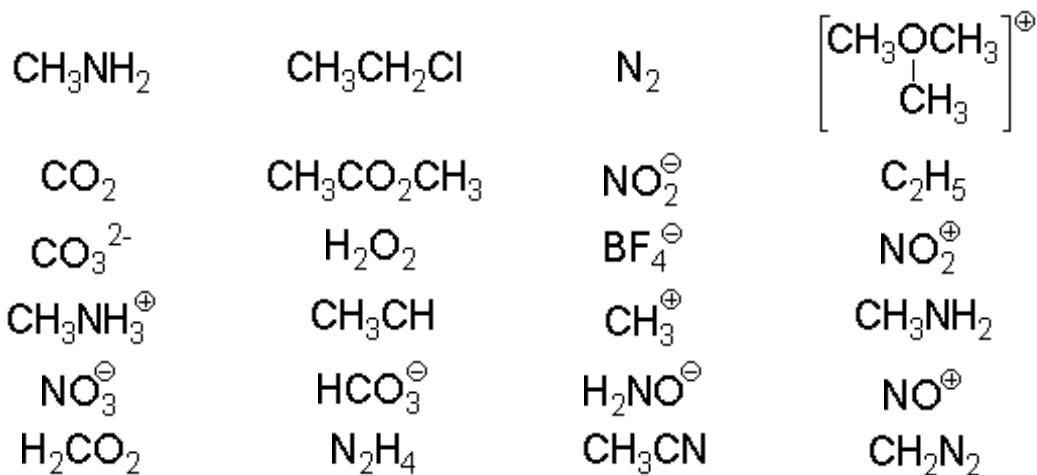
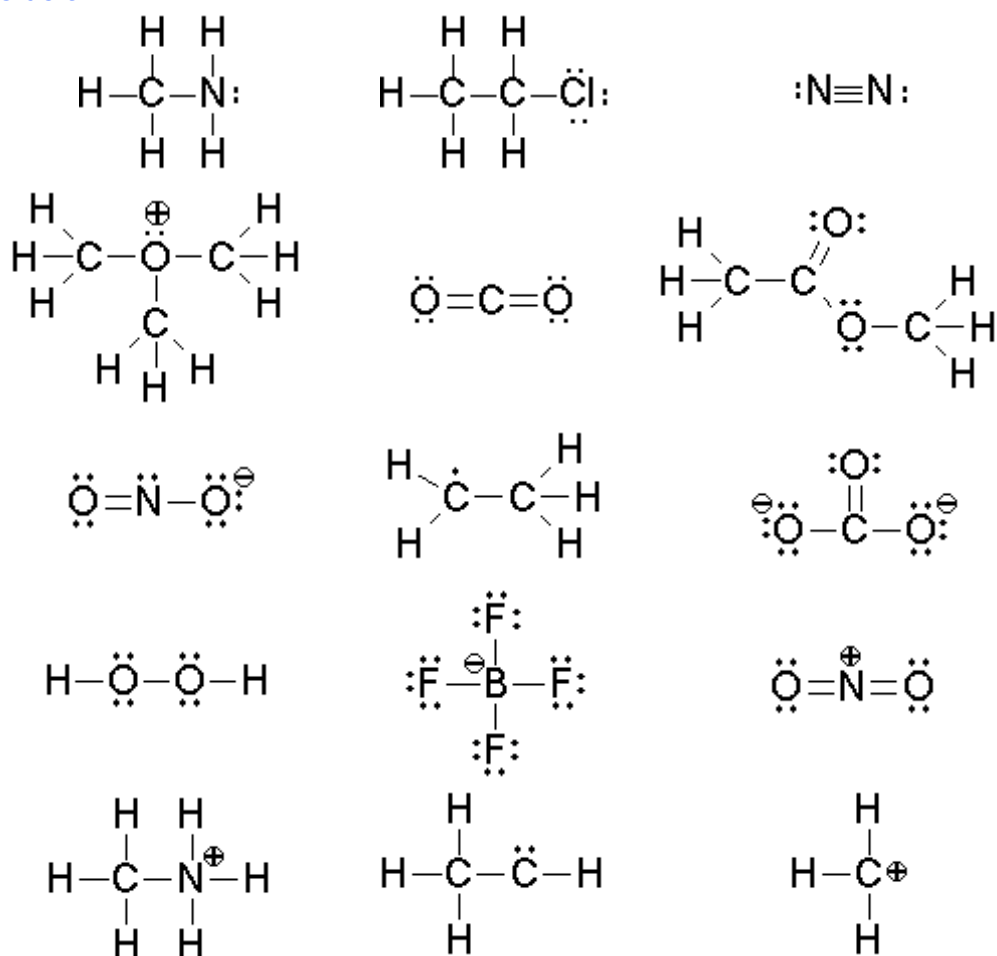


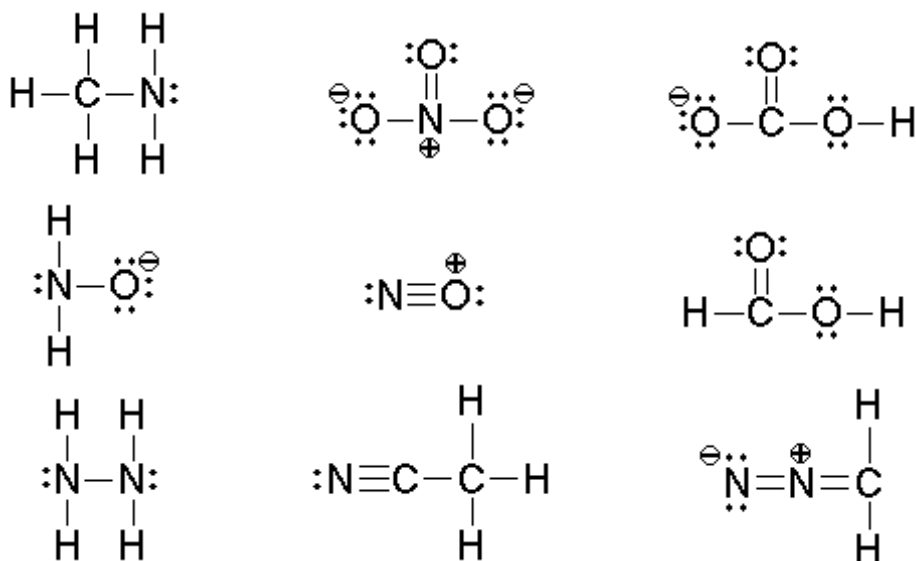
ESTRUCTURAS LEWIS Y ESTRUCTURAS RESONANTES

1 Escribe las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos, e indica qué átomos presentan cargas formales en los compuestos que sea necesario:

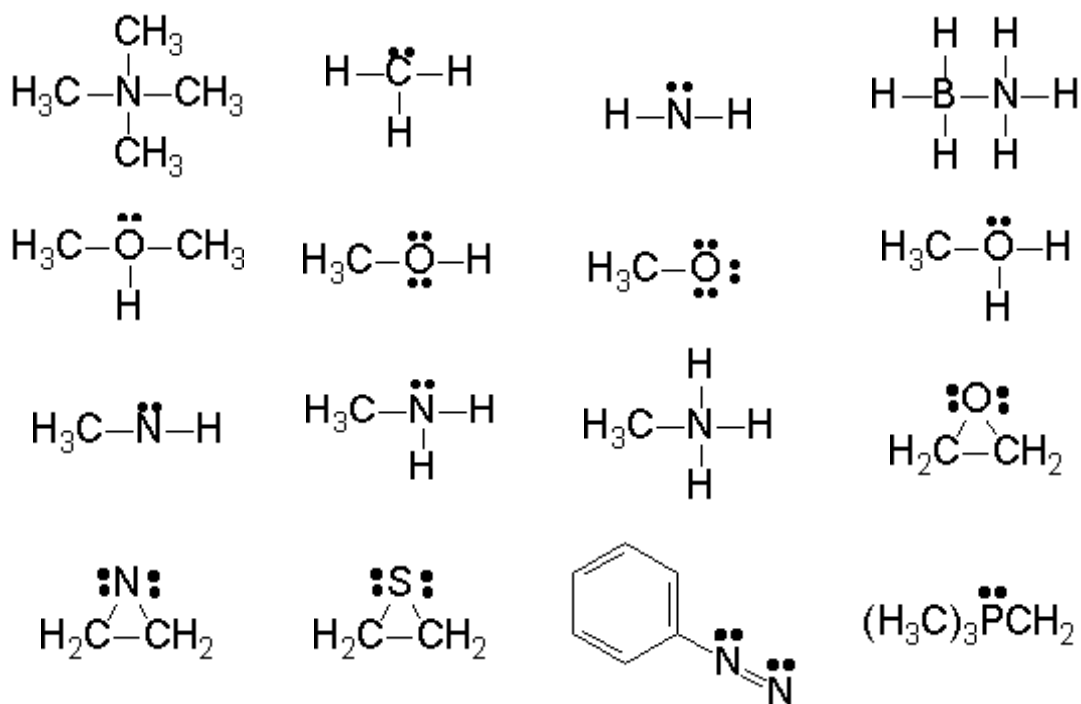


Solución 2.1





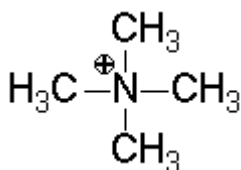
2. Coloca las cargas que sean necesarias en las siguientes estructuras:



Solución 2.2

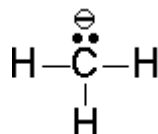
Debes contar los electrones que posee "en propiedad" cada átomo, es decir, la suma de los electrones no compartidos más la mitad de los compartidos. Si el resultado coincide con el número de electrones de valencia que le corresponden al átomo, éste será neutro. En caso contrario el átomo será positivo o negativo en el número de electrones que falten o excedan, respectivamente, respecto de los electrones de valencia que le correspondan por su lugar en el

Sistema Periódico.

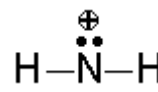


Los 4C tienen cada uno 8e compartidos, 4e en propiedad, son neutros.

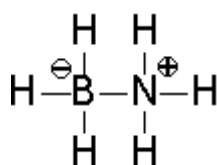
El N tiene 8e compartidos, 4e en propiedad, le falta 1e.



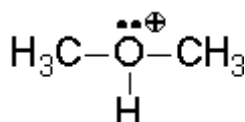
El C tiene 2e no compartidos, 6 compartidos, 5 en propiedad, 1e en exceso



El N tiene 2e no compartidos, 4e compartidos, 4 en propiedad, le falta 1e

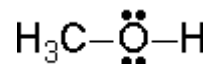


Tanto el B como el N tienen 8e compartidos, 4e en propiedad. El B tiene 1e en exceso y el N tiene 1e en defecto.

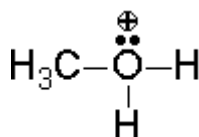


Los 4C tienen cada uno 8e compartidos, 4e en propiedad, son neutros.

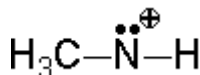
El O tiene 2e no compartidos, 6 compartidos, 5 en propiedad, le falta 1e.



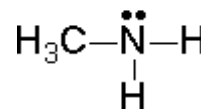
El C tiene 8e compartidos, 4e en propiedad, es neutro. El O tiene 4e no compartidos, 4e compartidos, 6 en propiedad, es neutro.



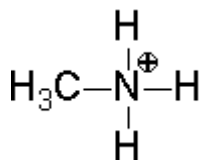
El C tiene 8e compartidos, 4e en propiedad, es neutro. El O tiene 2e no compartidos, 6 compartidos, 5 en propiedad, le falta 1e.



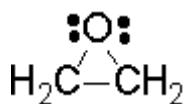
El C tiene 8e compartidos, 4e en propiedad, es neutro. El N tiene 2e no compartidos, 4 compartidos, 4 en propiedad, le falta 1e.



El C tiene 8e compartidos, 4e en propiedad, es neutro. El N tiene 2e no compartidos, 6 compartidos, 5 en propiedad, es neutro.

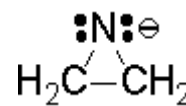


El C tiene 8e compartidos, 4e en propiedad, es neutro. El N tiene 8e compartidos, 4e en propiedad, le falta 1e.



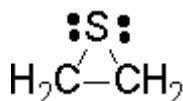
Los 2C tienen cada uno 8e compartidos, 4e en propiedad, son neutros.

El O tiene 4e no compartidos, 4 compartidos, 6 en propiedad, es neutro.



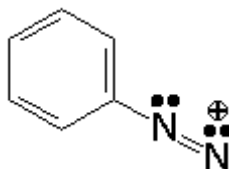
Los 2C tienen cada uno 8e compartidos, 4e en propiedad, son neutros.

El N tiene 4e no compartidos, 4 compartidos, 6 en propiedad, tiene 1e en exceso.



Los 2C tienen cada uno 8e compartidos, 4e en propiedad, son neutros.

El S tiene 4e no compartidos, 4 compartidos, 6 en propiedad, es neutro.



El N no terminal tiene 2e no compartidos, 6e compartidos, 5 en propiedad, es neutro. El N terminal tiene 2e no compartidos, 4e compartidos, 4e en propiedad, le falta 1e.



Los 3C de la izquierda tienen cada uno 8e compartidos, 4e en propiedad, son neutros.

El C de la derecha tiene 6e compartidos, 3e en propiedad, le falta 1e.

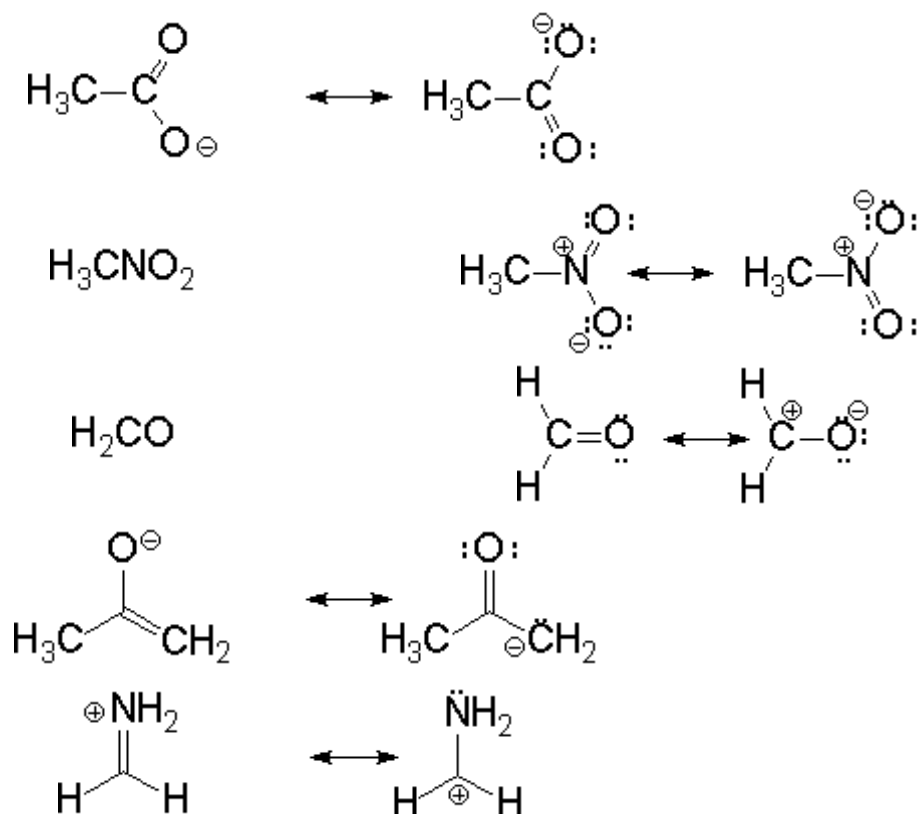
El P tiene 2e no compartidos y 8e compartidos (¿por qué viola la regla del octeto?), 6e en propiedad, tiene 1e en exceso.

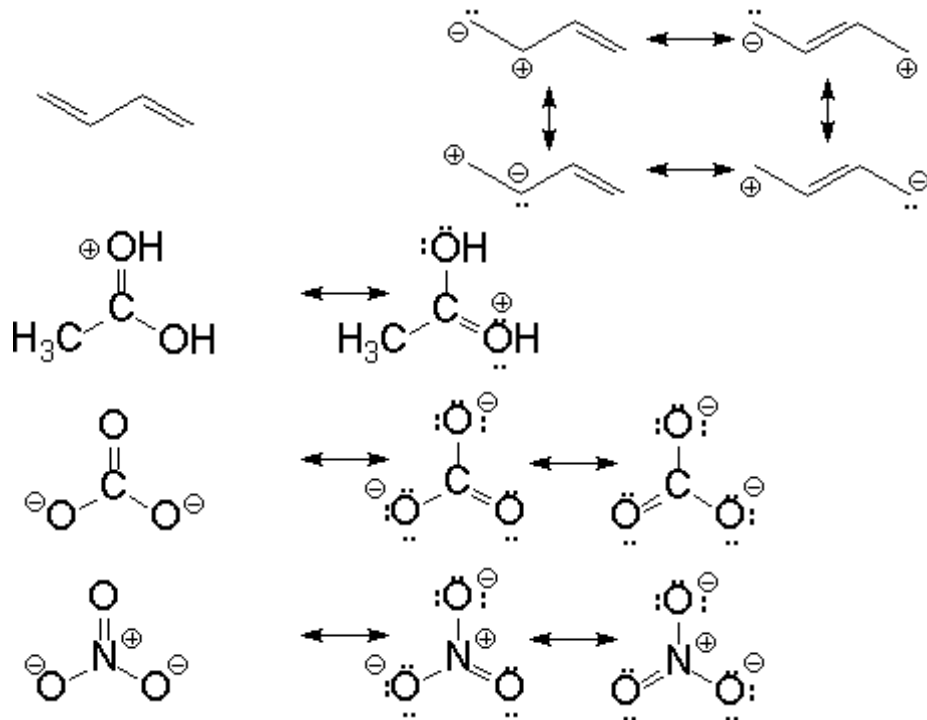
PROBLEMAS ESTRUCTURAS RESONANTES

1 . Representa las estructuras resonantes que contribuyen al híbrido de resonancia de las siguientes especies:

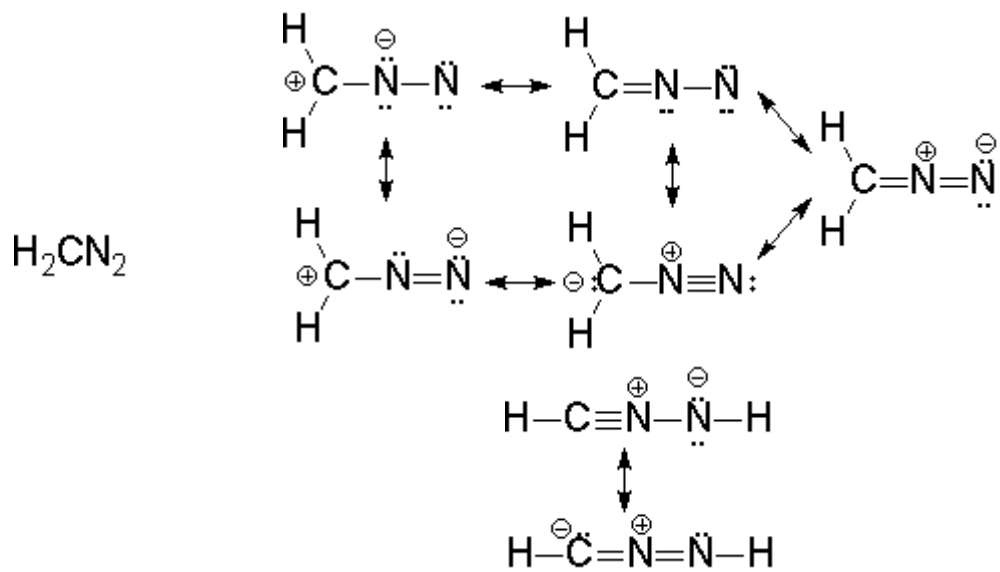
	H_3CNO_2	H_2CO	
	H_2CN_2	H_2CN_3^+	
		$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$	

Solución 3.1

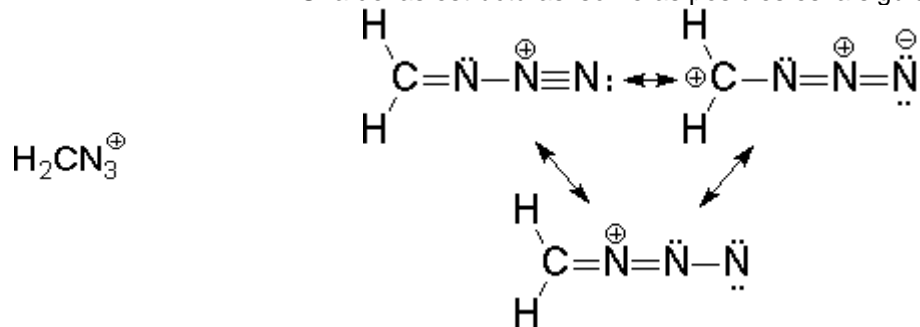


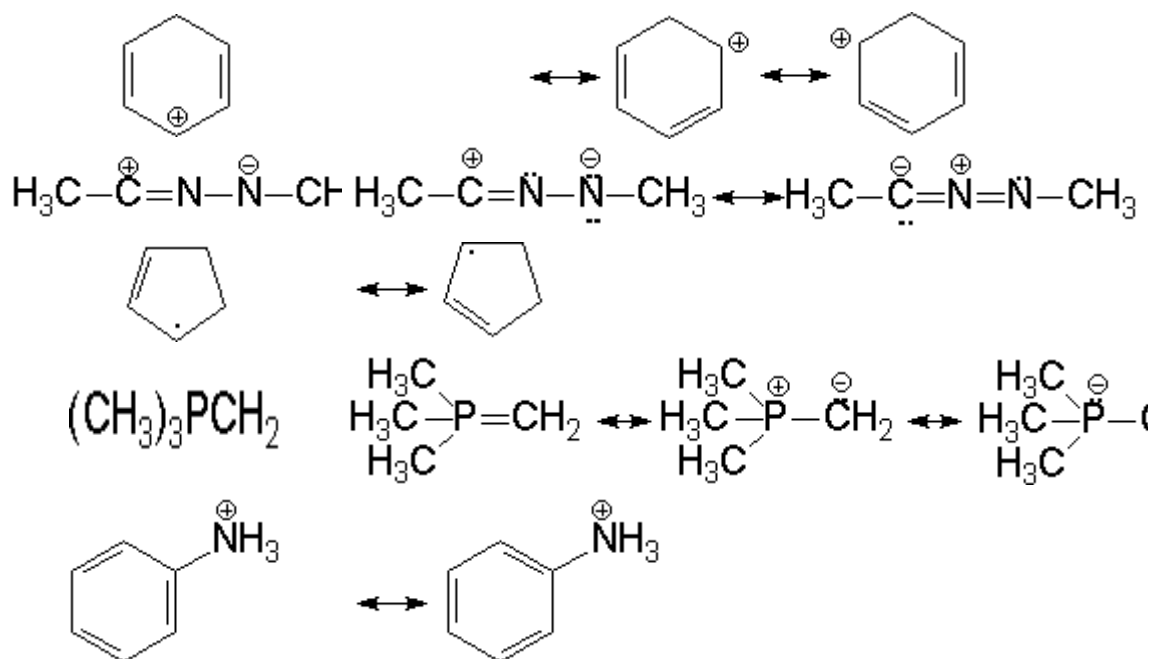


Esta fórmula puede responder al menos a dos estructuras isómeras:

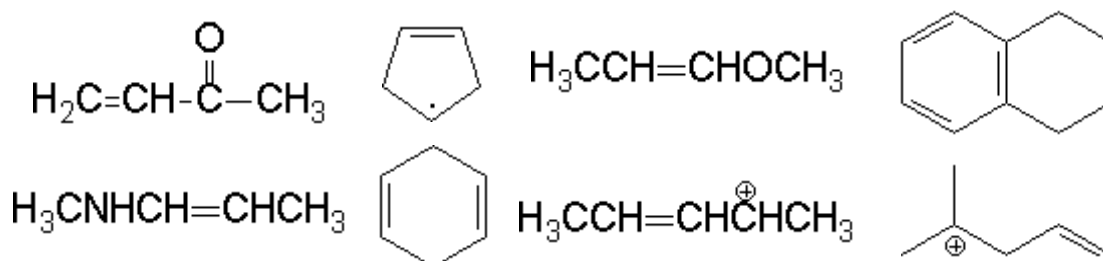


Una de las estructuras isómeras posibles es la siguiente:



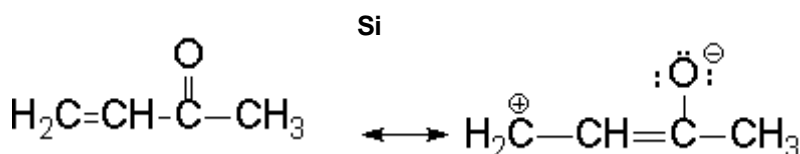


2. Dadas las siguientes especies, di cuáles tienen electrones deslocalizados:

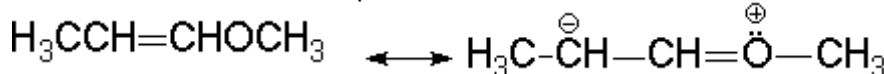


Solución 3.2

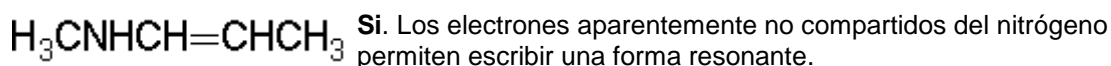
La manera de comprobarlo es escribiendo, si se puede, formas resonantes cuya contribución al híbrido de resonancia sea razonable:

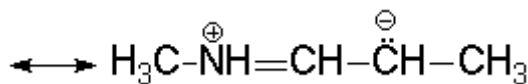
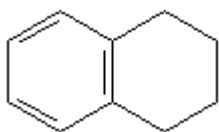


No. Entre el carbono que soporta el electrón desapareado y el doble enlace hay carbonos sp^3 que impiden la escritura de formas resonantes sin romper enlaces σ .

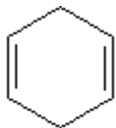
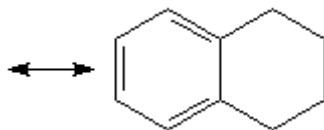


Esta forma resonante indica que un grupo OCH_3 unido a un doble enlace hace a éste más rico en densidad electrónica.



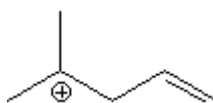
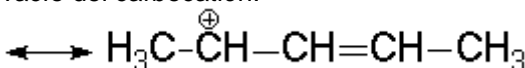
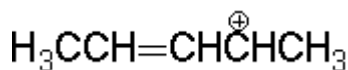


Si. El anillo de benceno tiene los seis electrones π deslocalizados.



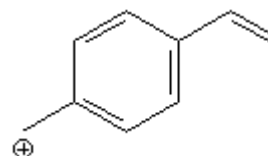
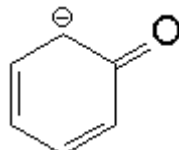
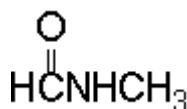
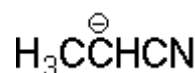
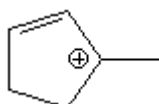
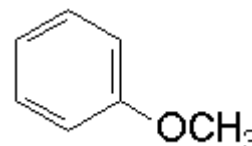
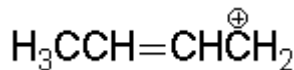
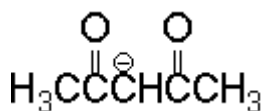
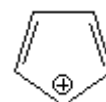
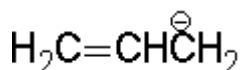
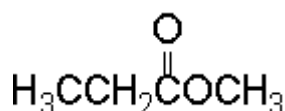
No. Los dobles enlaces no están "conjugados" porque hay carbonos sp^3 entre ellos, que no permiten la deslocalización por resonancia.

Si. Los electrones del doble enlace interactúan con el orbital p vacío del carbocatión.

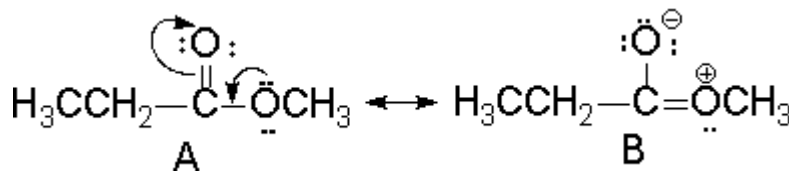
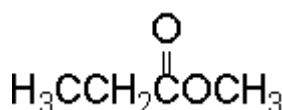


No. El carbocatión y el doble enlace están separados por un carbono sp^3 que impide la deslocalización por resonancia.

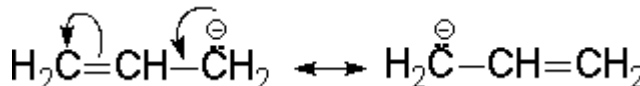
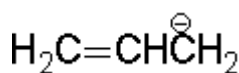
3. Representa las estructuras resonantes de las siguientes especies. ¿Cuál es la forma que más contribuye y cuál la que menos en el híbrido de resonancia? ¿En qué casos las formas resonantes contribuyen igual?



Solución 3.3

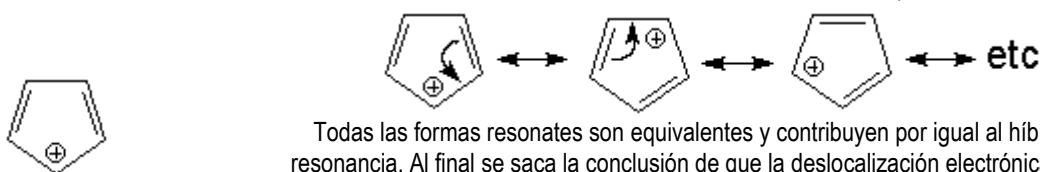


Las dos formas resonantes tienen los octetes completos de todos los átomos pero la B contribuirá menos al híbrido de resonancia por tener separación de cargas.

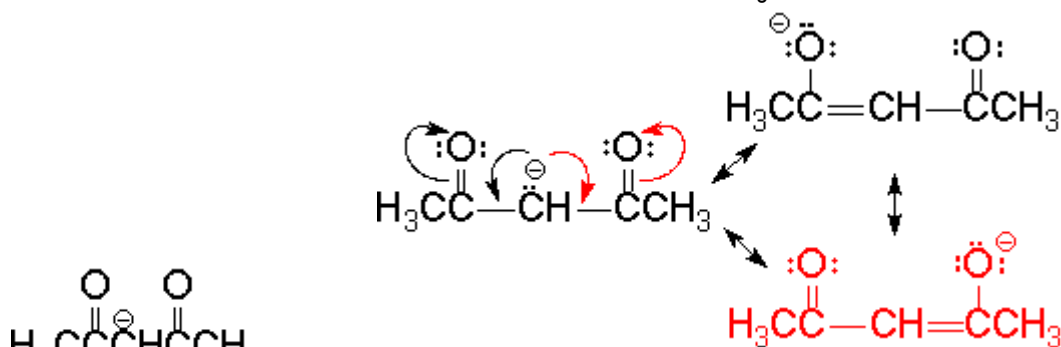


Las dos formas resonantes son equivalentes y contribuirán por igual al híbrido de resonancia. Los carbaniones son en general especies de alto contenido energético.

Sin embargo este carbanión se produce en una posición en la que gana cierta estabilidad relativa, como consecuencia de la deslocalización electrónica que puede describirse mediante estas formas resonantes equivalentes.

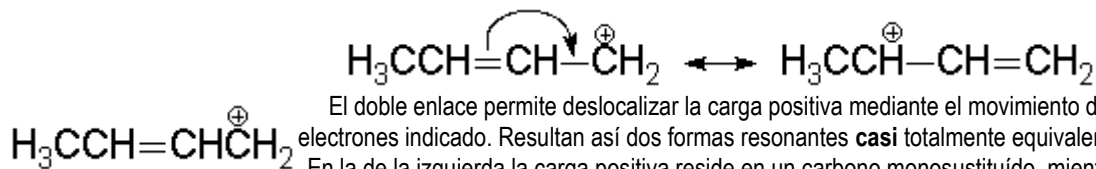


Todas las formas resonantes son equivalentes y contribuyen por igual al híbrido de resonancia. Al final se saca la conclusión de que la deslocalización electrónica es muy grande. Esto da cierta estabilidad al carbocatión que de por sí es una especie de alto contenido energético.

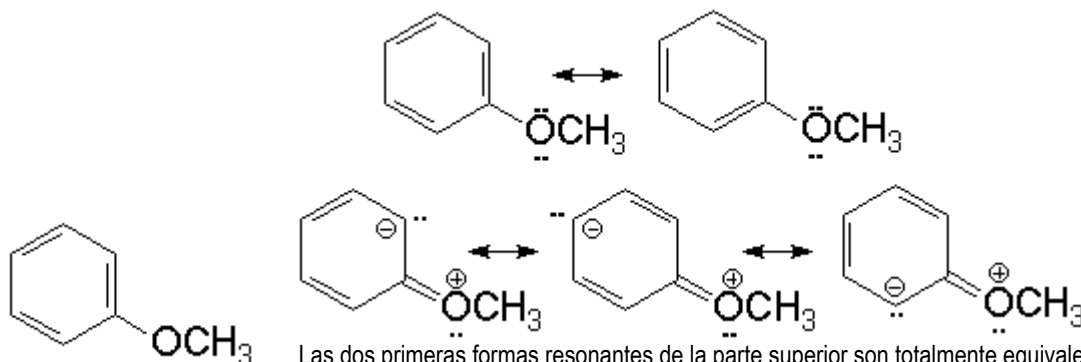


Podemos mover imaginariamente los electrones hacia la izquierda (negro) o hacia la derecha (rojo). Resultan así dos formas resonantes equivalentes entre sí. En ambas la carga negativa está sobre el oxígeno, más electronegativo que el carbono. Por tanto, las dos formas resonantes que están una encima de la otra a la derecha contribuirán al híbrido de resonancia por igual y más que la forma inicial ya que esta tiene la carga negativa sobre el carbono, menos electronegativo.

La formación de un carbanión entre dos grupos carbonilos contiguos es, dentro de su dificultad, un proceso relativamente favorable, ya que la carga negativa queda altamente deslocalizada, gracias a la resonancia expresada anteriormente.

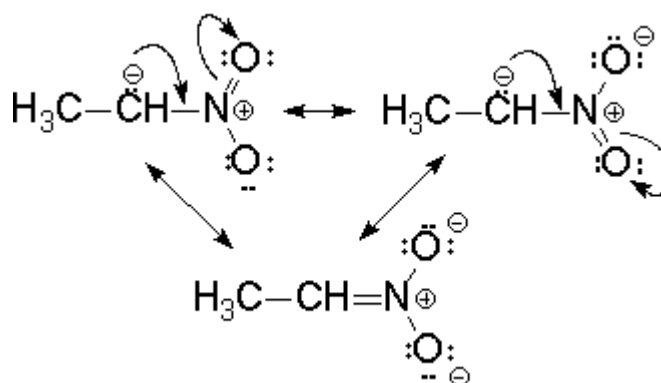
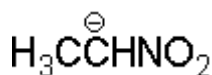


El doble enlace permite deslocalizar la carga positiva mediante el movimiento de electrones indicado. Resultan así dos formas resonantes casi totalmente equivalentes. En la de la izquierda la carga positiva reside en un carbono monosustituído, mientras que en la de la derecha está en un carbono disustituído. Veremos en la lección 5 que esto provoca una pequeña diferencia de estabilidad que hace que las dos formas resonantes no contribuyan exactamente por igual.

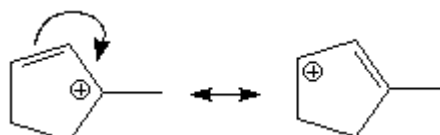
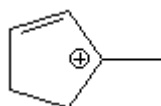


Las dos primeras formas resonantes de la parte superior son totalmente equivalentes y reflejan la elevada deslocalización electrónica del anillo de benceno. Por ello es tan estable y posee la propiedad de la **aromaticidad**.

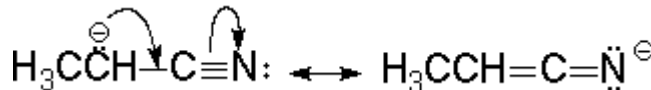
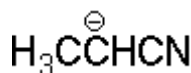
Las otras tres formas resonantes contienen separación de cargas y contribuirán menos al híbrido de resonancia. Sin embargo, estas formas resonantes no carecen de importancia porque nos permiten explicar por qué un grupo OCH₃ confiere una densidad electrónica más elevada de lo normal a un anillo de benceno. Esto condiciona la reactividad del anillo, como veremos en la lección 13.



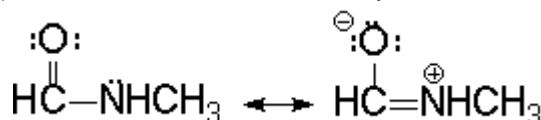
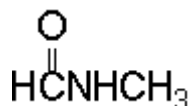
Las dos formas de la parte superior son equivalentes y reflejan la deslocalización electrónica que existe en un grupo nitro, en el que se demuestra experimentalmente que los dos enlaces NO son idénticos. La tercera forma de la parte inferior supone la deslocalización de la carga negativa del carbanión hacia el grupo nitro. En esta forma, las cargas negativas residen sobre los átomos más electronegativos, lo que hará que participe más en el híbrido de resonancia. Esta última forma resonante nos sugiere que debe ser relativamente más fácil, dentro de la dificultad que ello supone, generar un carbanión contiguo a un grupo nitro porque la carga negativa está fuertemente deslocalizada.



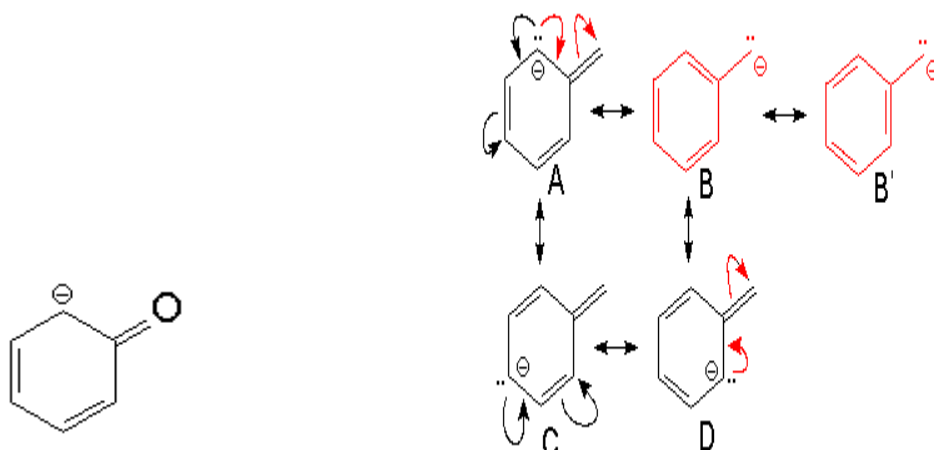
Las dos formas resonantes no son totalmente equivalentes porque en la de la izquierda la carga positiva reside sobre un carbono trisustituído y en la de la derecha sobre uno disustituído. Esto provoca leves diferencias de estabilidad y, por tanto, de contribución al híbrido de resonancia que estudiaremos con detalle en la lección 5.



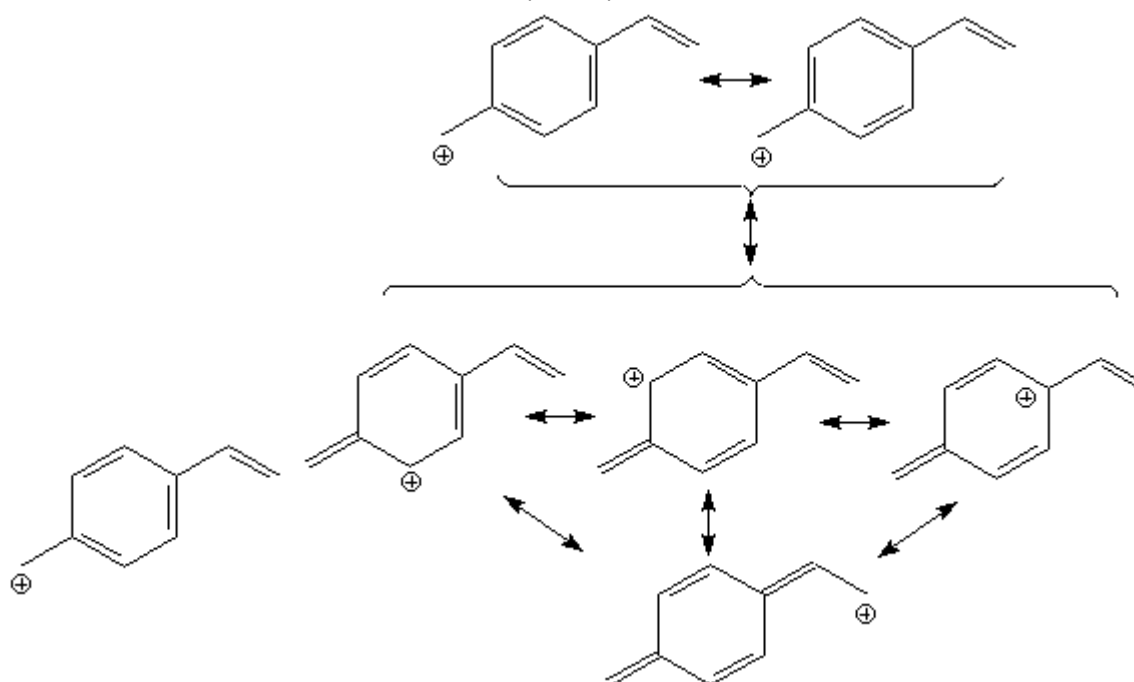
Nuevamente la carga negativa de un carbanión contiguo a un grupo que contiene enlaces múltiples puede deslocalizarse. La forma resonante con la carga negativa sobre el nitrógeno contribuirá algo más ya que el nitrógeno es más electronegativo que el carbono. Los carbaniones contiguos a grupos funcionales con heteroátomos y enlaces múltiples están estabilizados relativamente y su formación es menos difícil.



La *N*-metilformamida tiene dos formas resonantes, de las que la que contiene separación de cargas contribuye menos al híbrido de resonancia. Sin embargo, esta forma es sumamente importante porque nos muestra un doble enlace C=N. En las amidas este enlace es más corto de lo que correspondería si fuera un enlace sencillo. La forma resonante con separación de cargas nos permite justificarlo. Por otra parte, las amidas son muy poco básicas, es decir, el par de electrones del nitrógeno debe estar muy poco disponible hacia un ácido externo. La forma resonante con separación de cargas vuelve a darnos la clave. Aunque su participación sea menor en el híbrido de resonancia, nos indica que los electrones del nitrógeno están deslocalizados hacia el oxígeno y por tanto menos disponibles de lo que cabría esperar.

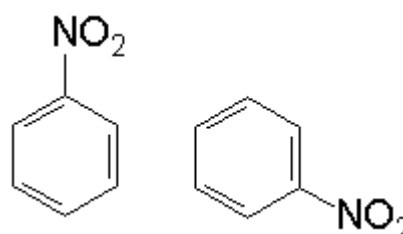
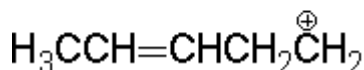
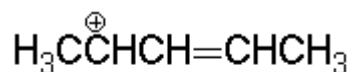
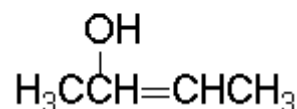
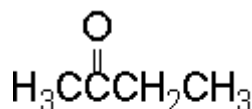
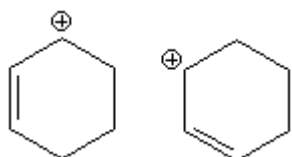
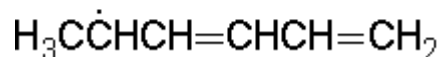
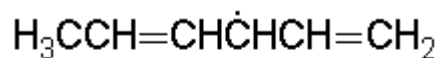
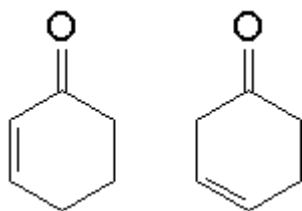


La forma inicial A puede dar lugar a otras dos, B y C, por movimiento imaginario de los electrones a derecha (rojo) o izquierda (negro), respectivamente. La forma C da lugar a otra D, equivalente con A. Por tanto A y D son equivalentes. B y C son diferentes a A y D y también entre sí. Por último B da lugar a otra forma resonante B' por movimiento de los dobles enlaces en el anillo. ¿Es posible decir cuál contribuye más al híbrido de resonancia? Si, sin duda. Fíjate que B y B' tienen un anillo de benceno y por tanto serán las de menor contenido energético puesto que poseen **aromaticidad**. Esto quedará perfectamente claro en la lección 12.

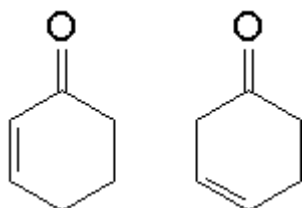


En este caso la deslocalización de la carga positiva es espectacular, por estar localizada en posición contigua (posición **bencílica**) a un anillo de benceno. Las dos formas de la parte superior muestran la resonancia del benceno. Estas formas contienen aromaticidad, lo que ha de conferirles estabilidad y por tanto, serán las que más contribuyan al híbrido de resonancia. Las tres de la parte intermedia indican la deslocalización de la carga positiva en el anillo. Las dos primeras son equivalentes y diferentes de la tercera. Esta última permite darnos cuenta de que la carga aún se puede deslocalizar más, interviniendo el doble enlace externo al anillo. Cuando estudies los carbocationes en la lección 5 serás perfectamente capaz de sugerir un orden de participación de las formas resonantes indicadas, según la estabilidad del carbocatión correspondiente. Retoma a este problema entonces.

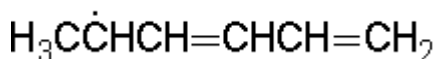
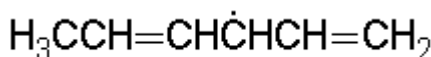
4. Las siguientes parejas de estructuras ¿son formas resonantes, especies diferentes o iguales?:



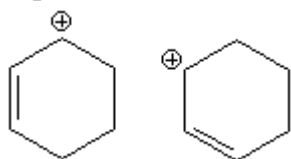
Solución 3.4



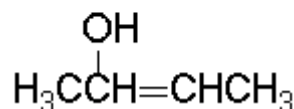
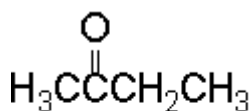
Son compuestos diferentes. En la cetona de la izquierda los dobles enlaces están conjugados. En la de la derecha hay un carbono sp³ entre los dobles enlaces.



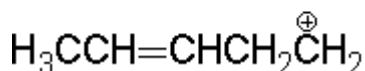
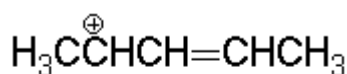
Son formas resonantes. El orbital p del radical y el doble enlace interaccionan y forman un sistema electrónico deslocalizado.



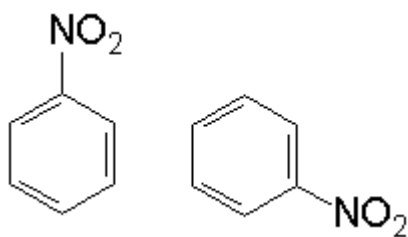
Son la misma especie. Las fórmulas son idénticas. Sólo está girada una con respecto de la otra.



Son compuestos diferentes. Los grupos funcionales son muy distintos en ambos compuestos. El de arriba es una cetona y el de abajo es un alcohol vinílico o enol.



Son especies diferentes. El patrón de enlaces es diferente. No se puede pasar de una a otra forma sin romper enlaces σ .

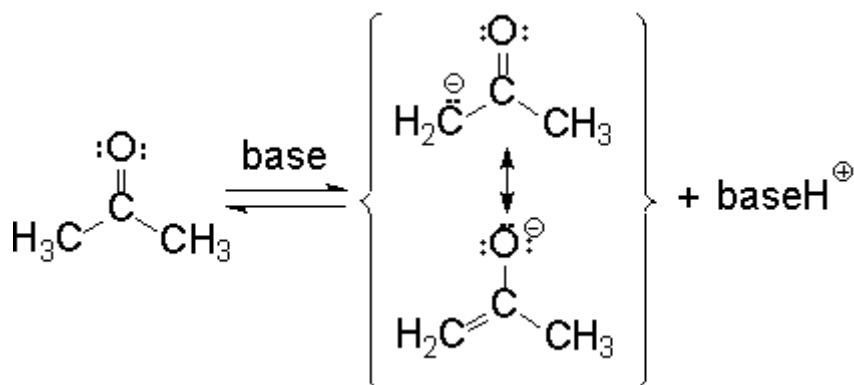


Son el mismo compuesto. Simplemente una fórmula está girada con respecto de la otra.

5. La propanona (CH_3COCH_3) no se puede decir que sea un ácido en el sentido al que estamos acostumbrados. Sin embargo, sí muestra ciertas propiedades ácidas. Explica utilizando formas resonantes por qué es más fácil (¡unas 10^{25} veces!) extraerle un protón a la propanona que al propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Solución 3.5

La facilidad para extraer un protón a una sustancia puede deducirse de la estabilidad relativa del anión resultante. Por tanto, un compuesto será más ácido cuanto más estable sea el anión o base conjugada. Así, en la propanona:



La carga negativa puede deslocalizarse hacia el carbonilo. Lo describimos mediante la forma resonante de la parte inferior, que contribuirá algo más al híbrido de resonancia porque la carga negativa está sobre un oxígeno que es más electronegativo.

Por tanto, el anión de la propanona se describe mediante dos formas resonantes. Esto no es posible en el hipotético anión del propano. Prueba a hacerlo. En éste no existe un grupo carbonilo que estabilice la carga negativa.

Aunque la propanona no es ni mucho menos un ácido en los términos coloquiales habituales, resulta 10^{25} veces más ácida que el propano, nada menos. Fíjate si la resonancia es importante a la hora de justificar la estabilidad del anión de la propanona.

6. El ácido acético (CH_3COOH) es 1020 veces más ácido que la propanona. ¿Puedes justificar la respuesta utilizando formas resonantes?.

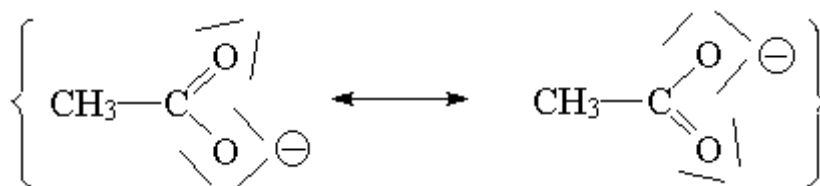
Solución 3.6

En el problema anterior vimos que el anión de la propanona era relativamente estable (comparado con el hipotético anión del propano) porque podían describirse mediante dos formas resonantes, en la que la carga estaba deslocalizada entre el carbono y el oxígeno.

Si el ácido acético es mucho más ácido que la propanona debe ser porque el anión acetato es mucho más estable que el anión de la propanona. Veamos si las formas resonantes nos permiten justificarlo.

En el ácido acético tenemos para elegir dos tipos de hidrógenos, los del metilo y el del grupo OH. Si extraemos el hidrógeno de este último obtenemos un anión que podemos describir mediante dos

formas resonantes totalmente equivalentes:



La carga negativa reside sobre oxígenos siempre y, como las dos formas resonantes son equivalentes, contribuirán por igual al híbrido de resonancia. Esta circunstancia da lugar a una gran deslocalización electrónica, muy simétrica, y esto supone una gran estabilidad para el híbrido de resonancia que representa el ion acetato.

Resapitulemos:

- a) El anión del propano era muy inestable porque no tenía posibilidad de estabilizarse por resonancia. El propano por tanto no tiene propiedades ácidas en absoluto.
- b) El anión de la propanona sí podía adquirir cierta estabilización por resonancia. La propanona tiene ciertas propiedades ácidas. Sin embargo, el anión se produce sobre un carbono, muy poco electronegativo, y aunque el el carbonilo contiguo ayuda a deslocalizar la carga negativa, las formas resonantes resultantes no son equivalentes y contribuyen de manera parcial a estabilizar el híbrido de resonancia. Por ello la propanona no es un ácido en el sentido habitual pero es mucho más ácida que el propano.
- c) En el ácido acético descendemos un nuevo tramo de la escalera. El anión se produce sobre un oxígeno, mucho más electronegativo que un carbono. Además, se pueden escribir dos formas resonantes totalmente equivalentes. Esto confiere una enorme estabilidad al anión acetato que hace que su ácido conjugado, el ácido acético, reciba el sobrenombre de ácido, cosa que no sucedía en la propanona.

A medida que avances en la asignatura irás entendiendo las propiedades ácidas de los compuestos, ubicándolos en una escala apropiada, la del **pK_a**.