puede calcular un calor de hidrogenación de:

$$\Delta H^{\circ} = - (3 \times 28.6 - 2 \times 1.8) \text{ kcal/mol} = - 82.2 \text{ kcal/mol}$$

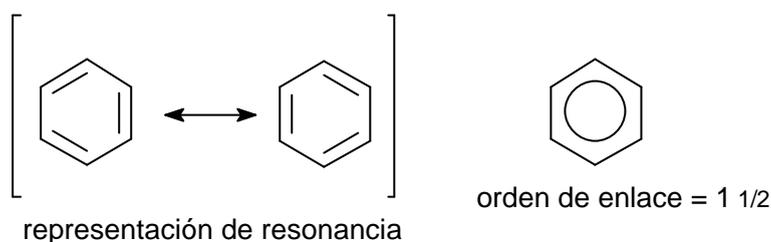
Al contrario que los anteriores alquenos, que se hidrogenan a presión atmosférica, la hidrogenación del benceno necesita de elevadas presiones de hidrógeno y de catalizadores muy activos. Cuando se produce la hidrogenación sólo se liberan 49.8 kcal/mol, aproximadamente 32.9 kcal/mol menos que el hipotético calor de hidrogenación del 1,3,5-ciclohexatrieno. A esta diferencia de energía se le conoce como energía de resonancia del benceno.

El benceno es, en comparación con los alquenos y los dienos y trienos conjugados, un compuesto mucho más estable y la estructura del 1,3,5-ciclohexatrieno no puede explicar esta estabilidad adicional. Los compuestos orgánicos que presentan

esta elevada estabilidad debido a la elevada deslocalización de la densidad electrónica a lo largo de sus estructuras reciben el nombre de **aromáticos**.

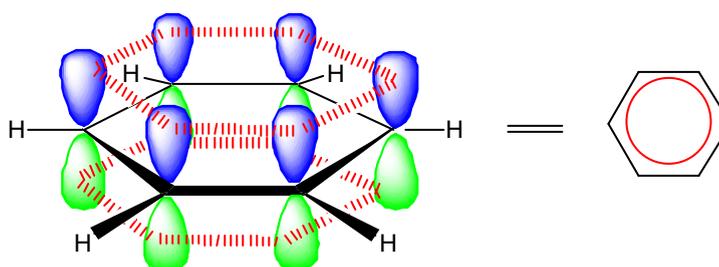
La remarcable estabilidad del benceno se puede explicar si se admite la deslocalización de la densidad electrónica asociada a los orbitales p . Como ya se ha explicado, las estructuras resonantes se diferencian en la distribución electrónica pero no en la posición relativa de los átomos que las integran. En realidad el benceno es un híbrido de resonancia cuyos enlaces π están deslocalizados, con un orden de enlace de aproximadamente $1\frac{1}{2}$ entre los átomos de carbono adyacentes. Esto explica que las longitudes de enlace C-C en el benceno sean más cortas que las de los enlaces simples, pero más largas que las de los dobles enlaces. Como los enlaces π están deslocalizados en el anillo a menudo se inscribe un círculo en el hexágono, en lugar de trazar los enlaces dobles localizados.

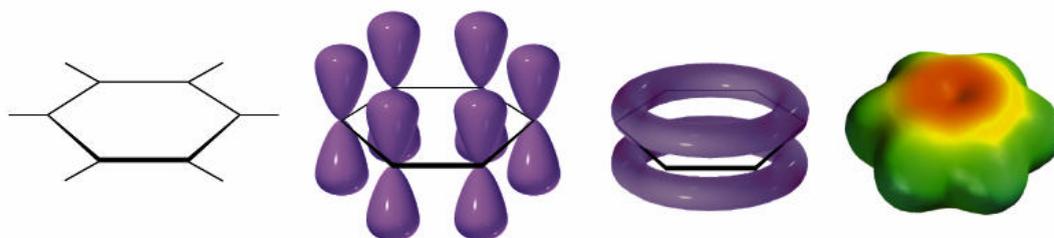
Diferentes representaciones del benceno



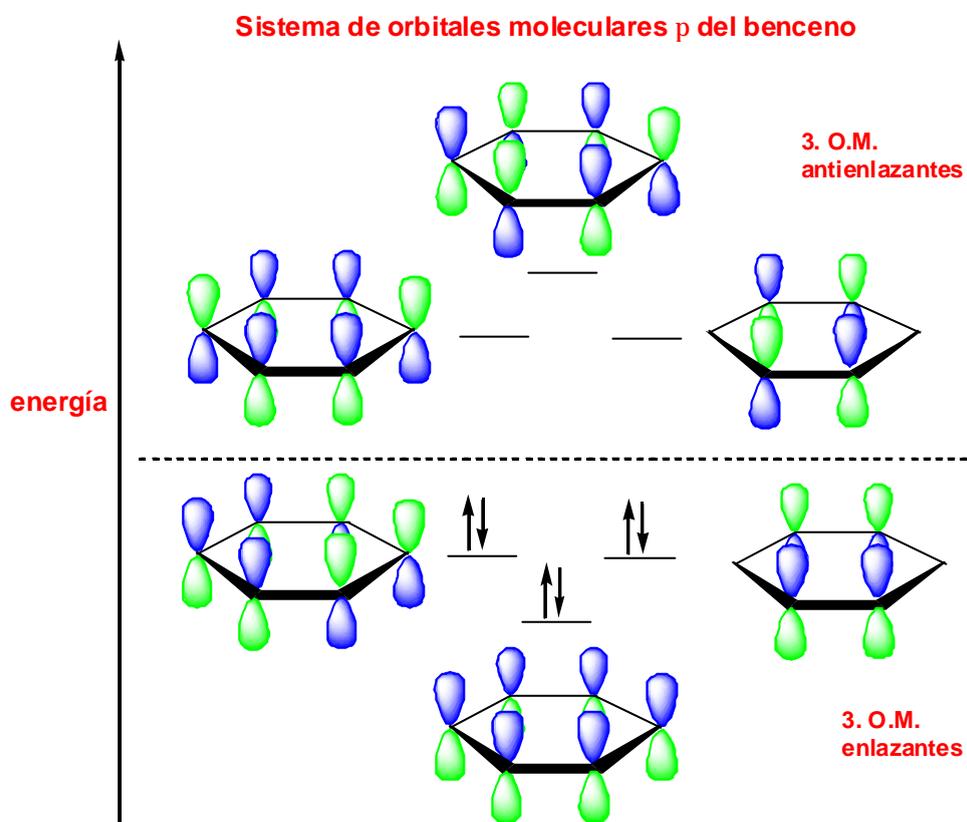
Por tanto, el benceno consiste en un anillo formado por seis átomos de carbono con hibridación sp^2 , enlazados entre sí mediante enlaces σCsp^2-Csp^2 . Cada uno de los átomos de carbono se enlaza además a un átomo de hidrógeno mediante un enlace σCsp^2-H1s . Todos los enlaces C-C tienen la misma longitud y todos los ángulos de enlace son de 120° . Como los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , cada átomo de carbono tiene un orbital p perpendicular al plano del anillo que se solapa con los orbitales p de los carbonos contiguos para formar un círculo de densidad electrónica π por encima y por debajo del plano molecular. La representación del benceno como un hexágono regular con un círculo en el centro evoca el solapamiento cíclico de los seis orbitales $2p$.

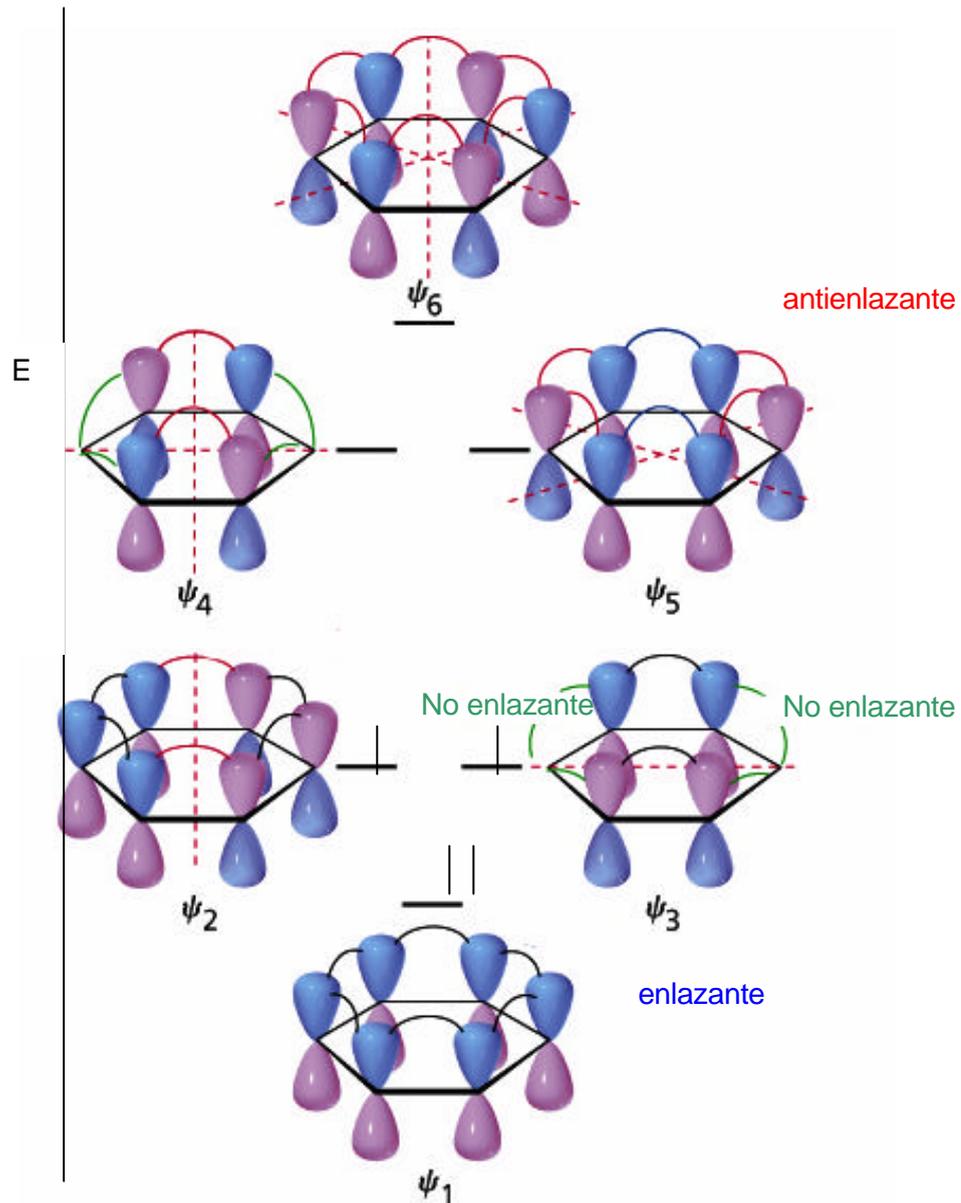
Representación de la densidad electrónica p del benceno





Por otro lado, el sistema de orbitales π del benceno se puede describir con teoría de los Orbitales Moleculares. La combinación de los seis orbitales atómicos $2p$ genera seis orbitales moleculares π de los cuales tres son enlazantes y tres son antienlazantes y son los que se muestran a continuación:





La ocupación de los orbitales enlazantes en el benceno es óptima puesto que no se sitúa ningún electrón en los destructivos orbitales antienlazantes. Se puede afirmar, a la vista del diagrama anterior, que la estabilidad del benceno no se debe a la existencia de estructuras resonantes sino a un grupo de orbitales moleculares de baja energía que son capaces de acomodar de forma altamente eficiente toda la densidad electrónica asociada a los electrones π .