

TEMA 4

EFFECTOS ELECTRÓNICOS.

ENLACES DESLOCALIZADOS

1. Efecto inductivo.
2. Efecto conjugativo.
3. Resonancia y orbitales deslocalizados.
4. Resonancia y aromaticidad.

TEMA 4. EFECTOS ELECTRÓNICOS. ENLACES DESLOCALIZADOS.

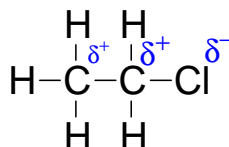
1. Efecto inductivo. 2. Efecto conjugativo. 3. Resonancia y orbitales deslocalizados. 4. Resonancia y aromaticidad.

1. 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.

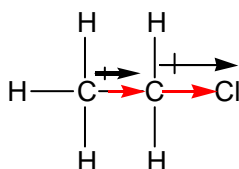
Por ejemplo, en la molécula de cloroetano existe un enlace C-Cl polarizado debido a la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el cloro. Como consecuencia de ello, sobre el átomo de cloro existirá una fracción de carga negativa y sobre el átomo de carbono una fracción de carga positiva. Este 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.

Efectos inductivos en el cloroetano



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 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 se incluyen los radicales alquílicos, los metales, y los grupos cargados negativamente.

En la siguiente tabla 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>
$-\text{NO}_2$	$-\text{O}^{2-}$
$-\text{CN}$	$-\text{CO}_2^-$
$-\text{CHO}$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$-\text{COR}$	$-\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$
$-\text{CO}_2\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{-CH}_3$
$-\text{COOR}$	$-\text{CH}_3$
$-\text{X}$	
$-\text{OCH}_3$	
$-\text{OH}$	

2. Efecto conjugativo o mesómero.

El efecto conjugativo aparece en las moléculas orgánicas cuando:

a) Hay enlaces múltiples conjugados, que son los enlaces dobles, ó triples, separados por un enlace simple.

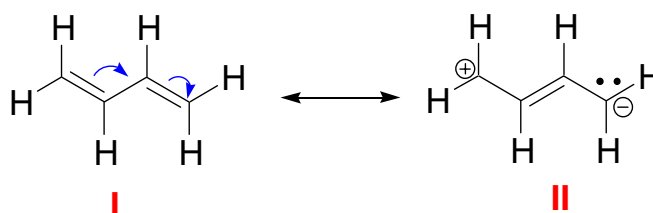
b) Hay enlaces múltiples contiguos a átomos que contienen pares electrónicos libres.

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 par 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 adicional que contiene un enlace doble y dos cargas de signo opuesto en los extremos de la molécula, tal y como se representa a continuación.

Efecto conjugativo en el 1,3-butadieno

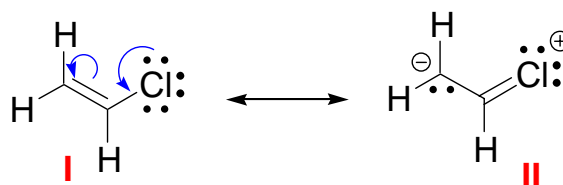


Como se acaba de indicar, al efecto conjugativo también se le conoce como efecto resonante. De hecho, las estructuras I y II no son más que las dos estructuras resonantes mediante las que se puede describir al híbrido de resonancia del butadieno (ver tema 1). Según las reglas de las estructuras resonantes, 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 aparece en la molécula de cloruro de vinilo. Este compuesto se puede describir mediante las dos estructuras de Lewis I y II, como se indica en la siguiente figura:

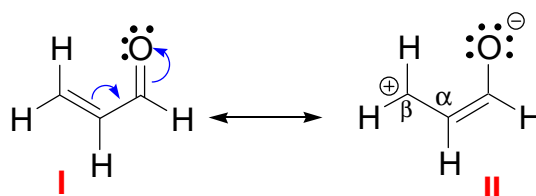
Efecto conjugativo +K en el cloruro de vinilo



La estructura de Lewis I es una estructura resonante que describe con bastante exactitud a la molécula de cloruro de vinilo. Sin embargo, el efecto conjugativo entre el doble enlace y uno de los pares electrónicos solitarios del cloro permite escribir la estructura de Lewis II. 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, pero pone de manifiesto que la desigual distribución de la densidad electrónica en el doble enlace.

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. En el caso del cloruro de vinilo se puede considerar que el átomo de cloro ejerce un efecto conjugativo +K (electrón-dador). Un ejemplo de efecto conjugativo -K (electrón-atrayente) se da en la molécula de acroleína. La conjugación del doble enlace con el grupo carbonilo origina una estructura de Lewis adicional tal y como se describe a continuación:

Efecto conjugativo -K en la acroleína



La estructura resonante I es la que más contribuye al híbrido de resonancia porque no comporta separación de cargas, todos los átomos tienen octetos completos

y tiene un mayor número de enlaces que la estructura II. Sin embargo, la estructura resonante II, que se genera por el efecto conjugativo $-K$ del grupo carbonilo sobre el doble enlace, pone de manifiesto que en el carbono β hay un déficit de densidad electrónica. Como se verá en cursos más avanzados muchas de las reacciones de la acroleína se explican mediante la participación de la estructura resonante II.

3. Resonancia y orbitales deslocalizados.

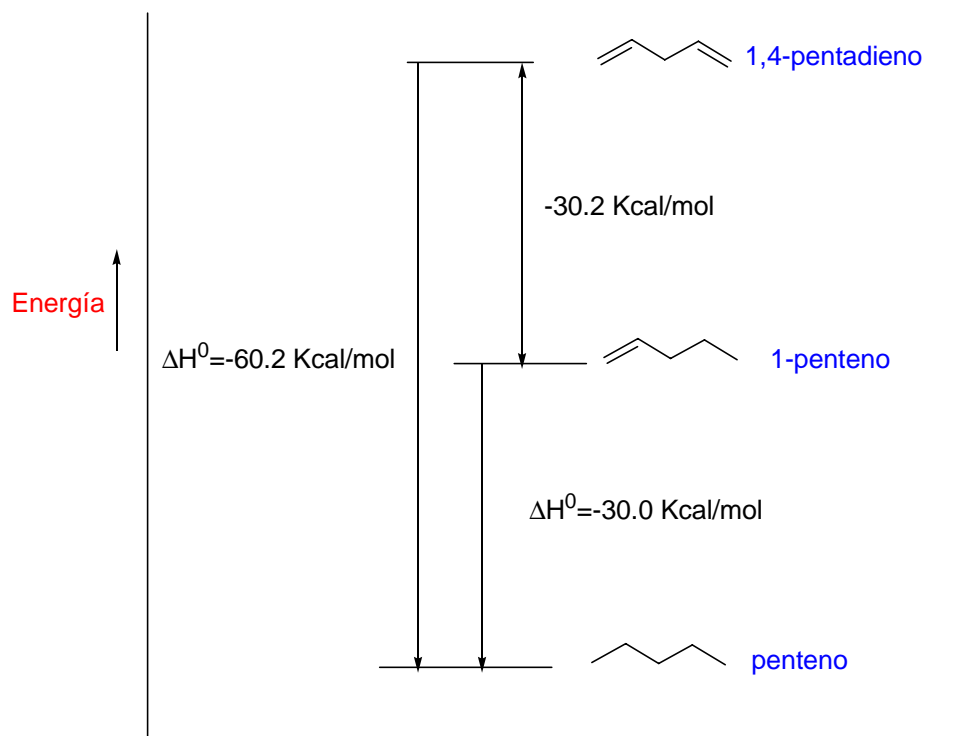
Como ya se ha explicado anteriormente, a los enlaces dobles que están separados por tan sólo un enlace sencillo se les denomina dobles enlaces conjugados.

Cuando los dobles enlaces están separados por dos o más enlaces sencillos se les denomina enlaces dobles aislados.

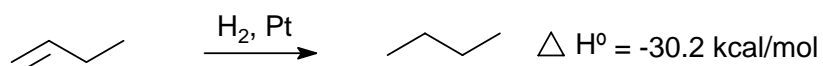
Existe una diferencia fundamental entre ambas situaciones y es que los enlaces dobles conjugados, como ahora se verá, interaccionan entre sí, y el resultado de esta interacción es una estabilización adicional de la molécula.

Para explicar el fenómeno de la estabilización adicional de los dienos conjugados se recurre a la comparación de sus calores 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 se desprende en el 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 hidrogenación del 1-penteno. En la siguiente figura se comparan gráficamente los procesos de hidrogenación del 1-penteno y del 1,4-pentadieno.

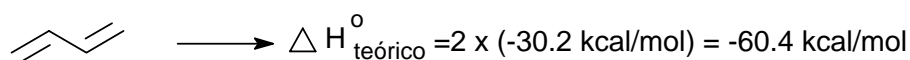
Comparación entre los calores de hidrogenación del 1-penteno y 1,4-pentadieno



Por otro lado, la hidrogenación del 1-buteno desprende 30.2 kcal/mol y por tanto se debería esperar que la hidrogenación del 1,3-butadieno desprendiese 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, que es de 3.6 kcal/mol, se le denomina energía de resonancia o energía de estabilización del 1,3-butadieno.

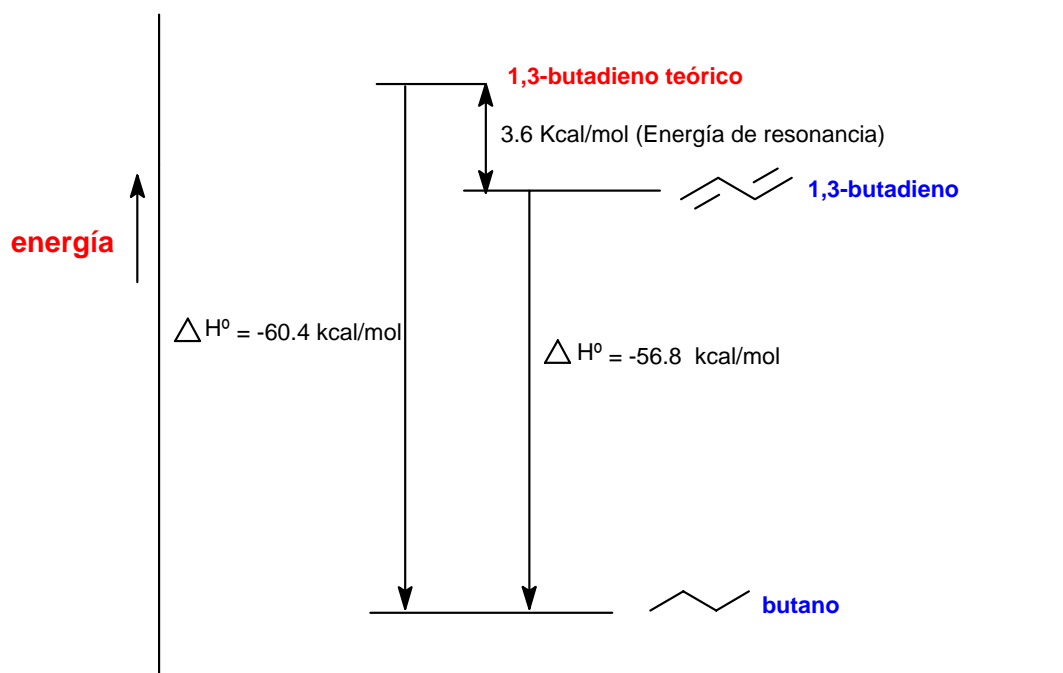


1-buteno



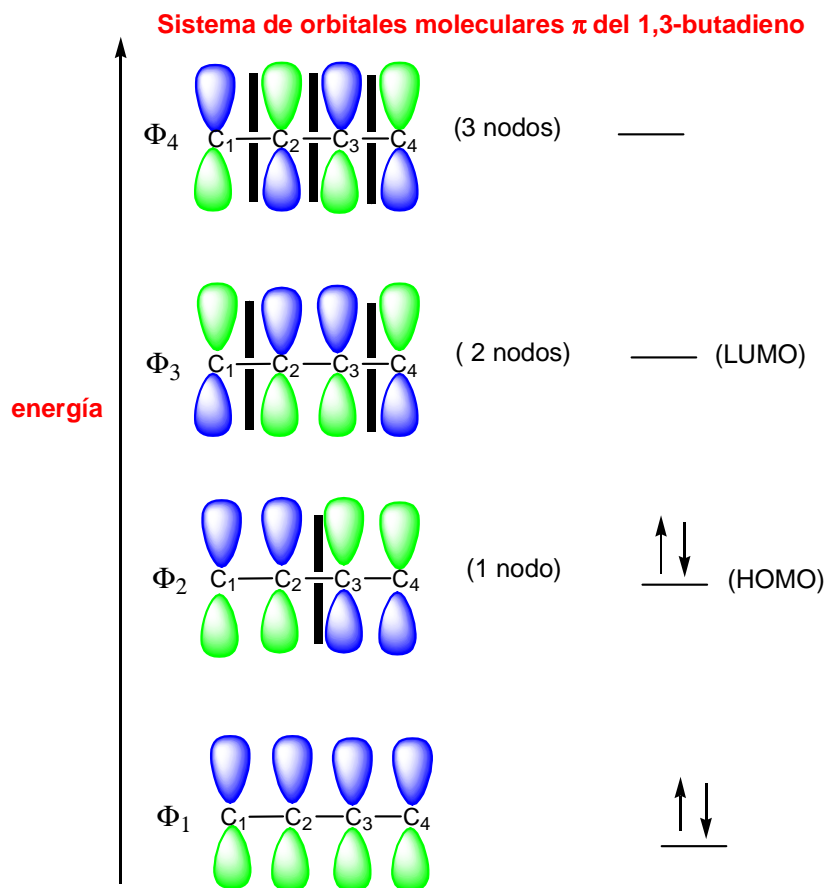
1,3-butadieno

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



La estabilización adicional que presenta el 1,3-butadieno se puede explicar mediante el recurso 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 los cuatro electrones π llenan completamente los dos orbitales moleculares de menor energía (Φ_1 y Φ_2) quedando sin ocupar los dos orbitales moleculares antienlazantes (Φ_3 y Φ_4). El orbital de mayor energía ocupado es el Φ_2 , que se denomina orbital HOMO (del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*), mientras que el orbital molecular de menor energía vacío es el Φ_3 , que se denomina orbital LUMO (del inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

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.



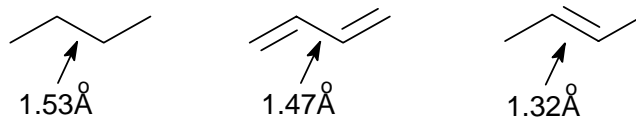
El OM de menor energía (Φ_1) tiene una interacción enlazante entre cada par de átomos de carbono adyacentes. Este orbital es excepcionalmente estable por dos razones: hay tres interacciones de enlace (C_1-C_2 , C_2-C_3 y C_3-C_4) y la densidad electrónica asociada a los dos electrones que llenan este orbital se deslocaliza entre cuatro átomos.

El OM Φ_2 presenta dos interacciones enlazantes entre C_1-C_2 y entre C_3-C_4 y una interacción antienlazante entre C_2-C_3 . 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 enlazante entre C_2-C_3 y dos antienlazantes entre C_1-C_2 y entre C_3-C_4 . 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 $C_1-C_2-C_3-C_4$, como se pone de manifiesto en el orbital molecular Φ_1 . ¿Cuáles son los efectos del solapamiento C_2-C_3 ? El enlace C_2-C_3 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.



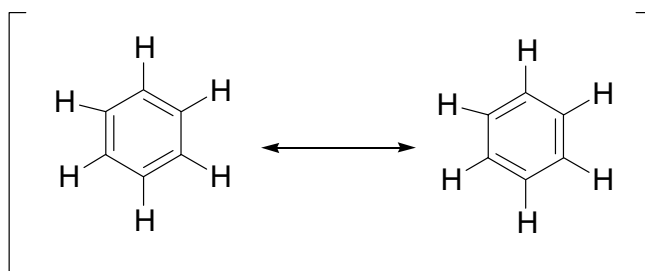
En la medida en que existe un cierto carácter de doble enlace entre C_2 y C_3 , el enlace C_2-C_3 se acortará con respecto a un enlace simple. Este acortamiento de la distancia de enlace C_2-C_3 puede ser indicativa de la existencia de conjugación entre los dos enlaces dobles, aunque hay que tener en 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.

4. Resonancia y aromaticidad.

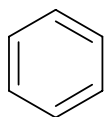
El benceno es un hidrocarburo de fórmula molecular C_6H_6 que se puede representar mediante las dos estructuras resonantes que se indican a continuación:

Estructuras resonantes del benceno



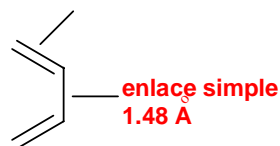
Se sabe que todos los enlaces C-C del benceno tienen la misma longitud, que es de 1.39 Å y que el anillo bencénico es plano. Además, la longitud de enlace C-C en el benceno tiene un valor intermedio entre la longitud del enlace simple C-C del 1,3-butadieno, que es de 1.48 Å, y la del doble enlace C=C, que es de 1.34 Å.

Todos los enlaces C-C del benceno miden 1.39 Å



benceno

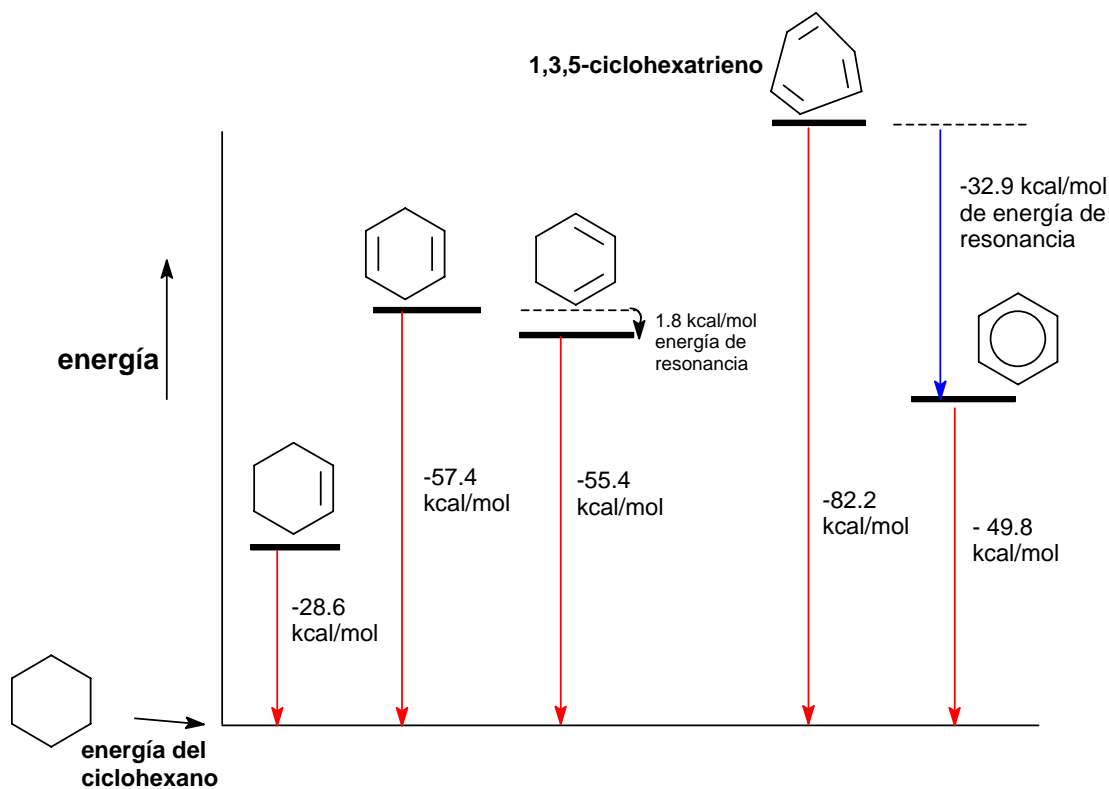
doble enlace 1.34 Å



1,3-butadieno

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 miden 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:

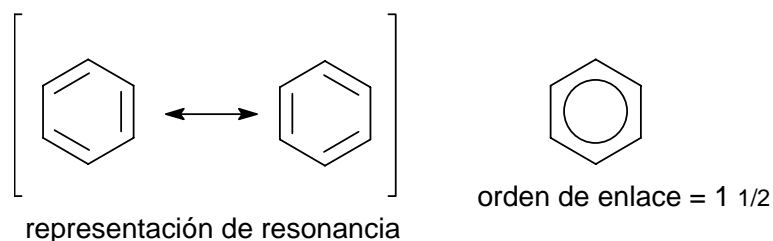
$$\Delta H^{\circ} = - (3 \times 28.6 - 2 \times 1.8) \text{ kcal/mol} = - 82.2 \text{ kcal/mol}$$

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 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 contienen un sistema π conjugado, cíclico y plano y que además poseen una elevada estabilidad termodinámica reciben el nombre de **hidrocarburos aromáticos**.

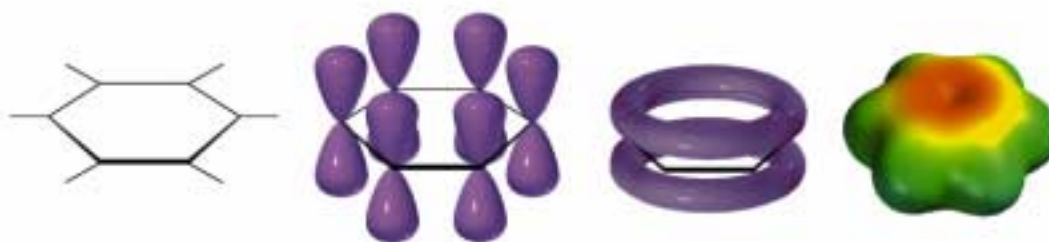
La remarcable estabilidad del benceno se puede explicar si se admite la deslocalización de la densidad electrónica asociada a los orbitales p . Como ya se ha explicado, las estructuras resonantes se diferencian en la distribución electrónica pero no en la posición relativa de los átomos que las integran. 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

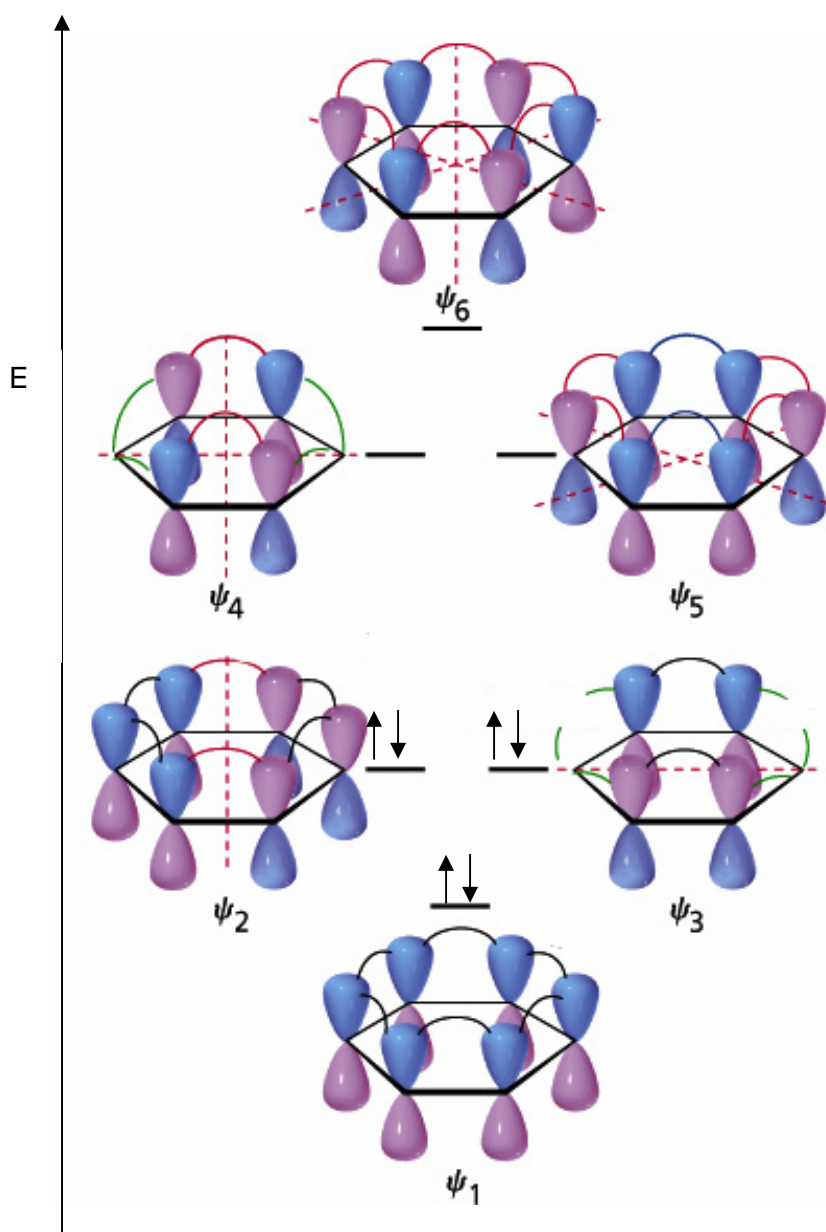


Por tanto, el benceno se puede describir como un anillo formado por seis átomos de carbono con hibridación sp^2 , enlazados entre sí mediante enlaces σ Csp^2-Csp^2 . Cada uno de los átomos de carbono se enlaza además a un átomo de hidrógeno mediante un enlace σ Csp^2-H1s . Todos los enlaces C-C tienen 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 π del benceno



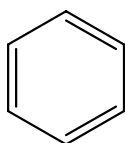
En realidad cuando se solapan los seis orbitales atómicos $2p$ del benceno se forman seis orbitales moleculares de tipo π , cuyas formas y energías relativas se dan a continuación:



De los seis orbitales moleculares que describen la densidad electrónica π del benceno tres son de carácter enlazante (ψ_1, ψ_2, ψ_3) y otros tres de carácter antienlazante (ψ_4, ψ_5, ψ_6). Los seis electrones π ocupan completamente los tres orbitales moleculares enlazantes del benceno dando lugar a una configuración electrónica particularmente estable, que guarda una gran similitud con el sistema de capa cerrada de los gases nobles. Se puede afirmar, por tanto, a la vista del diagrama anterior, que la estabilidad del benceno se debe 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 .

Generalización de la aromaticidad: Regla de Hückel

Durante muchos años se supuso que la elevada estabilización termodinámica del benceno sería también un rasgo característico de otros polienos cíclicos con enlaces dobles conjugados. Sin embargo, no todos los polienos conjugados cíclicos gozan de la excepcional estabilidad termodinámica asociada al benceno. Por ejemplo, el ciclobutadieno es un dieno conjugado y cíclico, igual que el benceno, y sin embargo nunca se ha aislado o purificado porque es muy inestable. Otros dienos conjugados cíclicos tampoco parecen gozar de la estabilidad asociada termodinámica asociada a la deslocalización electrónica.



Benceno



Ciclobutadieno

Para que un compuesto sea aromático, y por tanto posea una elevada estabilidad termodinámica y una reactividad química diferente de la de los alquenos y polienos conjugados, debe cumplir las siguientes condiciones:

- 1) Su estructura debe ser cíclica y debe contener enlaces dobles conjugados.
- 2) Cada átomo de carbono del anillo debe presentar hibridación sp^2 , u ocasionalmente sp , con al menos un orbital p no hibridado.
- 3) Los orbitales p deben solaparse para formar un anillo continuo de orbitales paralelos. La estructura debe ser plana o casi plana para que el solapamiento de los orbitales p sea efectivo.
- 4) Además debe cumplir la regla de Hückel cuyo enunciado es el siguiente:

.- Para que un compuesto sea aromático el número de electrones π en el sistema cíclico tiene que ser $4n+2$, siendo n un número entero.

.- Si el número de electrones π en el sistema cíclico es $4n$, siendo n un número entero, el compuesto es antiaromático.

Al emplear la regla de Hückel se debe estar seguro que el compuesto bajo consideración cumple con los criterios de un sistema aromático o antiaromático, es decir debe tener un anillo continuo de orbitales p que se solapan en una conformación plana.

El benceno contiene un anillo continuo de orbitales p que se solapan, con un total de seis electrones π , de modo que es un sistema $4n+2$, con $n=1$. La regla de Hückel predice que el benceno será un compuesto **aromático**.

El ciclobutadieno contiene un anillo continuo de orbitales p que se solapan pero tiene cuatro electrones π . Como es un sistema $4n$, con $n=1$, la regla de Hückel predice que el ciclobutadieno será un compuesto antiaromático, y por tanto muy inestable.

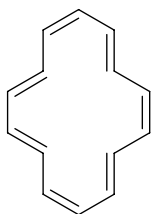
Los hidrocarburos poliénicos conjugados cíclicos reciben el nombre genérico de anulenos. Por ejemplo, el benceno es el anuleno de seis miembros y por tanto se le puede llamar [6]anuleno, y el ciclobutadieno es el [4]anuleno.

Otros hidrocarburos aromáticos son el [14]anuleno y el [18]anuleno, puesto que presentan un sistema cíclico de enlaces dobles conjugados, son planos y el número de electrones π es $4n+2$ electrones, siendo $n=3$ para el [14]anuleno y $n=4$ para el [18]anuleno:

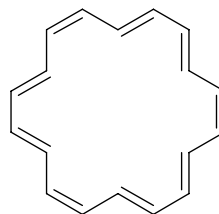
Hidrocarburos aromáticos



[6] anuleno



[14] anuleno

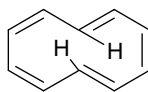


[18] anuleno

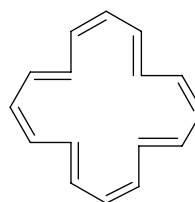
El [16]anuleno, con $4n$ electrones π ($n=4$) debería ser un compuesto antiaromático. Sin embargo, la falta de planaridad del compuesto hace que se comporte como un polieno parcialmente conjugado. En estos casos se dice que el compuesto es **no aromático**.

El [10]anuleno es un compuesto con $4n+2$ electrones π y por tanto debería ser aromático. Sin embargo, los dos átomos de hidrógeno centrales del anillo impiden que el sistema adquiera la planaridad y en consecuencia se interrumpe el solapamiento continuo de orbitales p , por tanto el compuesto es **no aromático**.

Hidrocarburos no aromáticos

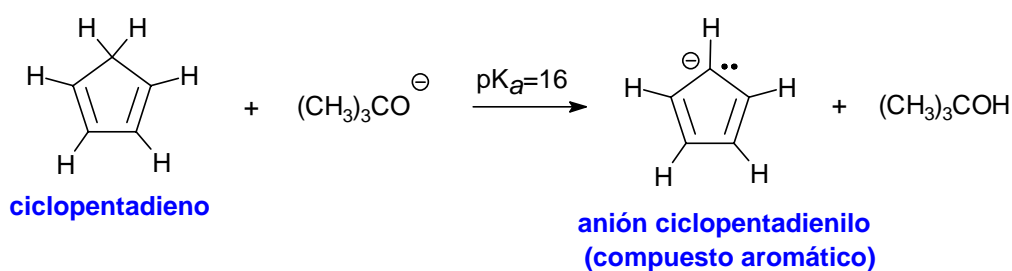


[10] anuleno

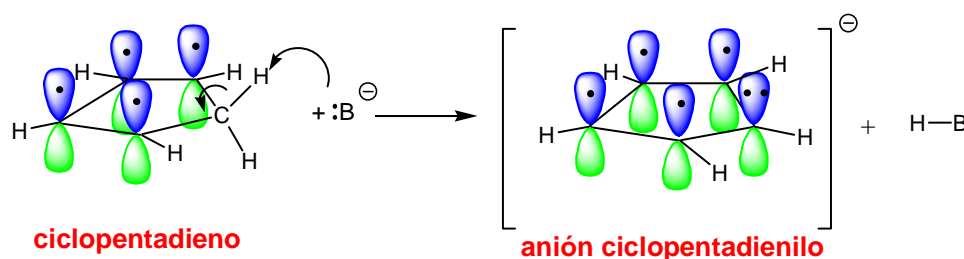


[16] anuleno

Los conceptos de aromaticidad y antiaromaticidad también permiten predecir el comportamiento químico y la estabilidad de compuestos con carga. Por ejemplo, el ciclopentadieno es más ácido de lo esperado porque la pérdida de un protón convierte al dieno, que es un compuesto no aromático, en el anión ciclopentadienilo un compuesto conjugado, cíclico y plano con seis electrones π .

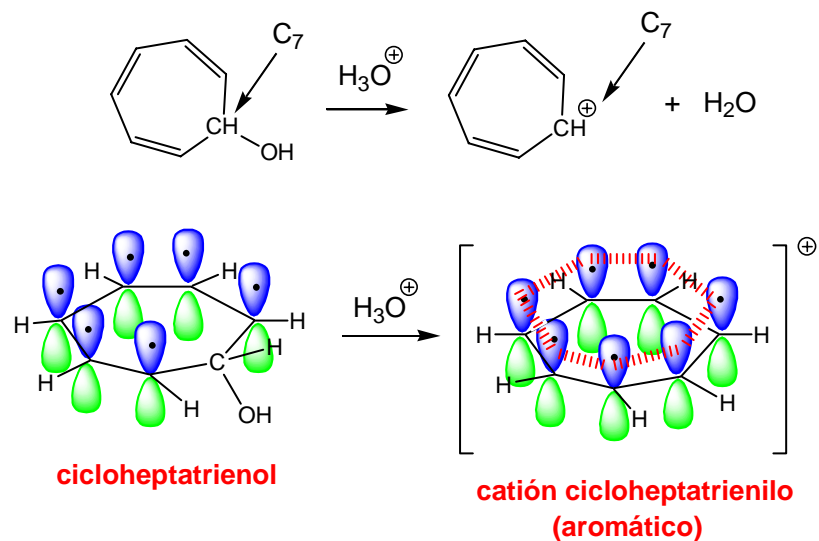


En el siguiente esquema se representa el proceso de ionización del ciclopentadieno. Para un mejor seguimiento del número de electrones p en el anillo se han localizado éstos en orbitales atómicos p :



Cuando el cicloheptatrienol se trata con H_2SO_4 acuoso diluido se forma fácilmente el catión cicloheptatrienilo, denominado catión tropilio. Algunas sales de tropilio se puede aislar y almacenar durante meses sin que se descompongan. El carbono sp^3 (C_7) que está unido al grupo hidroxilo cambia su hidridación a sp^2 cuando se ioniza. El orbital p vacío permite el solapamiento continuo del sistema de orbitales p del catión tropilio. El número de electrones π deslocalizados cumple la regla de Hückel

para los compuestos aromáticos ($4n+2$ electrones π , $n=1$).



En contraste con el catión tropilio, el anión tropilio es difícil de preparar. El anión tropilio es muy reactivo lo que concuerda con la predicción de Hückel que indica que el anión tropilio es antiaromático con un total de 8 electrones π ($4n$, $n=2$).

