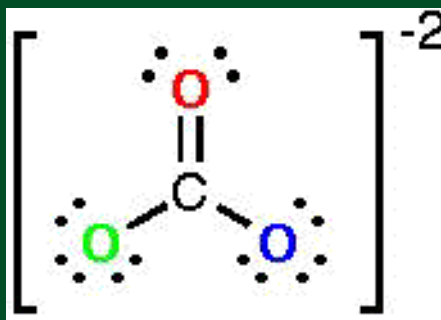




República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"
Departamento de Ciencias
Cátedra: Química Orgánica
5° Año



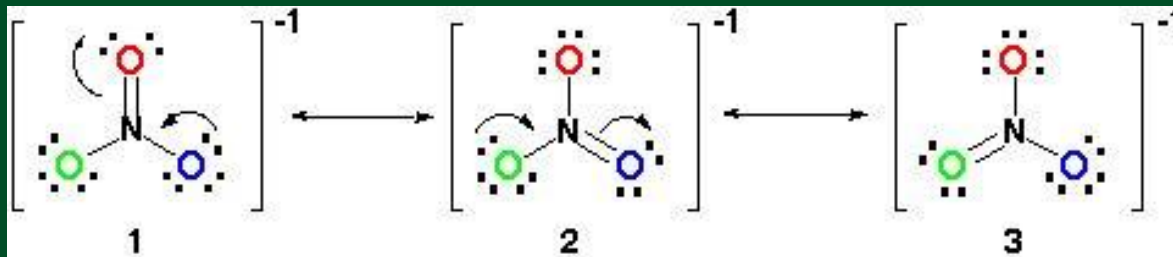
Tema VI: Resonancia



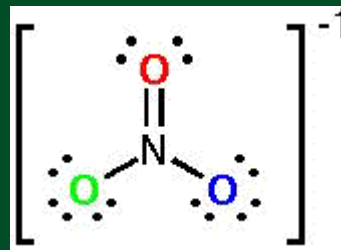
Prof. Luis E. Aguilar R.

Resonancia.

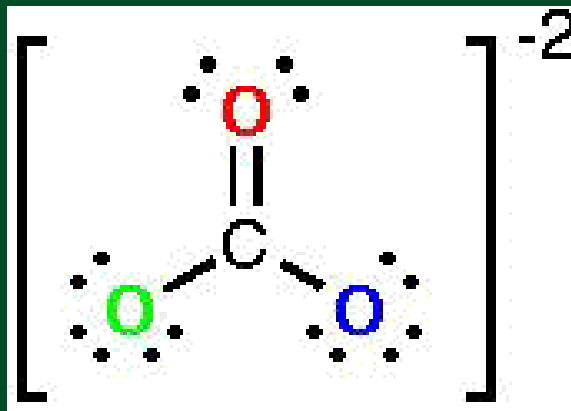
No siempre existe una única estructura de Lewis que pueda explicar las propiedades de una molécula o ión.



A cada una de ellas se le denomina forma resonante y al conjunto híbrido de resonancia



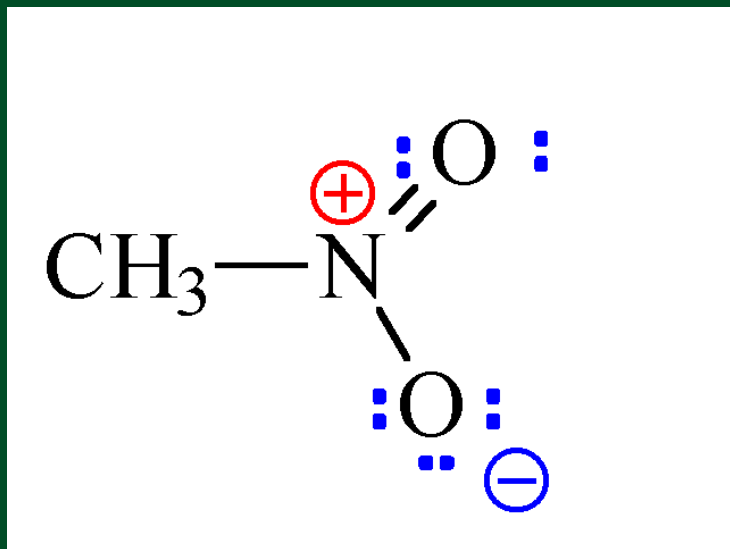
En el caso del ion CO_3^{2-} , se podrían formar tres estructuras de Lewis en las que el doble enlace se forma con cada uno de los átomos de oxígeno, siendo las tres válidas. Cada una de estas formas contribuye por igual a la estructura del ion CO_3^{2-} , siendo la verdadera estructura una mezcla de las tres.



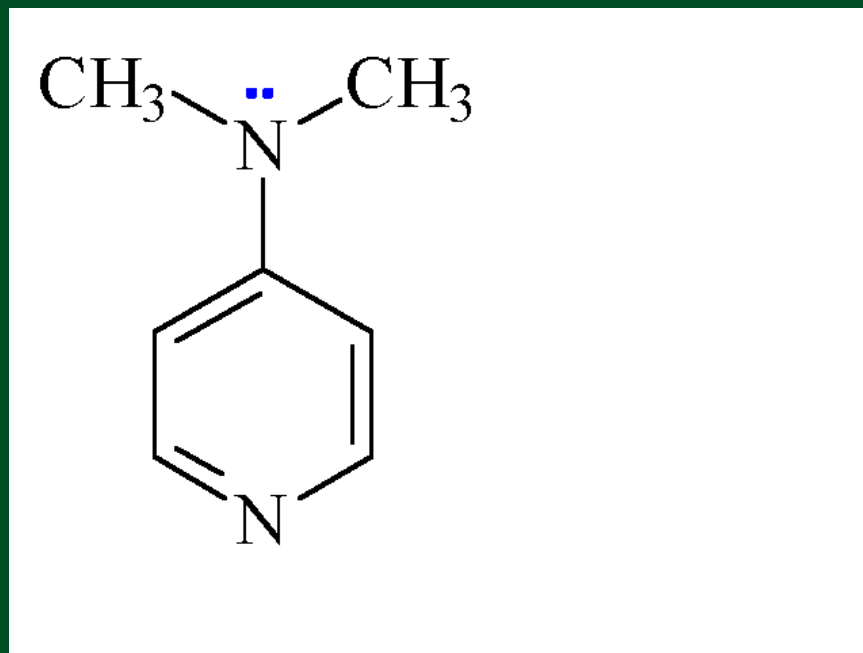
Condiciones para escribir formas resonantes:

- ➔ 1. Para pasar de una forma resonante a otra solamente puedo mover electrones, nunca átomos.
- ➔ 2. Todas las estructuras resonantes que yo escriba deben ser estructuras de Lewis válidas.
- ➔ 3. Las estructuras resonantes deben poseer el mismo número de electrones desapareados.
- ➔ 4. Las estructuras resonantes más importantes son las de menor energía potencial.

Ejercicio: Escribir las formas resonantes del nitrometano y DMAP



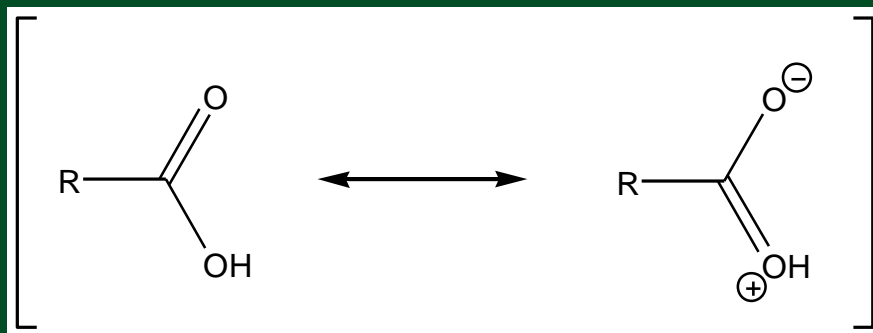
Nitrometano



(N,N-dimetilamino)piridina
DMAP

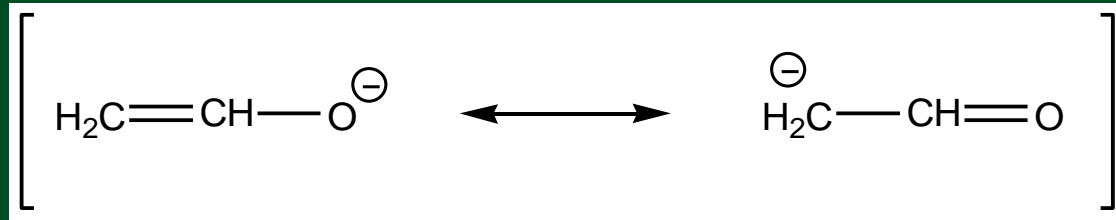
¿Cuál de todas las estructuras resonantes se parece más al compuesto real?

1. Aquella en la que todos los átomos tienen el octete completo.
2. Aquellas en las que no existe separación de carga es más importante que la que en la que existe separación de carga.



3. Cuando en dos formas resonantes existe separación de carga es más estable aquella que tiene las cargas más alejadas.

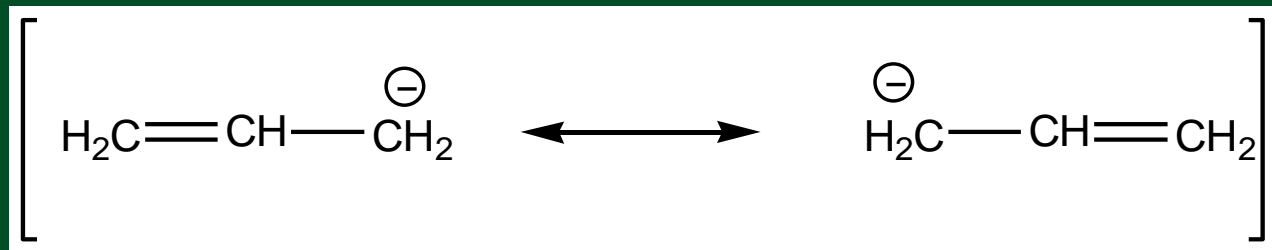
4. Las estructuras de resonancia que lleven carga negativa sobre un átomo electronegativo contribuye más que cuando esa carga va sobre otro átomo.



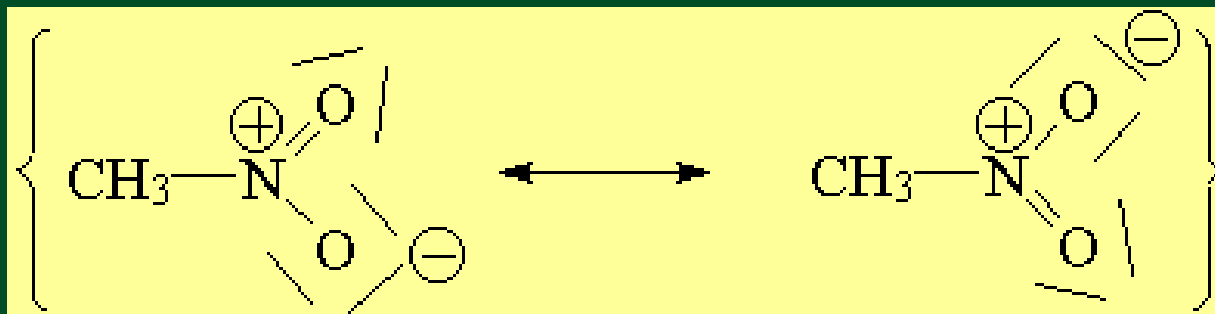
5. Si hay dos formas resonantes iguales la resonancia será más importante.

Cuando una forma resonante es muchísimo más estable que las demás la resonancia no existe y la molécula real se parece mucho a esta forma.

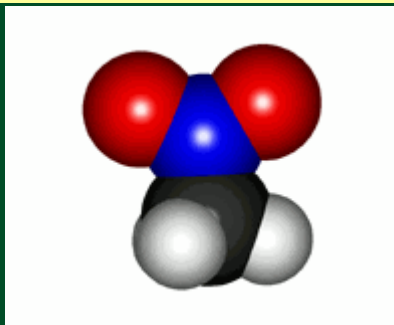
Cuando todas las formas resonantes son importantes, entonces la molécula real sí es un híbrido de todas las formas resonantes.



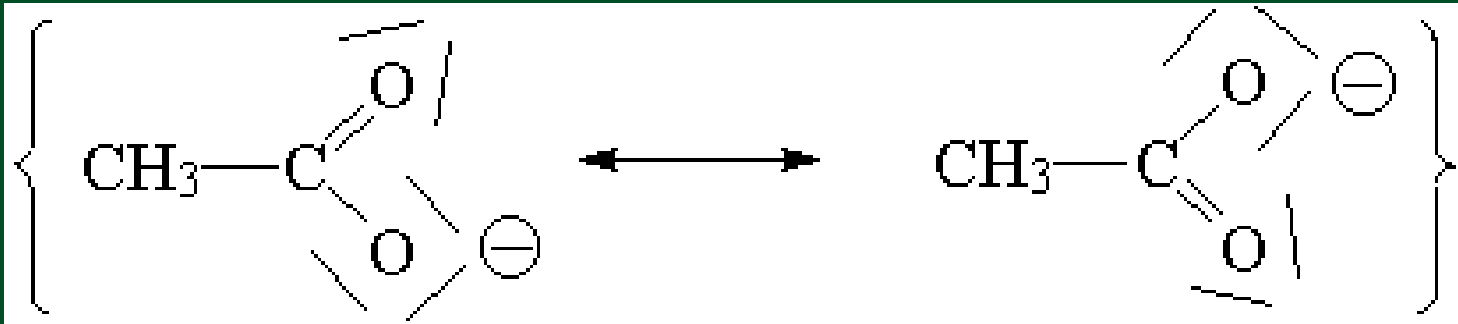
Ejercicio: Se sabe que en el nitrometano los oxígenos distan por igual (1.2 Å) del nitrógeno. ¿Cómo puede explicarse este hecho?



La molécula de nitrometano es un híbrido de resonancia de dos especies idénticas. El enlace N-O ni es simple ni doble, tiene un carácter intermedio en ambos extremos.



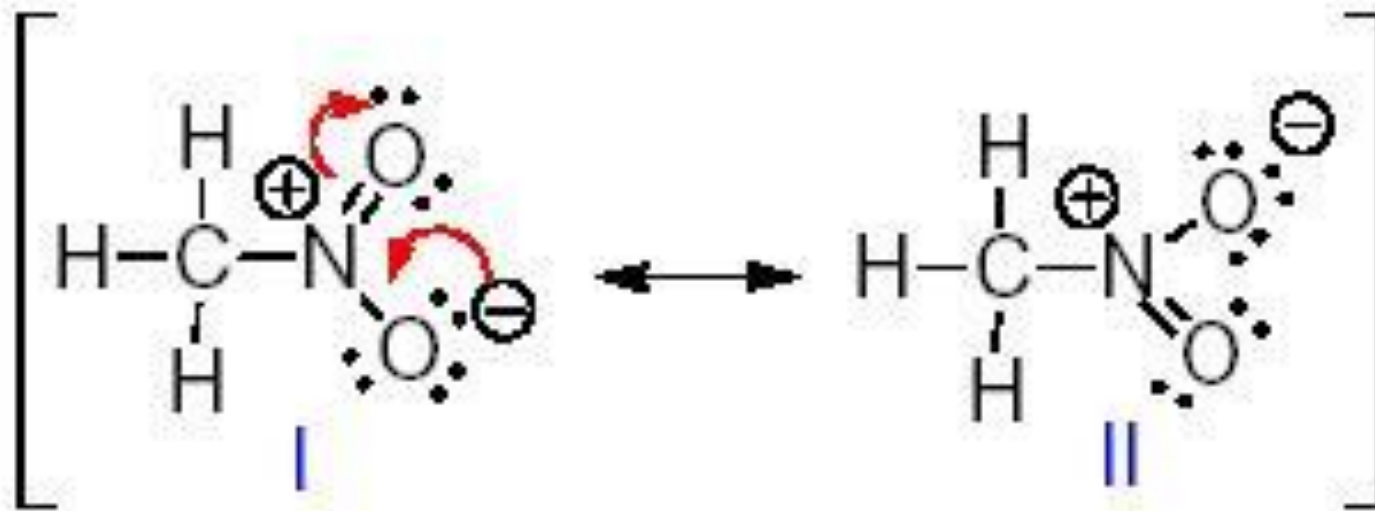
En el ion acetato sucede algo análogo ($d_{C-O}=1.26 \text{ \AA}$).



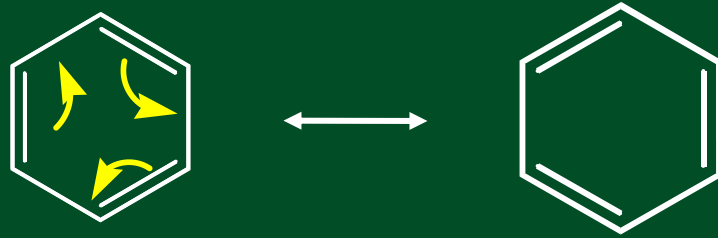
Las estructuras electrónicas reales del nitrometano y del ion acetato son estructuras compuestas, promedio de las dos estructuras de Lewis respectivas (**formas resonantes**), y se dice que la molécula es un **híbrido de resonancia**.

Estructuras de resonancia

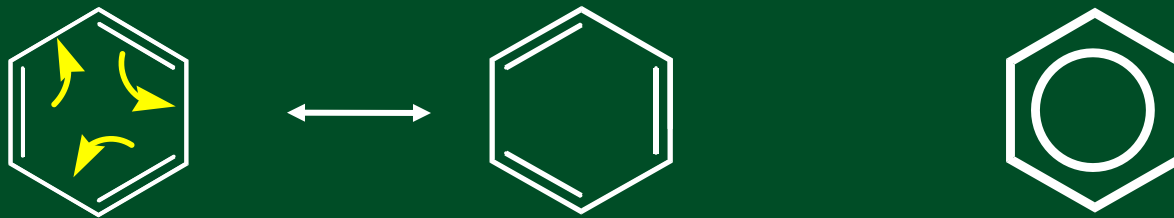
Estructuras resonantes del nitrometano



Estructuras de resonancia



REPRESENTACION DE ESTRUCTURAS DE RESONANCIA

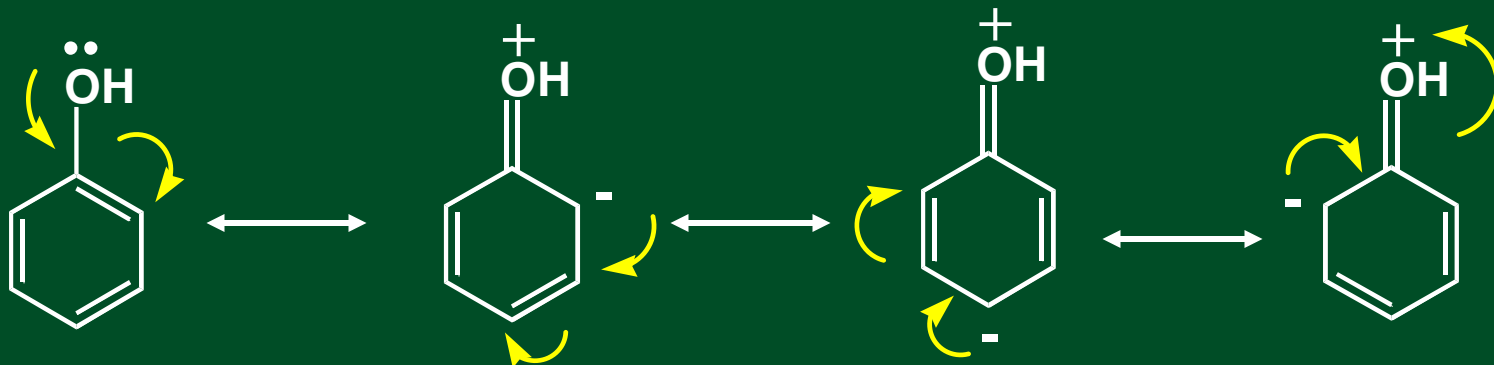


1. SOLO SE MUEVEN LOS ELECTRONES π Y LOS DE NO UNION

2. EL NUMERO DE ELECTRONES EN LA MOLECULA NO CAMBIA

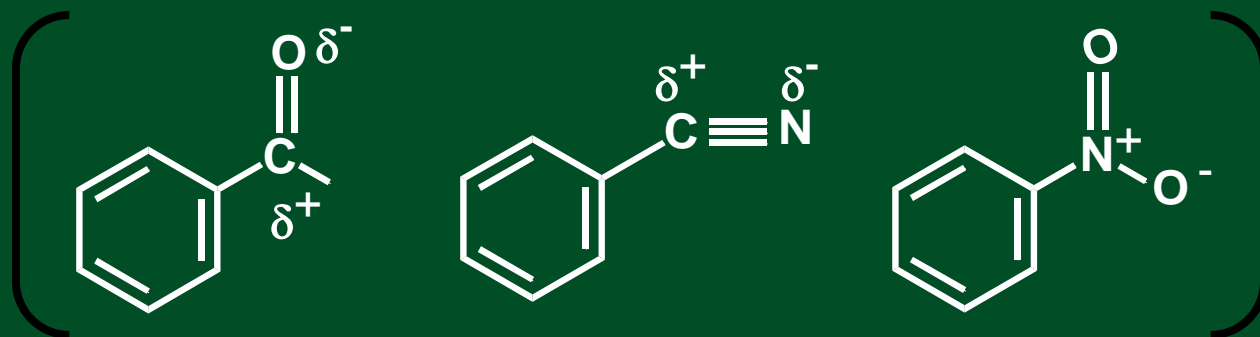
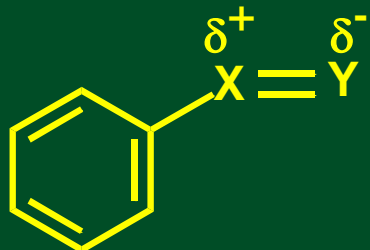
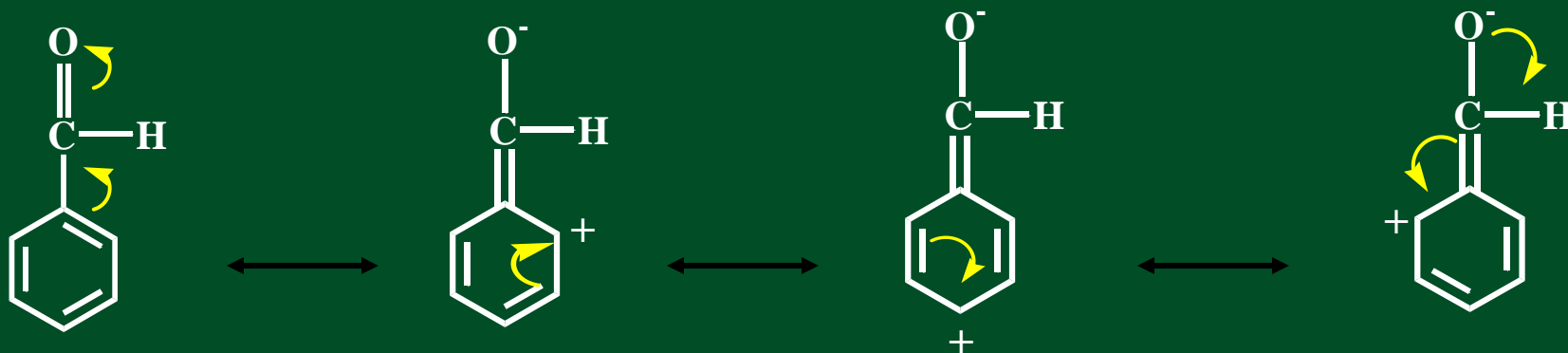
3. LOS ELECTRONES π SOLO SE PUEDEN MOVER \longrightarrow CARGA POSITIVA
 \searrow ENLACE π

4. CADA UNA DE LAS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA DEBE TENER LA MISMA CARGA NETA



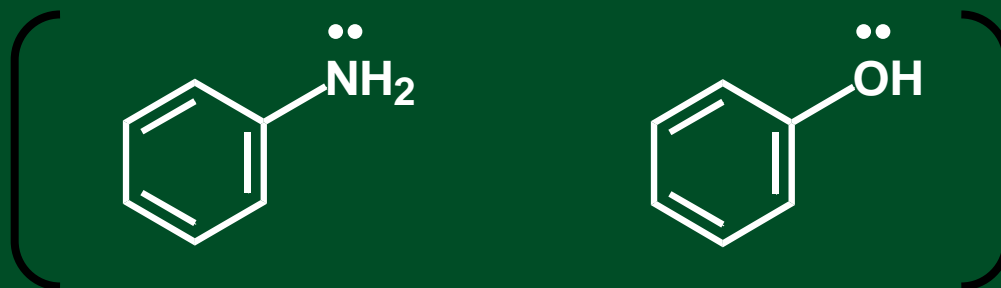
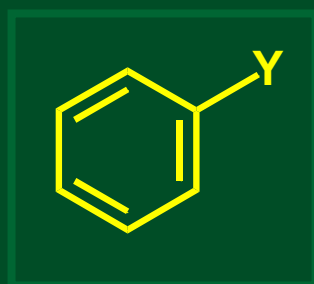
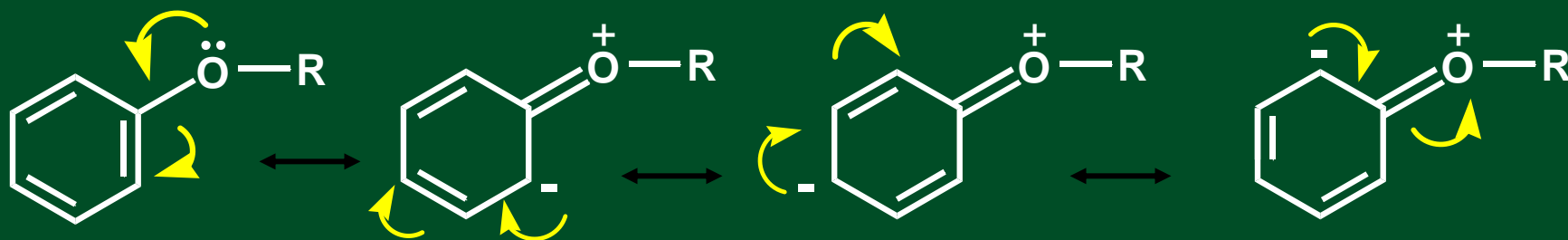
RESONANCIA

ELECTRONES DEL ANILLO AL SUSTITUYENTE



RESONANCIA

ELECTRONES DEL SUSTITUYENTE AL ANILLO



EJEMPLOS

INDUCTIVO

RESONANCIA

PREDOMINA

NH_2 , NHR , NR_2 , OH ,
 OR

atraen electrones

donan electrones

RESONANCIA

NHCOR OCOR

atraen electrones

donan electrones

RESONANCIA

arilo, $\text{CH}=\text{CHR}$

atraen electrones

donan electrones

RESONANCIA

alquilo

donan electrones

INDUCTIVO
HIPERCONJU-
GACION

HALOGENOS

atraen electrones

donan electrones

INDUCTIVO

CHO , COR ,
 COOR

atraen electrones

atraen electrones

NH_3^+ , NH_2R^+ ,
 NHR_2^+ , NR_3^+

atraen electrones

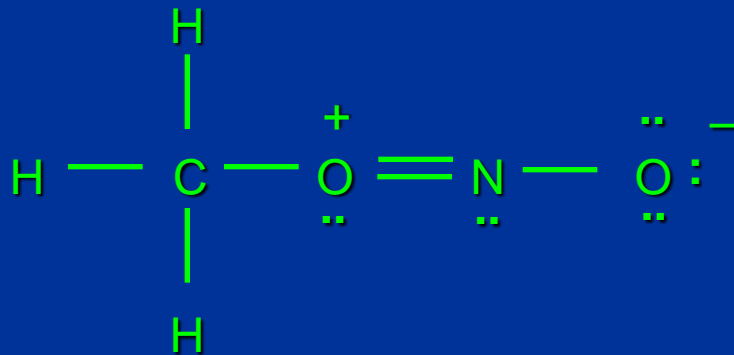
INDUCTIVO

NO_2 , CN , SO_3H

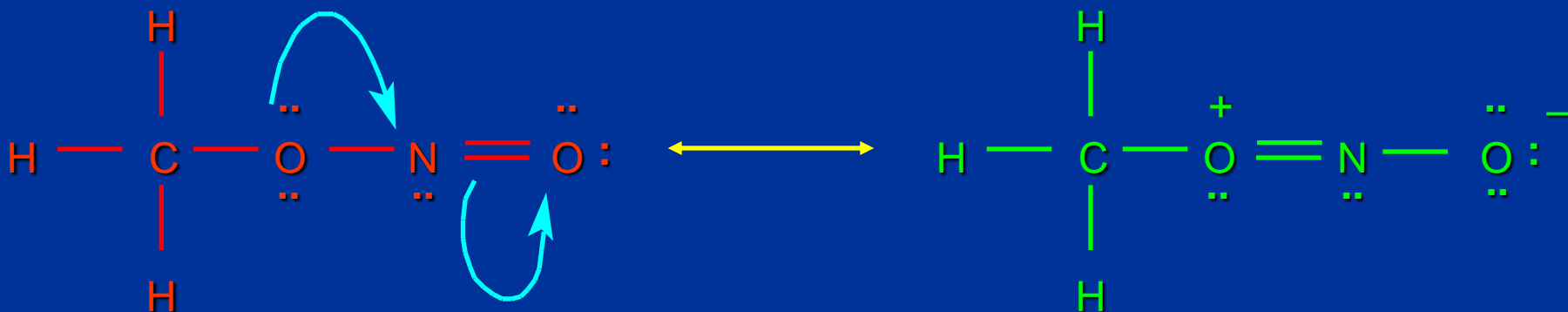
atraen electrones

atraen electrones

Teoría de resonancia

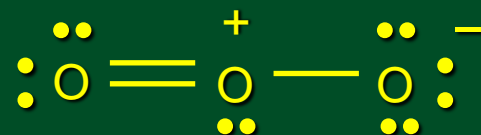


ESTRUCTURAS DE RESONANCIA

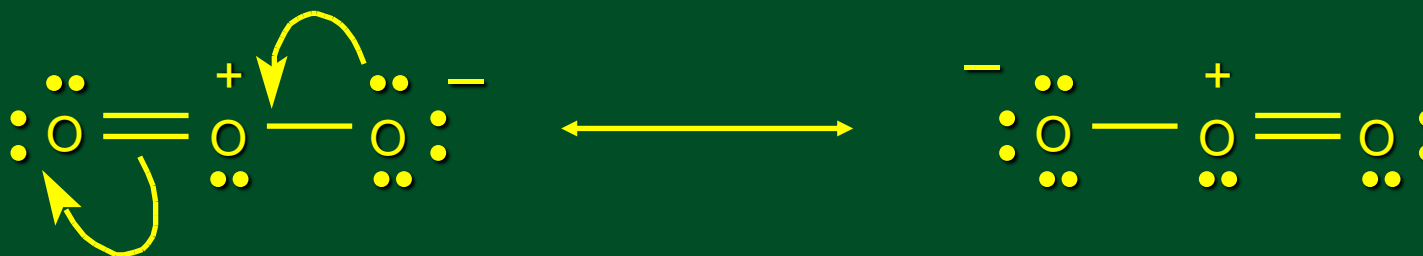


EJEMPLO

■ Ozono (O₃)



Resonancia:



Estructuras de resonancia

- **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 estable 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

Estructuras de resonancia

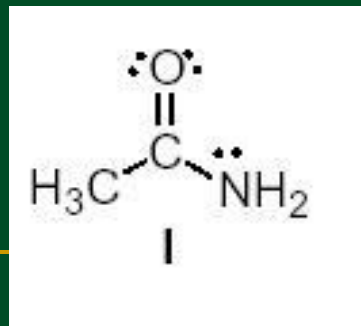
Cómo dibujar estructuras resonantes.

Para dibujar correctamente las estructuras resonantes de un compuesto conviene seguir las siguientes reglas:

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.

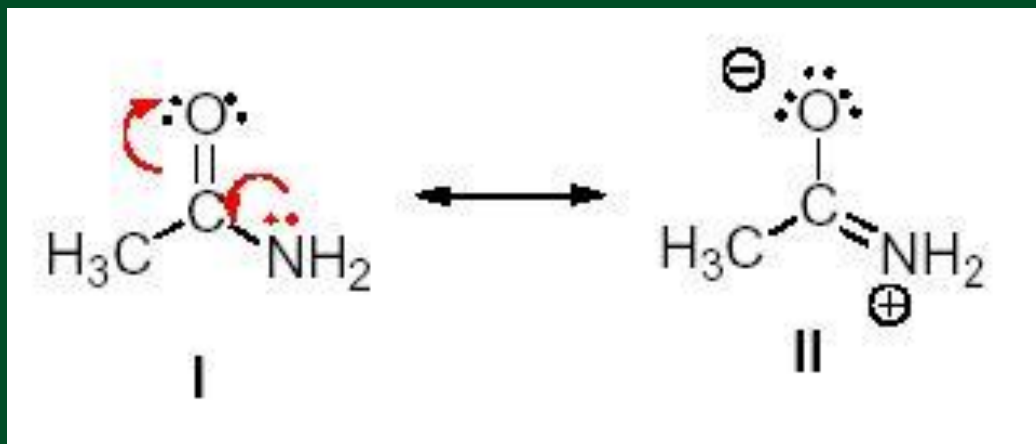
A continuación se aplican estas reglas para el dibujo de las estructuras resonantes de la acetamida:

1. Se dibuja la estructura de Lewis de la acetamida:

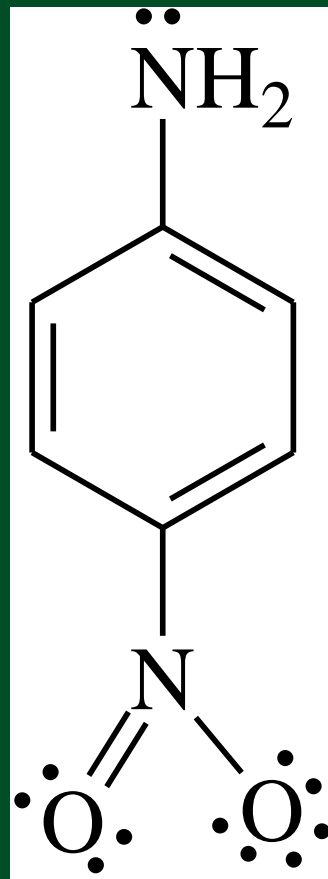
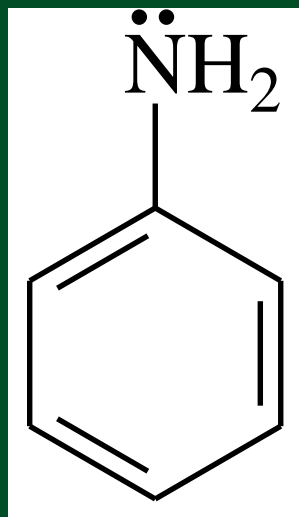


Estructuras de resonancia

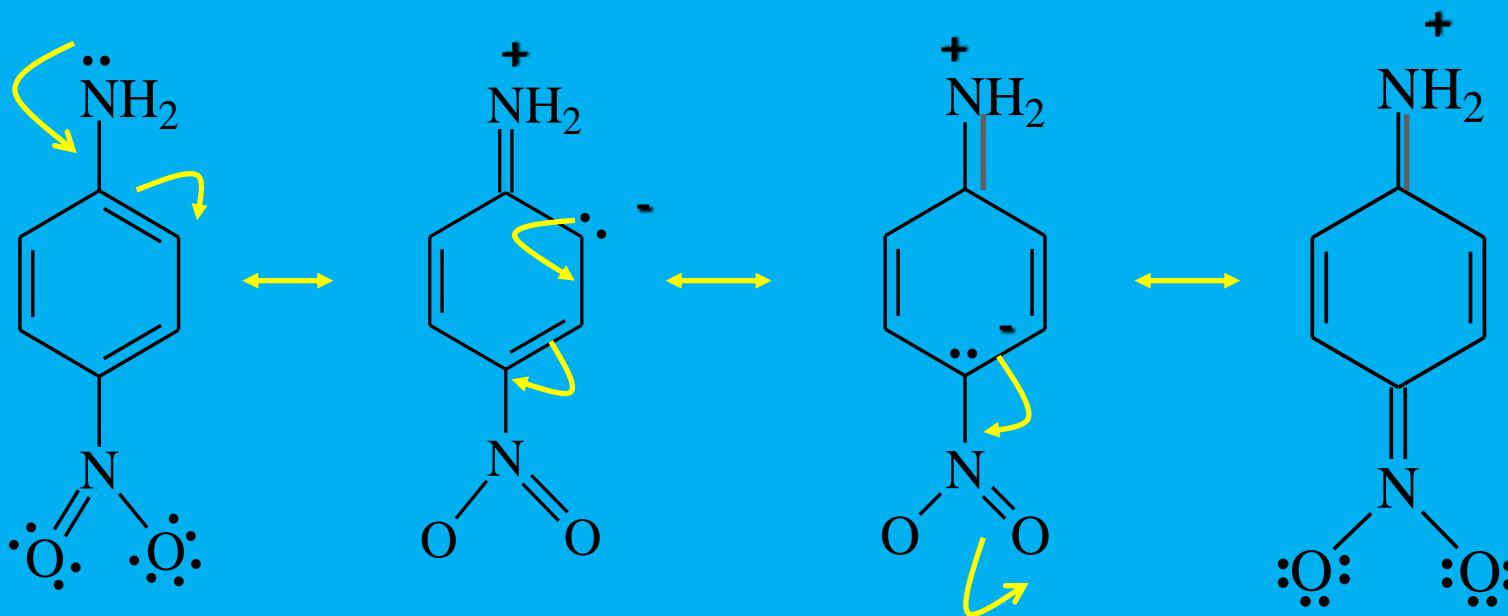
Tomando como base la estructura de Lewis acabada de dibujar se dibuja otra estructura de Lewis que mantenga los núcleos en la misma posición y que contenga el mismo número de electrones apareados que la primera, tal y como se indica a continuación.



TEORIAS DE RESONANCIA

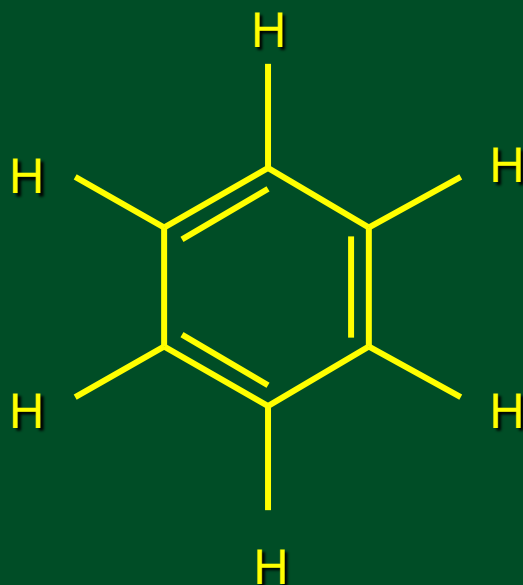


TEORIA DE RESONANCIA

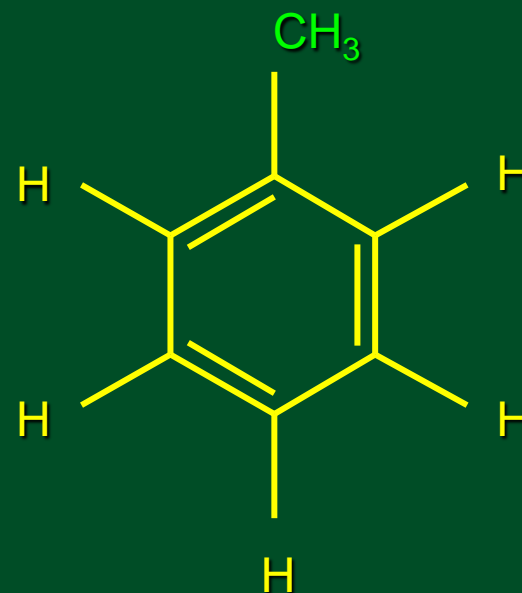


ARENOS Y AROMATICIDAD

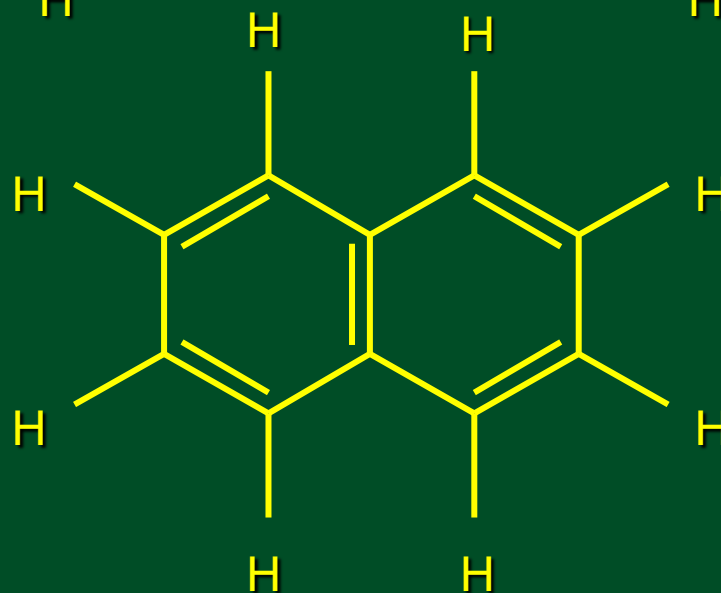
COMPUESTOS AROMATICOS



Benceno



Tolueno



Naftaleno

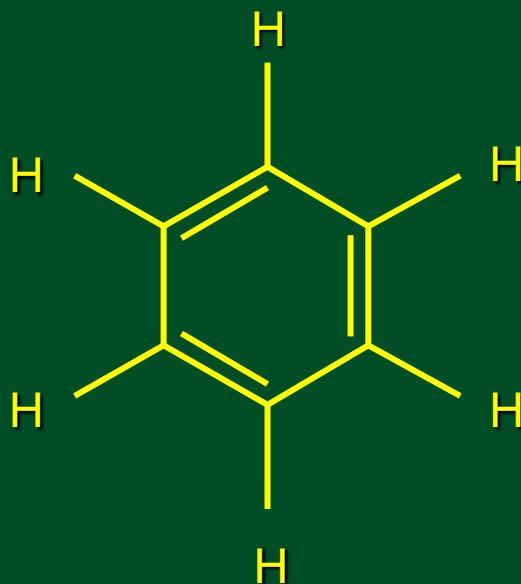
Benceno

HISTORIA

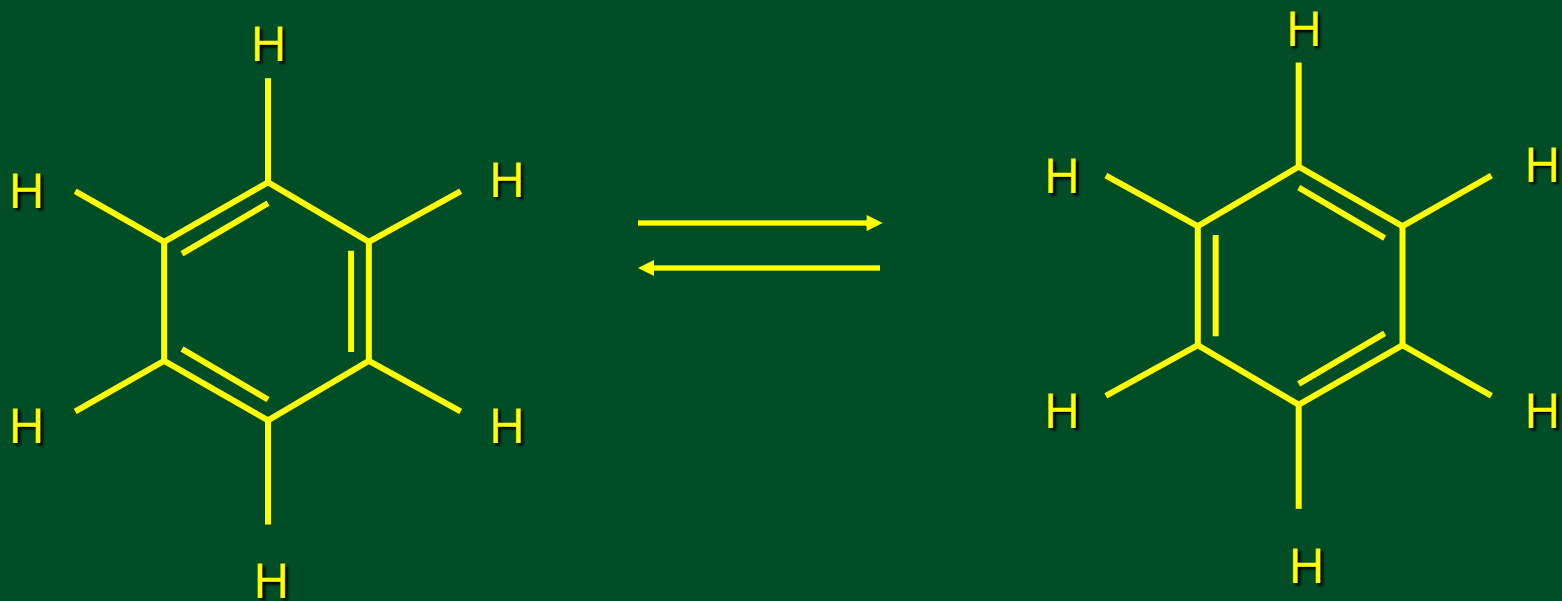
- 1825 Michael Faraday.
- 1834 Eilhardt Mitscherlich C_nH_n .
- 1845 August W. von Hofmann
- 1866 August Kekulé

ESTRUCTURA DE KEKULE

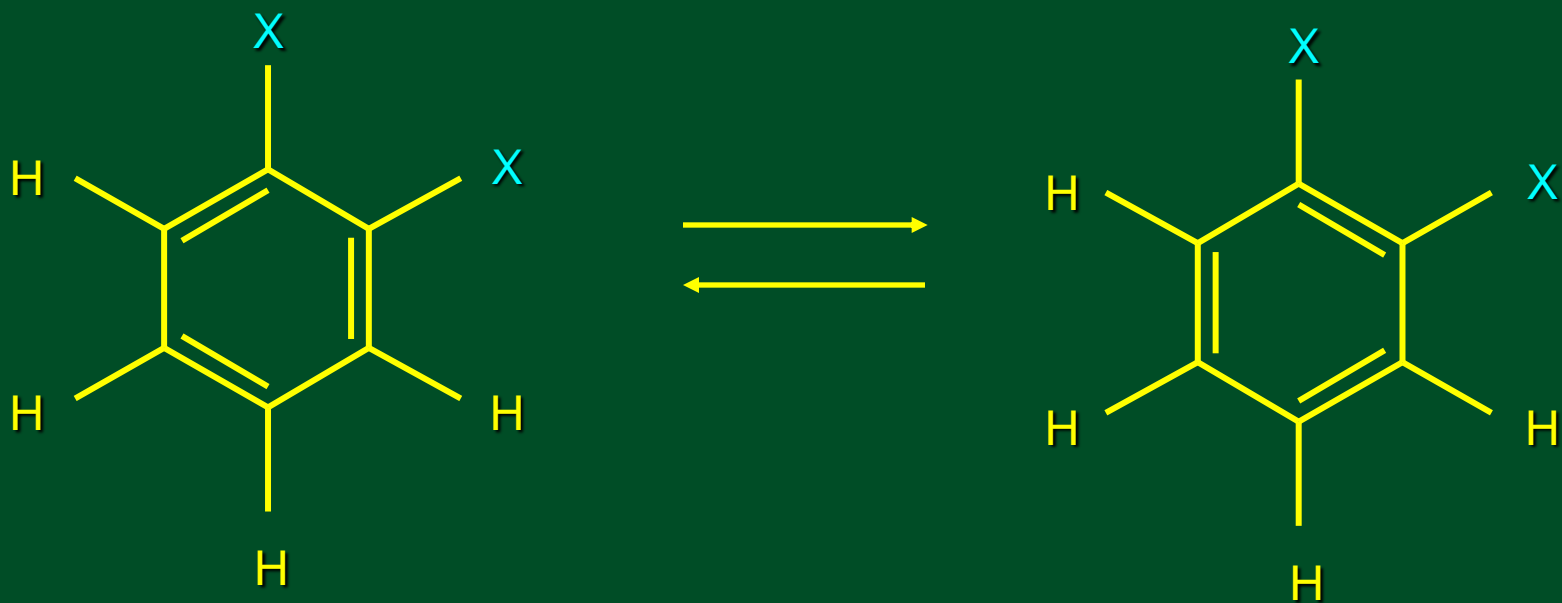
ESTRUCTURA DE KEKULE



ESTRUCTURA DE KEKULE

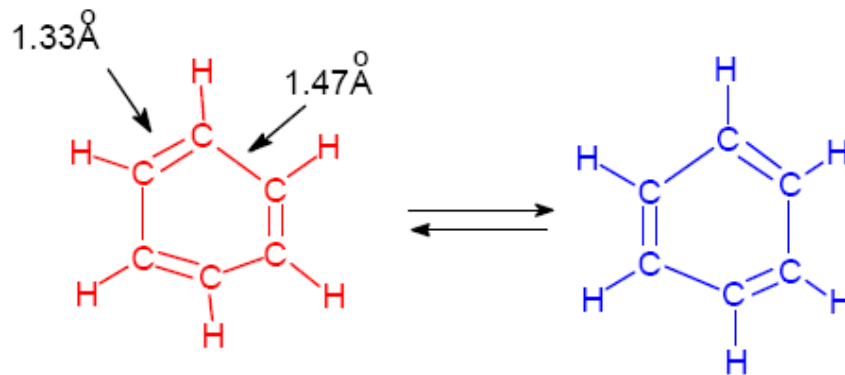


ESTRUCTURA DE KEKULE

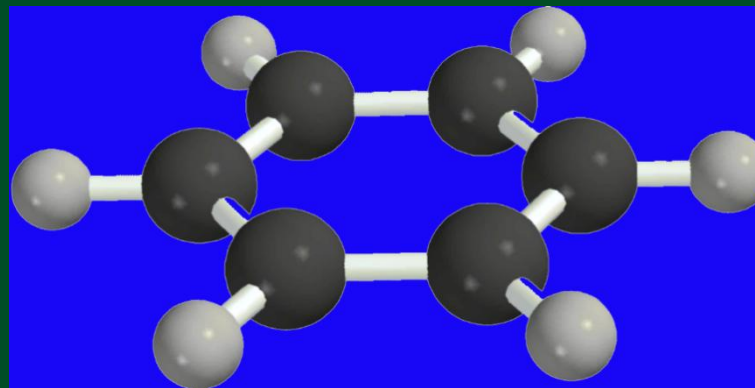
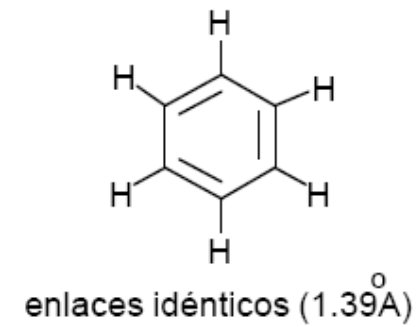


ESTRUCTURA DEL BENCENO

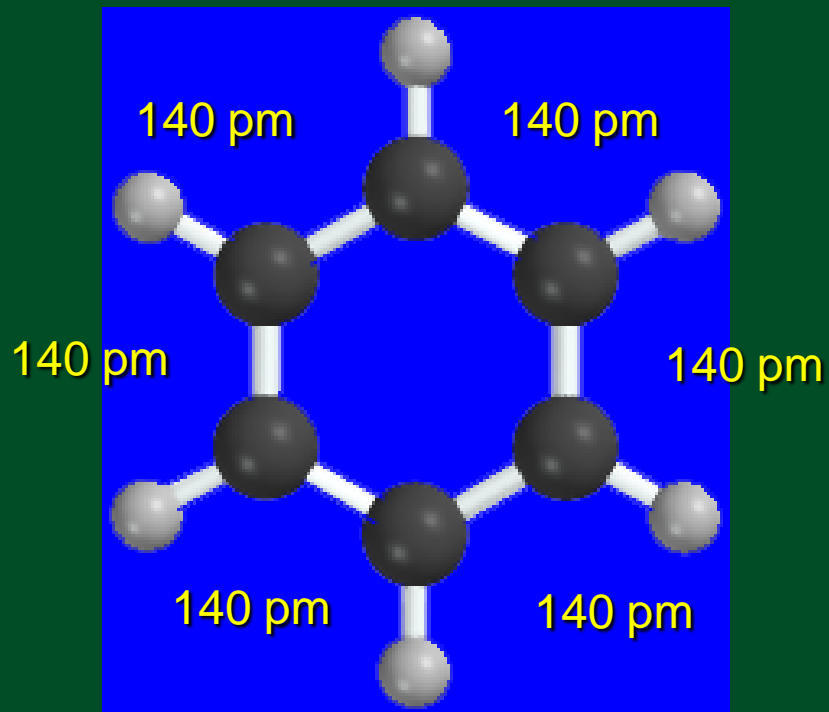
Estuctura del hipotético 1,3,5-ciclohexatrieno



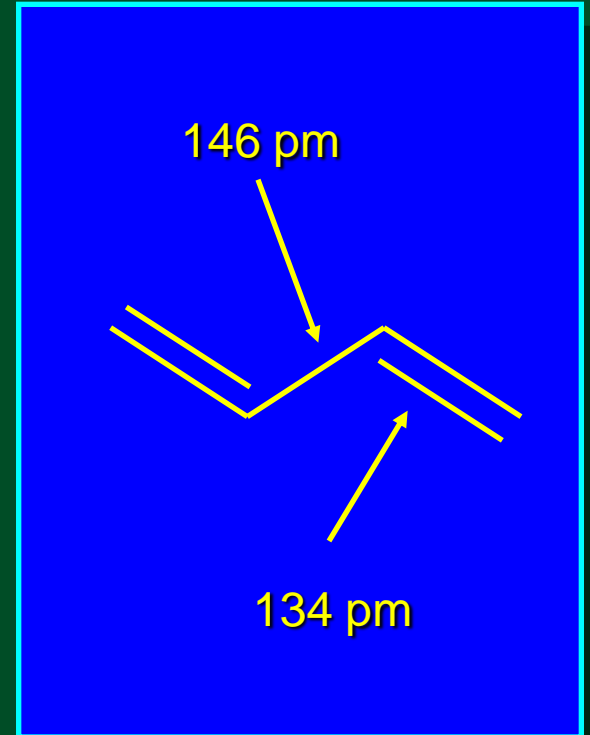
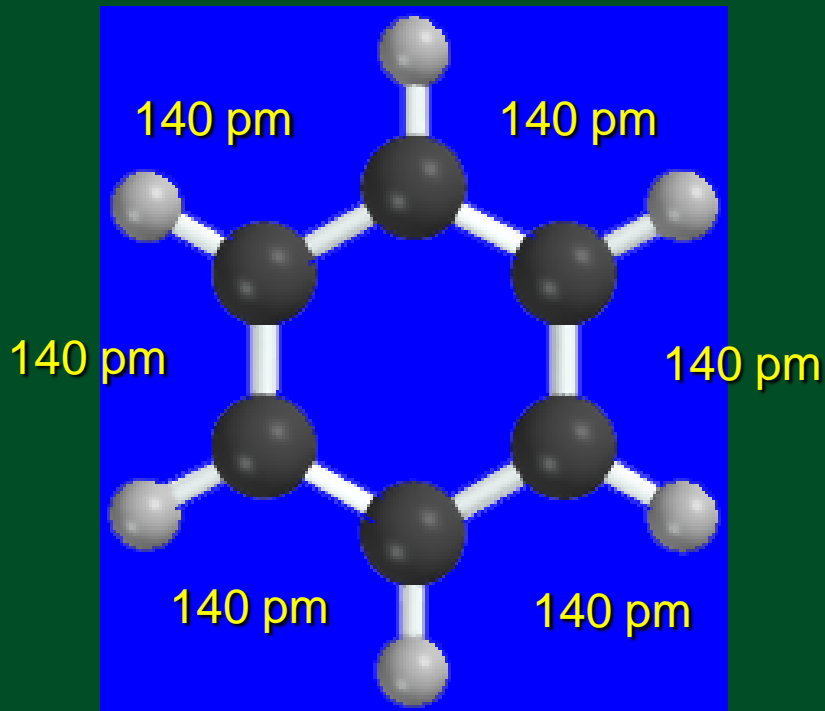
Estructura real del benceno



ESTRUCTURA DEL BENCENO



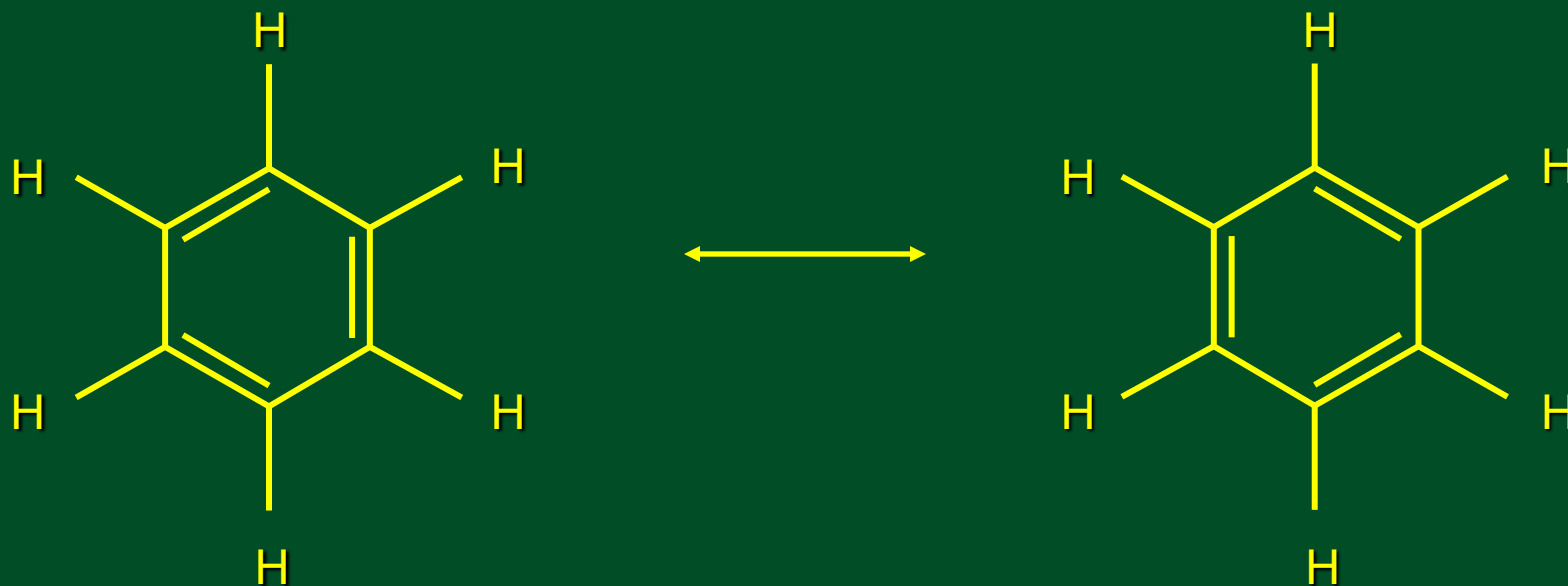
ESTRUCTURA DEL BENCENO



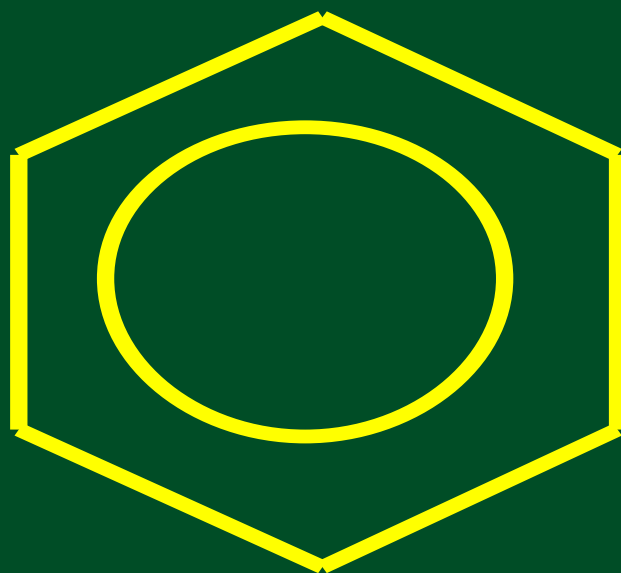
RESONANCIA DEL BENCENO

ESTRUCTURA DE KEKULE

HIBRIDO DE RESONANCIA



ESTRUCTURA DE KEKULE



ESTABILIDAD DEL BENCENO

MEDIDAS DE ESTABILIDAD

$$\Delta H^\circ = -208 \text{ kJ}$$



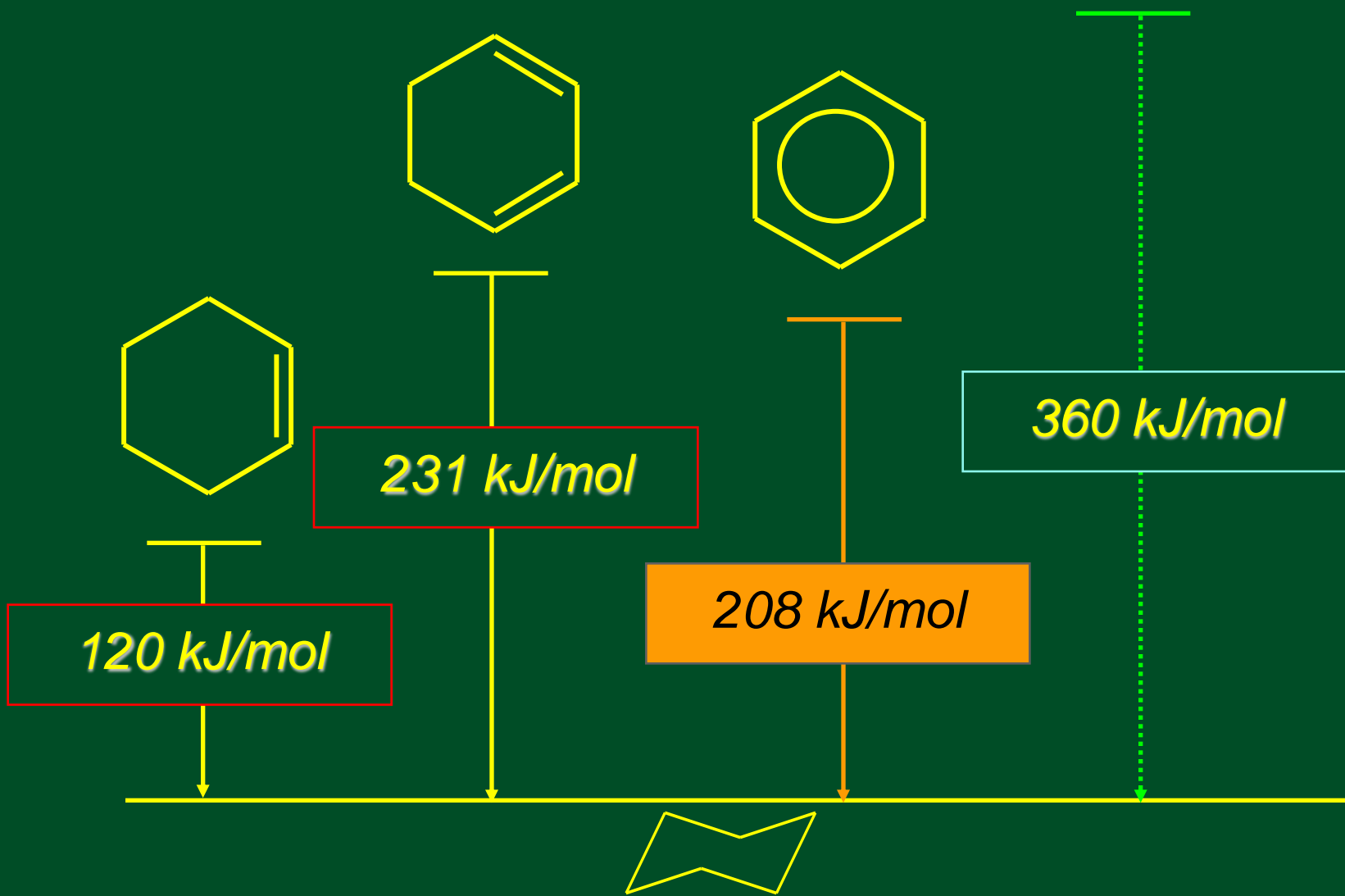
+

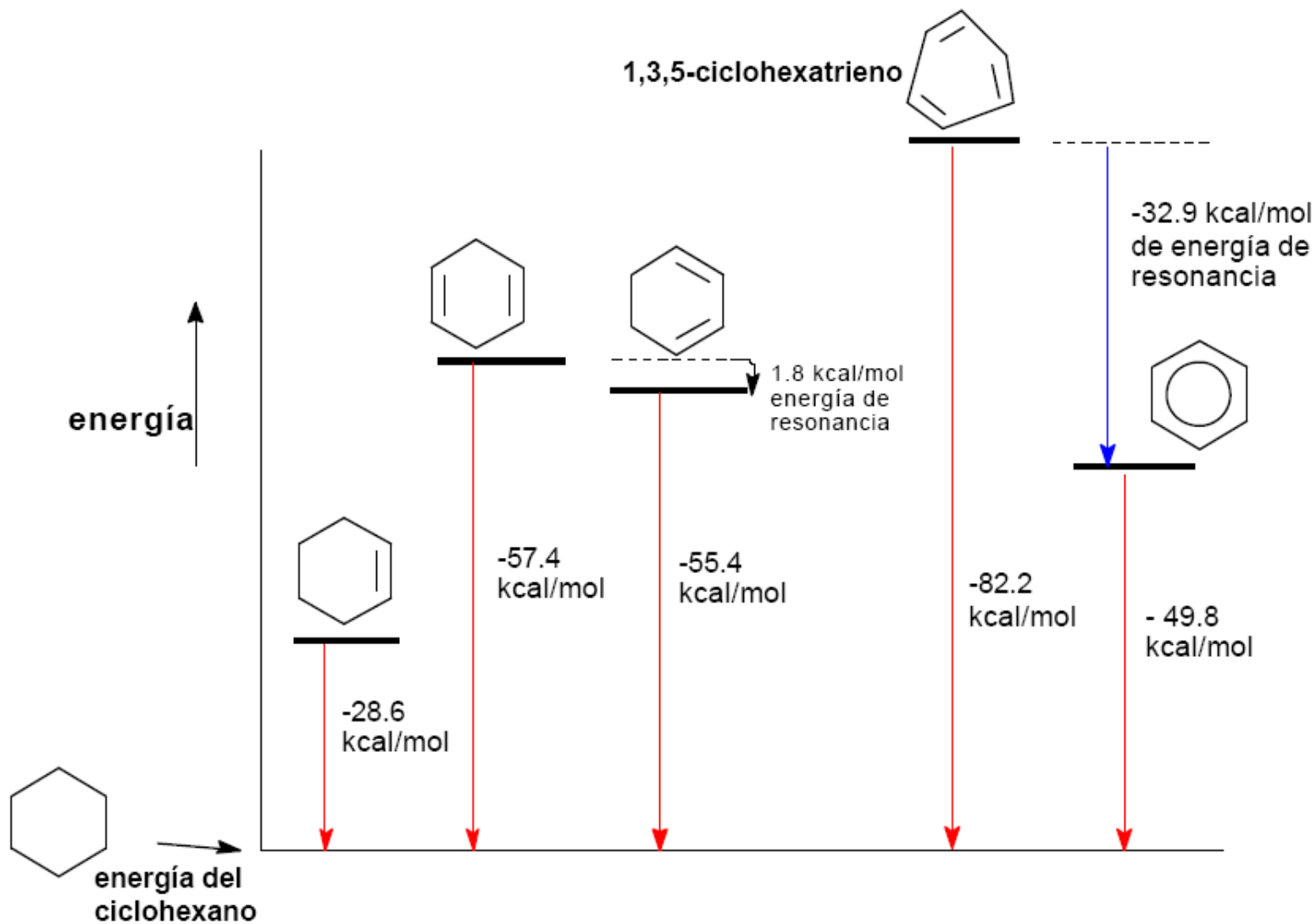


Pt



3 x ciclohexeno





DIENOS

CLASIFICACION DE DIENOS



■ AISLADO



■ CONJUGADO



■ ACUMULADO

NOMENCLATURA



■ (2*E*,5*E*)-2,5-heptadieno



■ (2*E*,4*E*)-2,4-heptadieno



■ 3,4-heptadieno

ESTABILIDAD RELATIVA DE LOS DIENOS

CALOR DE HIDROGENACION

■ 1,3-pentadieno es 26 kJ/mol más estable que 1,4-pentadieno,



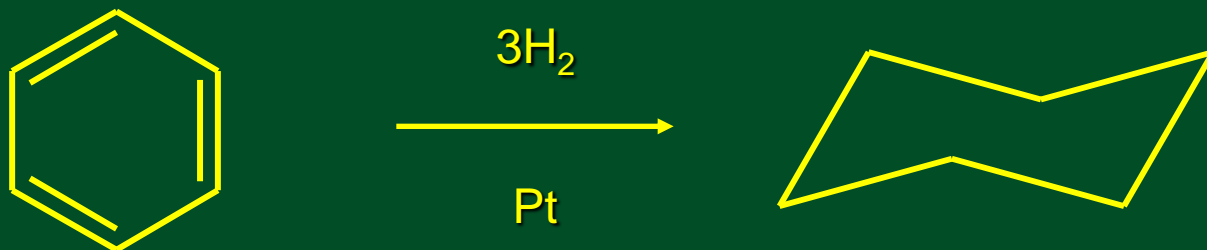
252 kJ/mol



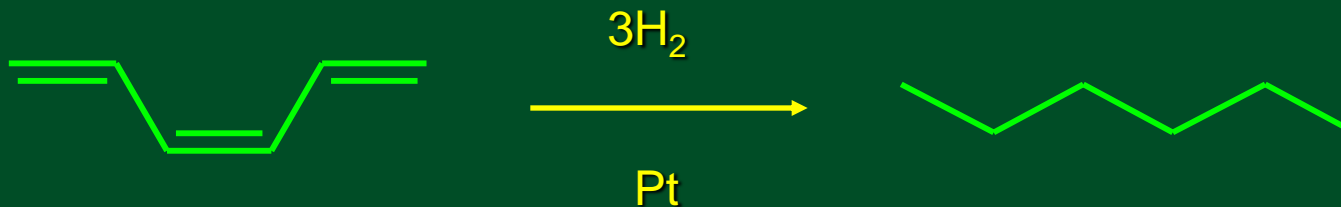
226 kJ/mol



CONJUGACION DE COMPUESTOS CICLICOS Y NO CICLICOS



Calor de hidrogenación = 208 kJ/mol



Calor de hidrogenación = 337 kJ/mol

Ciclobutadieno y Ciclooctatetraeno

REQUERIMIENTOS PARA AROMATICIDAD

Cíclico, conjugación, planaridad



no
aromático

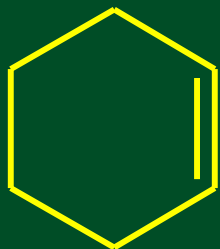


aromático



no
aromático

CALOR DE HIDROGENACIÓN



120

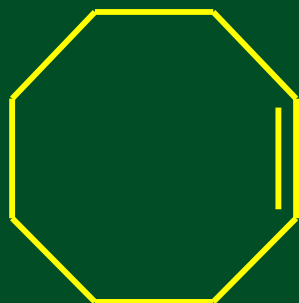


231

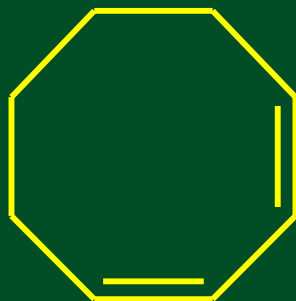


208

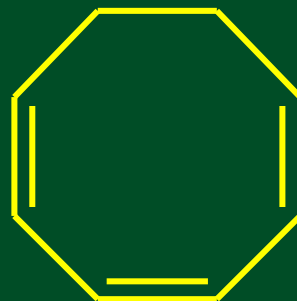
CALOR DE HIDROGENACIÓN



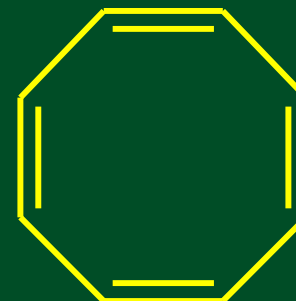
97



205

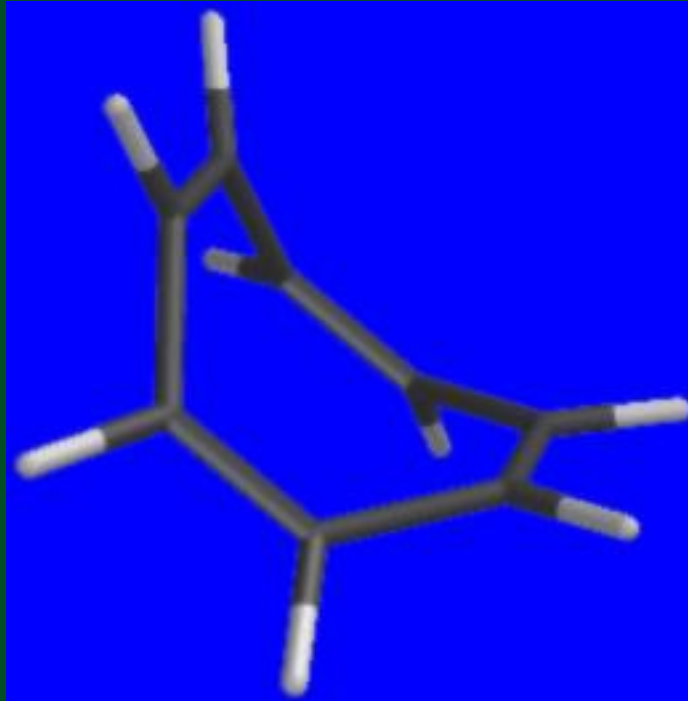


303

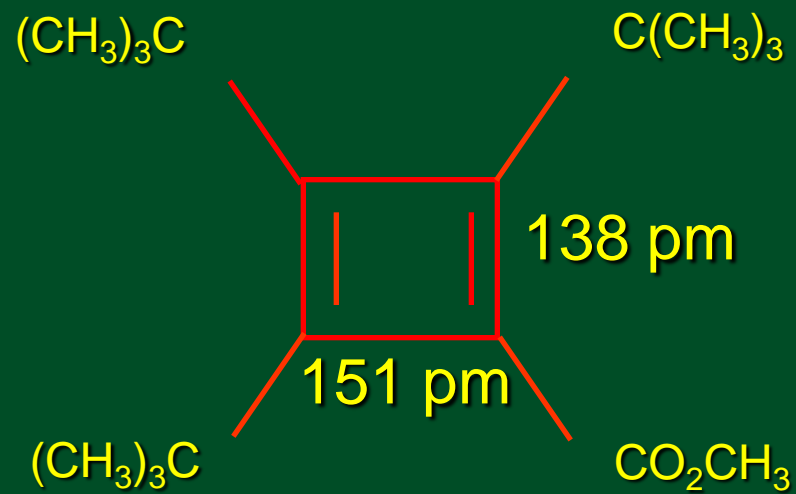


410

ESTRUCTURA



ESTRUCTURA



Condiciones para la aromaticidad

- 1) Su estructura debe ser cíclica y debe contener enlaces dobles conjugados.
 - 2) Cada átomo de carbono del anillo debe presentar hidridación sp^2 , u ocasionalmente sp , con al menos un orbital p no hidridizado.
 - 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.
-

Condiciones para la aromaticidad

4) Además debe cumplir la regla de Hückel cuyo enunciado es el siguiente:

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

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

Condiciones para la aromaticidad

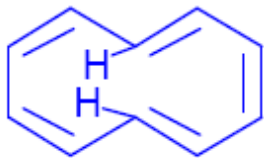
- El benceno es un [6]anuleno con un anillo continuo de orbitales p que se solapan.
- En el benceno hay seis electrones p de modo que es un sistema $4n+2$, con $n=1$. La
- regla de Hückel predice que el benceno será **aromático**.

Condiciones para la aromaticidad

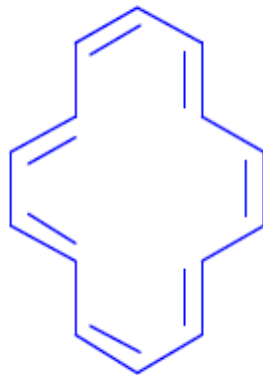
- El ciclobutadieno es un [4]anuleno con un anillo continuo de orbitales p que se
- solapan pero tiene cuatro electrones p . Como es un sistema $4n$, con $n=1$, la regla de
- Hückel predice que el ciclobutadieno será **antiaromático**.

Condiciones para la aromaticidad

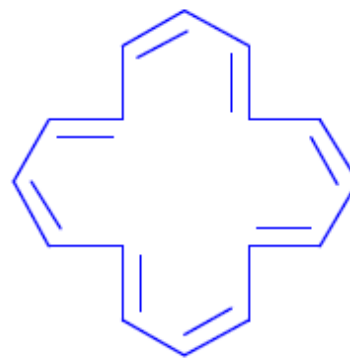
- El [14]anuleno y el [18]anuleno son sistemas con $4n+2$ electrones p (siendo $n=3$ y $n=4$ respectivamente) y son compuestos aromáticos.



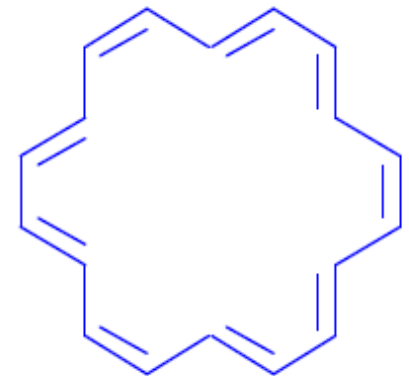
[10]anuleno
(no aromático)



[14]anuleno
(aromático)



[16]anuleno
(no aromático)



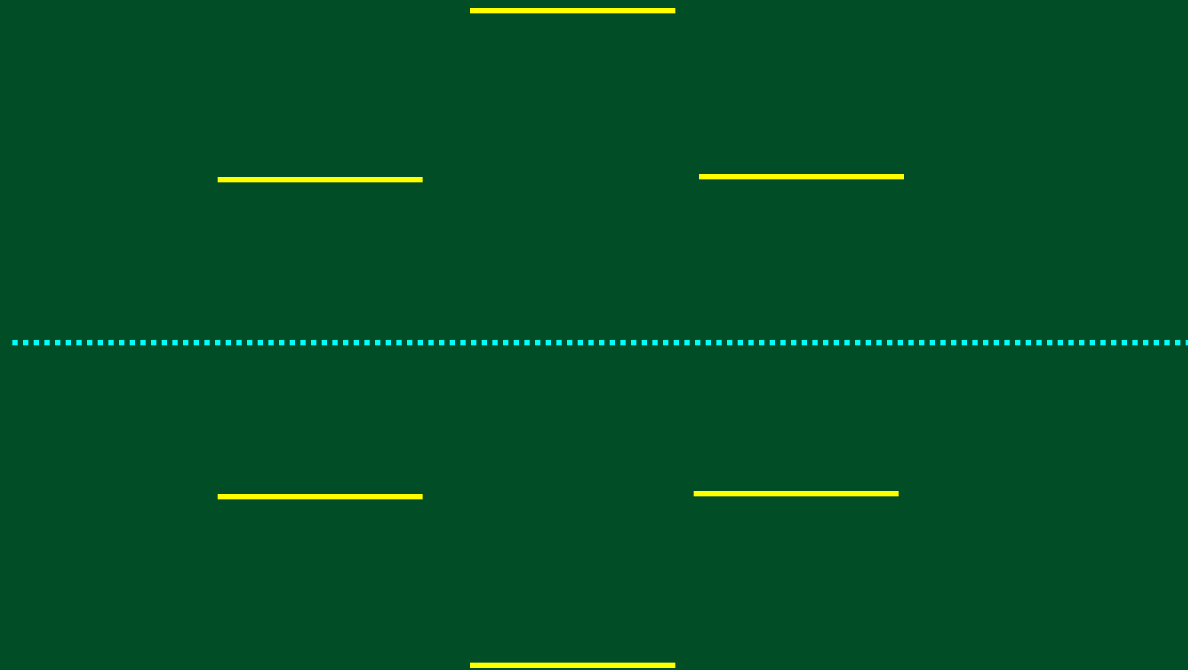
[18]anuleno
(aromático)

REGLA DE Hückel :

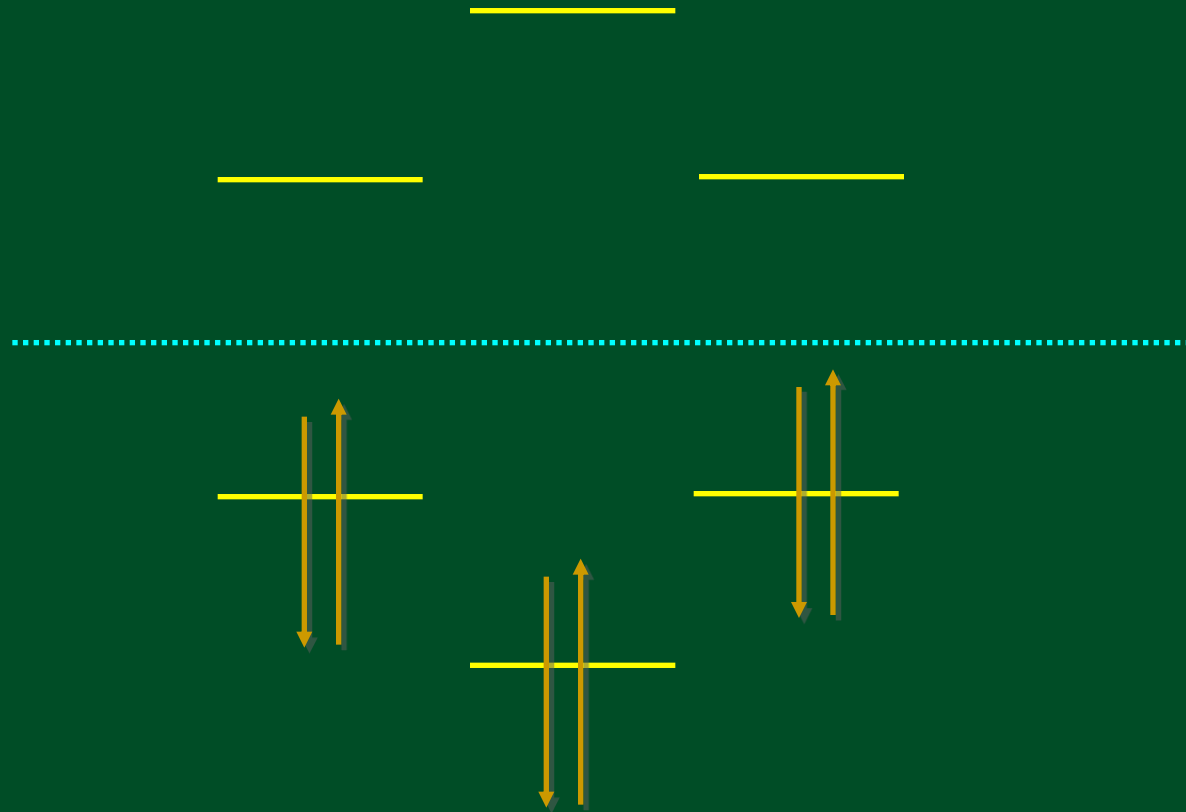
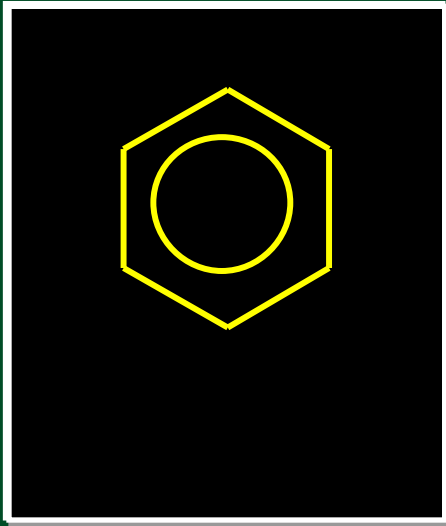
REGLA DE Hückel :

<u>n</u>	<u>$4n+2$</u>
0	2
1	6
2	10
3	14
4	18

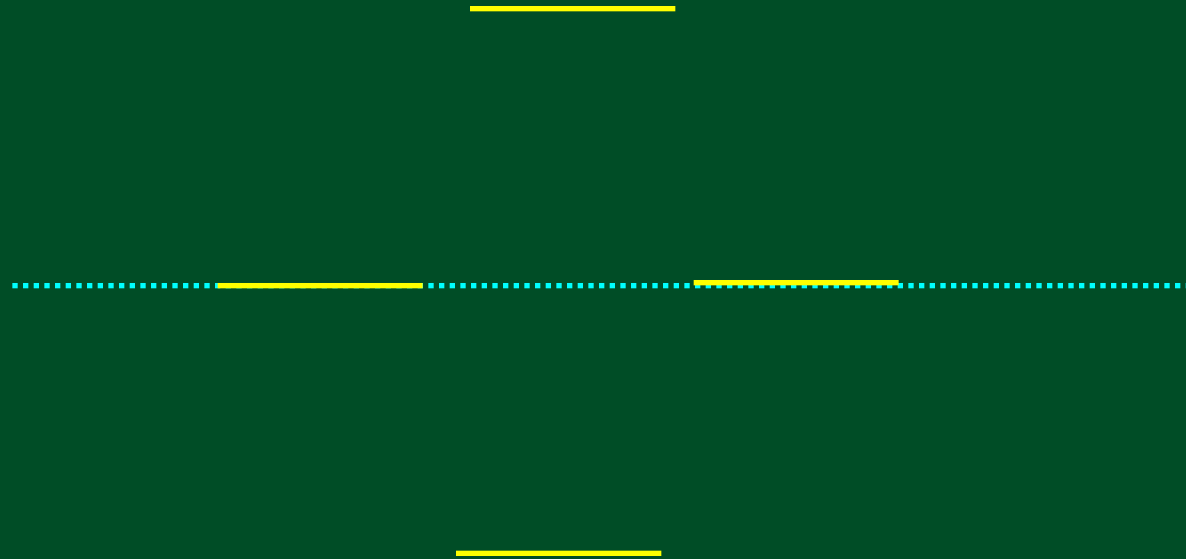
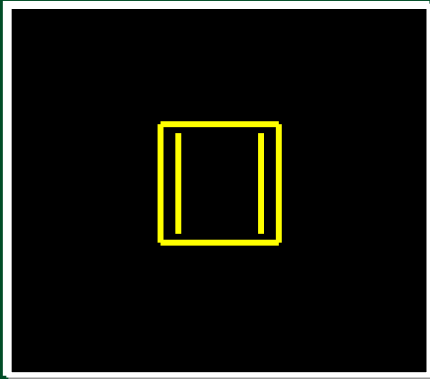
Orbitales Moleculares



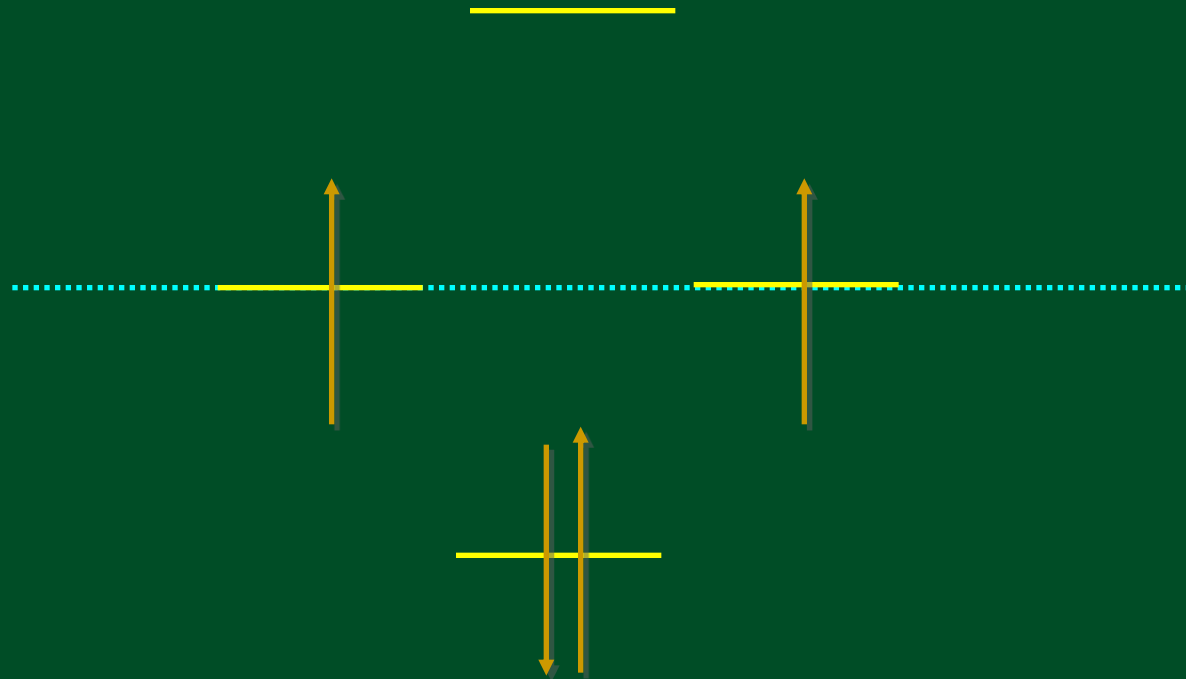
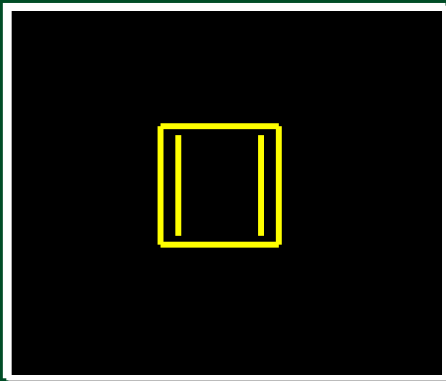
Orbitales Moleculares



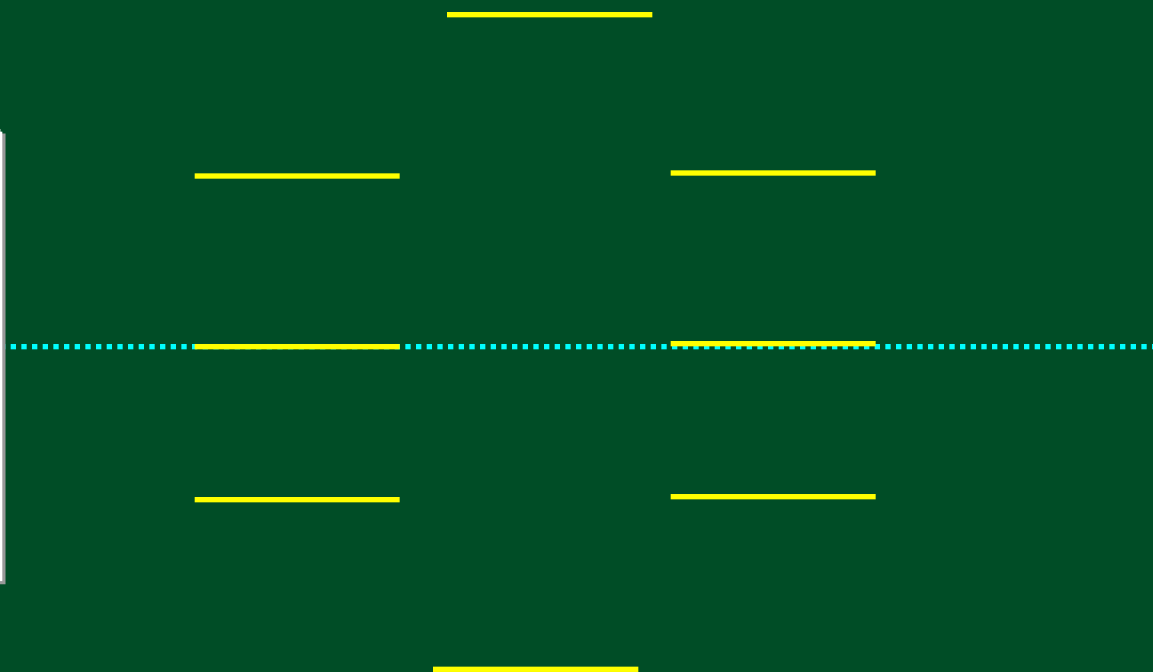
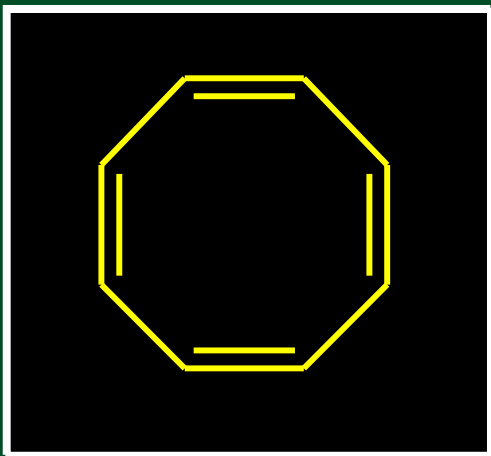
Orbitales Moleculares



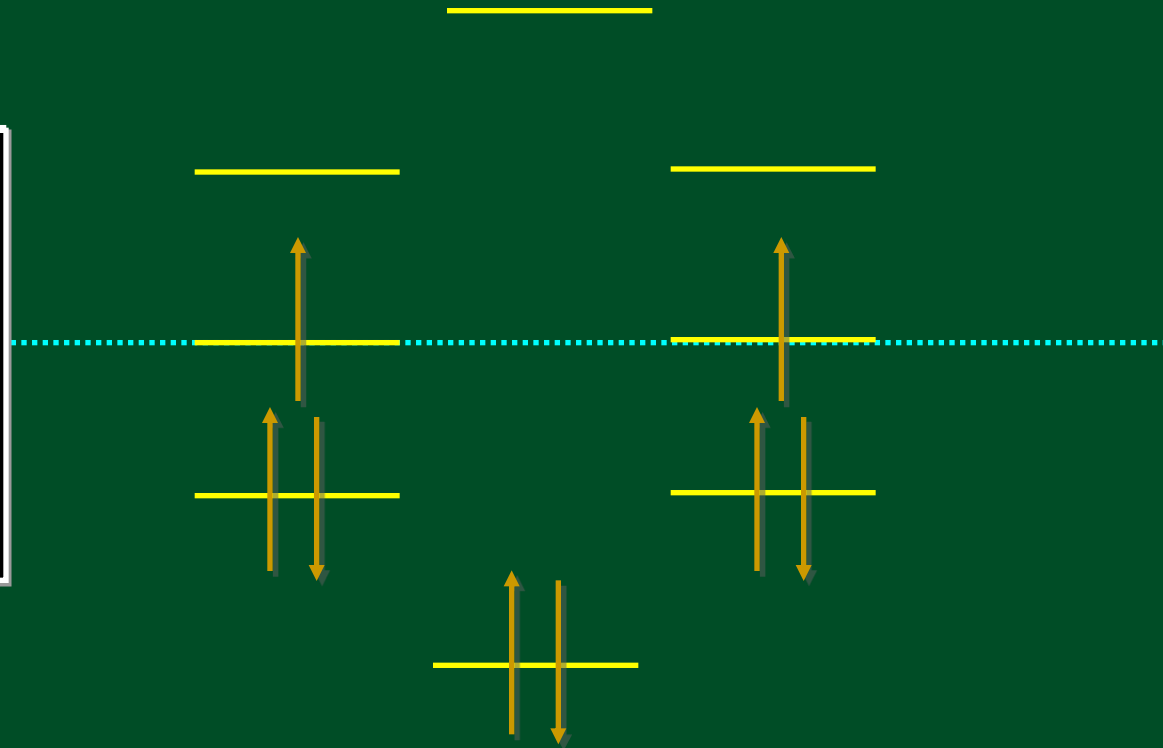
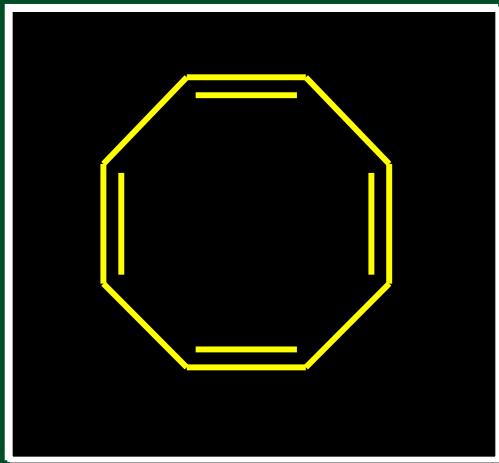
Orbitales Moleculares



Orbitales Moleculares



Orbitales Moleculares



REQUERIMIENTOS PARA AROMATICIDAD

4 π electrones



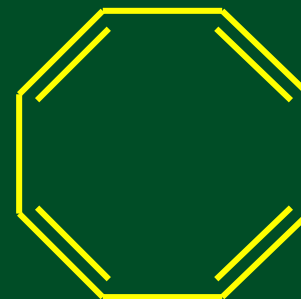
Anti aromático

6 π electrones



aromático

8 π electrones



no
aromático

Completamente conjugados

6 π electrones;
completamente conjugado



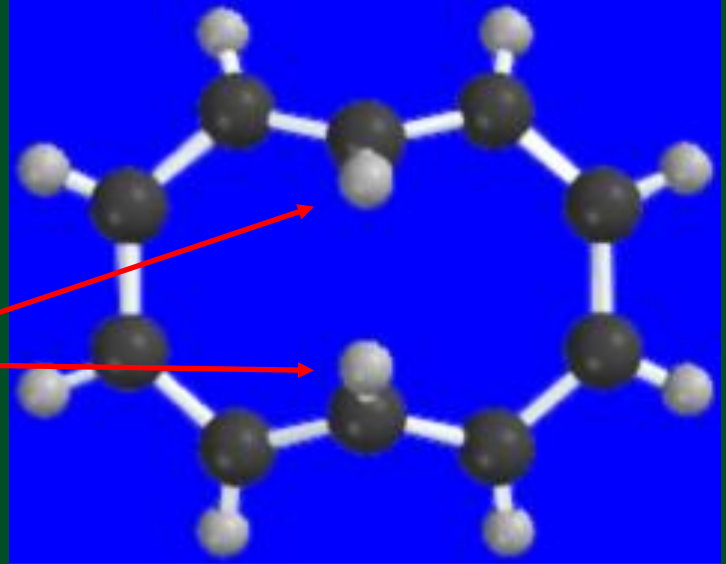
aromático

6 π electrones;
no completamente
conjugado

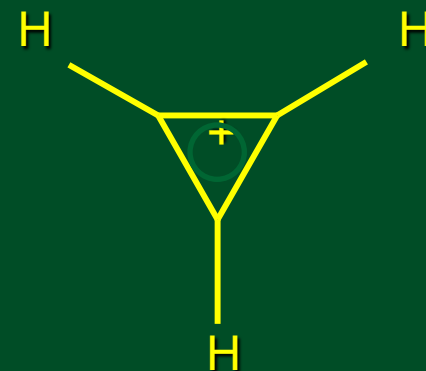
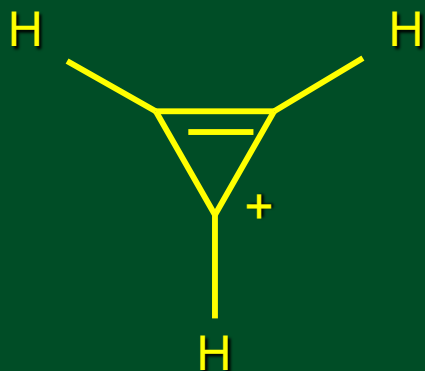


no
aromático

[10]Annuleno

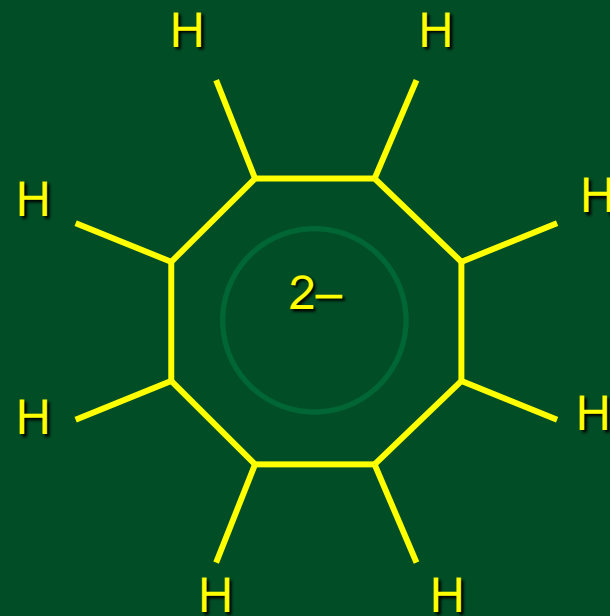
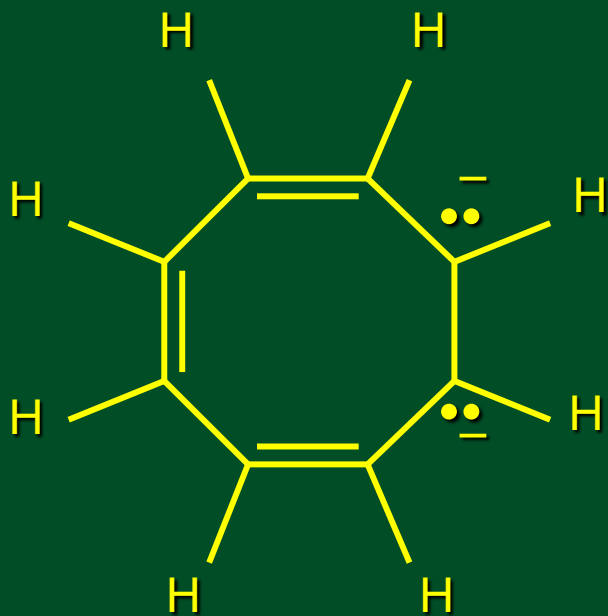


Iones Aromáticos



$$n = 0$$

$$4n + 2 = 2 \pi \text{ electrones}$$

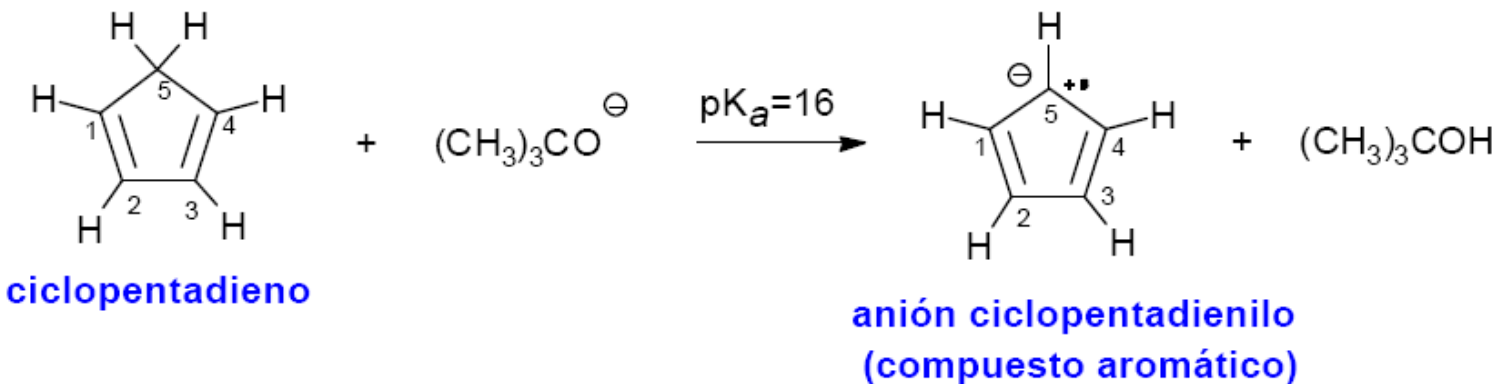


$$n = 2$$

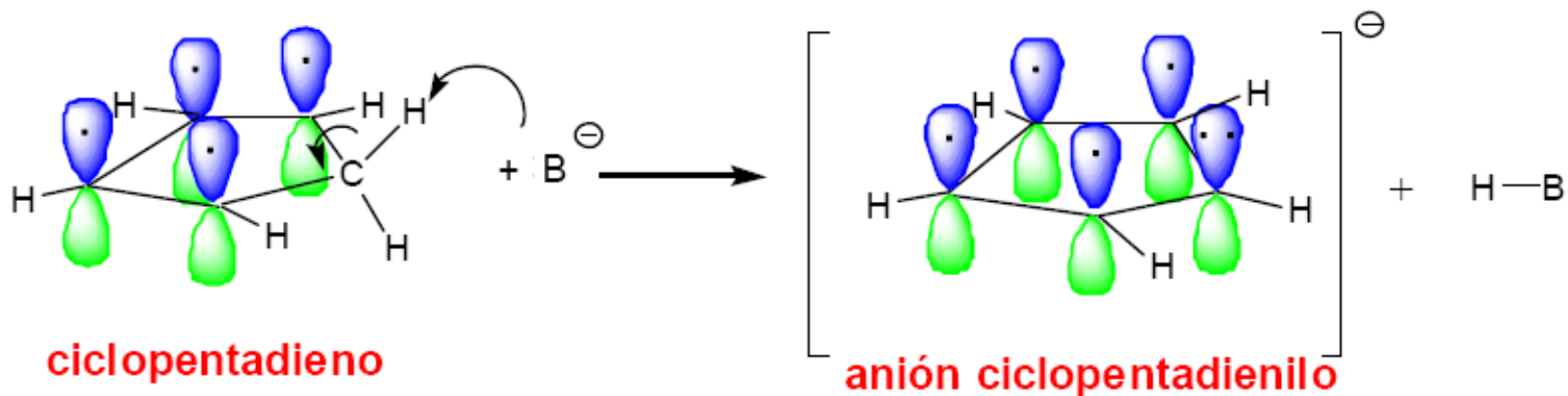
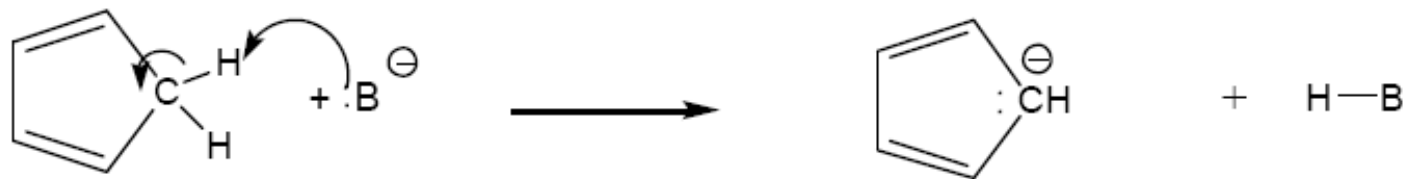
$$4n + 2 = 10 \pi \text{ electrons}$$

Condiciones para la aromaticidad

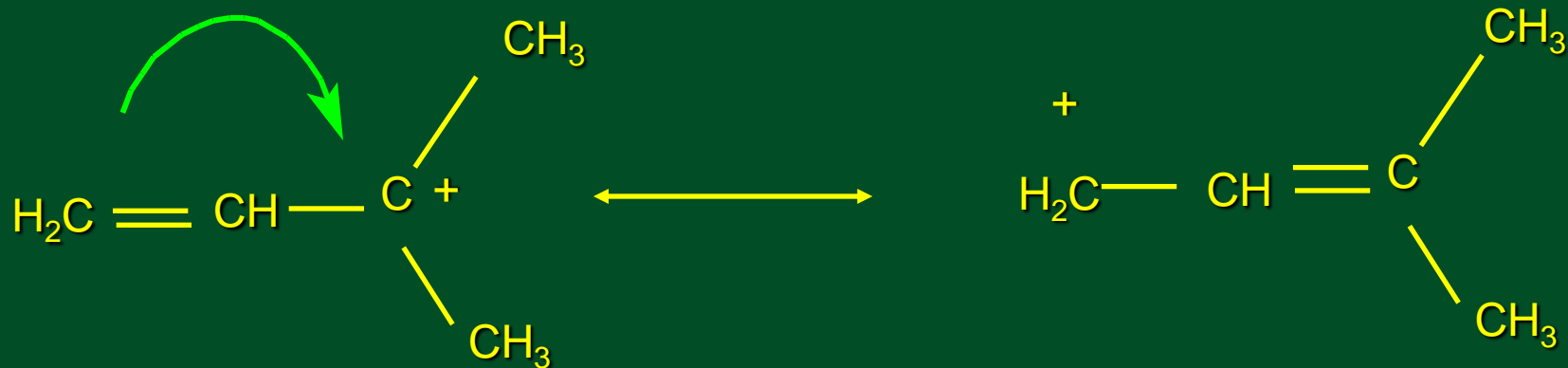
■ Los conceptos de aromaticidad y antiaromaticidad también permiten predecir el comportamiento químico y la estabilidad de compuestos con carga. Por ejemplo, el ciclopentadieno es más ácido de lo esperado porque la pérdida de un protón convierte al dieno conjugado, que es un compuesto no aromático, en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



Condiciones para la aromaticidad



RESONANCIA



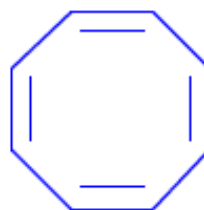
Generalización de la aromaticidad: Regla de Hückel.



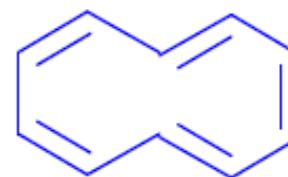
ciclobutadieno
[4]anuleno



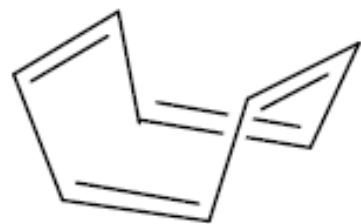
benceno
[6]anuleno



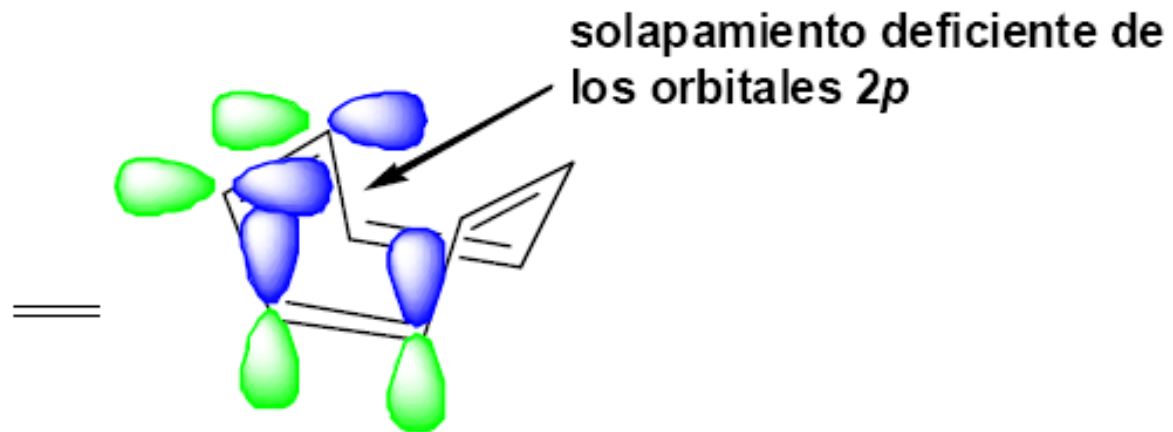
ciclooctatetraeno
[8]anuleno

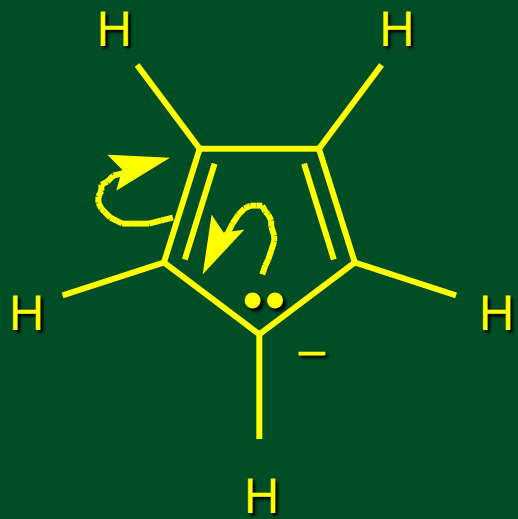


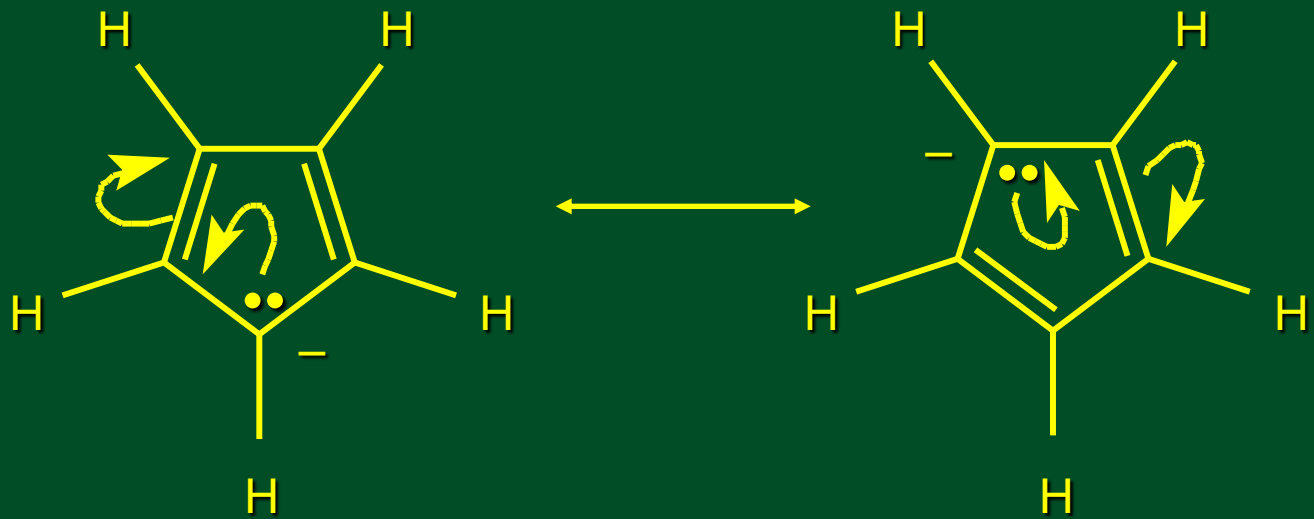
ciclodecapentaeno
[10]anuleno

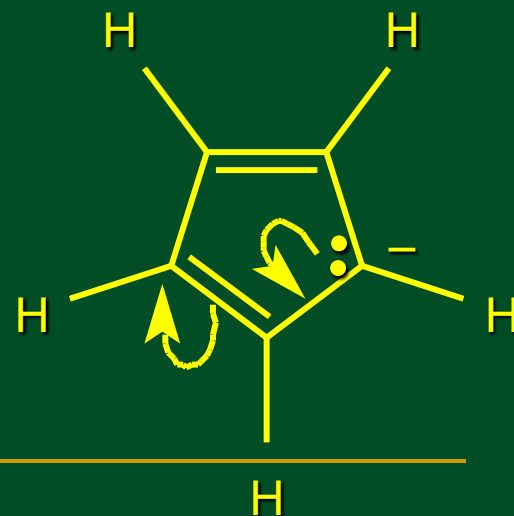
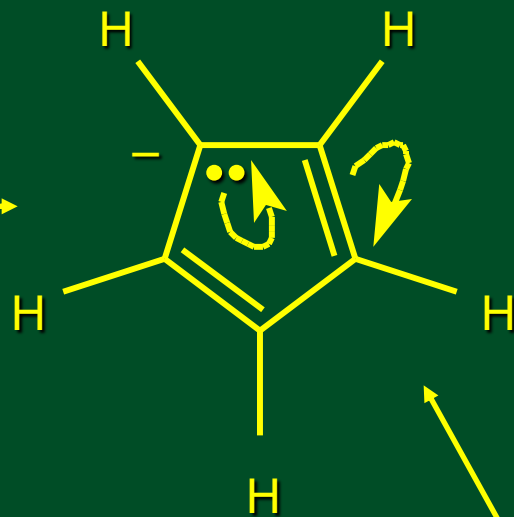
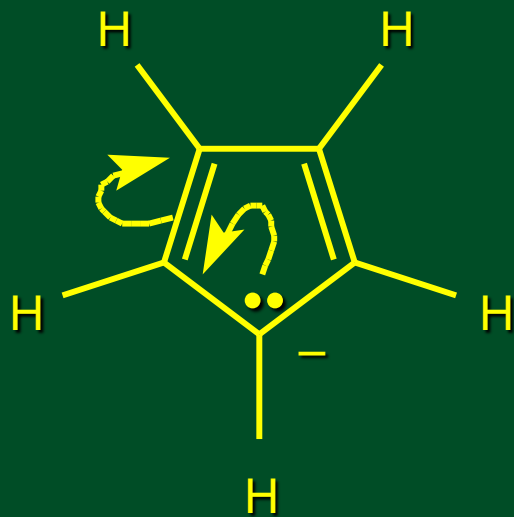


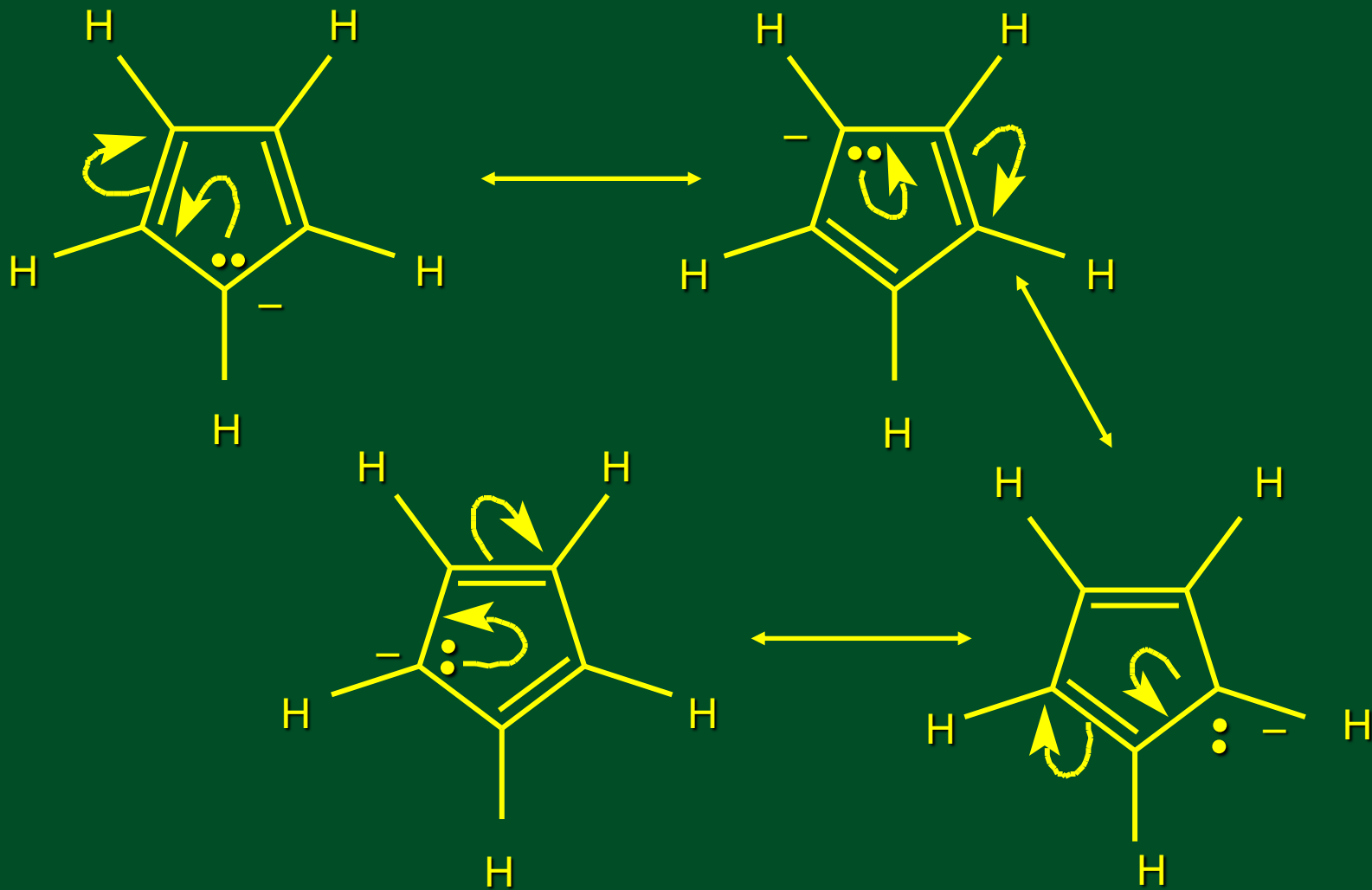
**ciclooctatetraeno
(conformación de bote)**

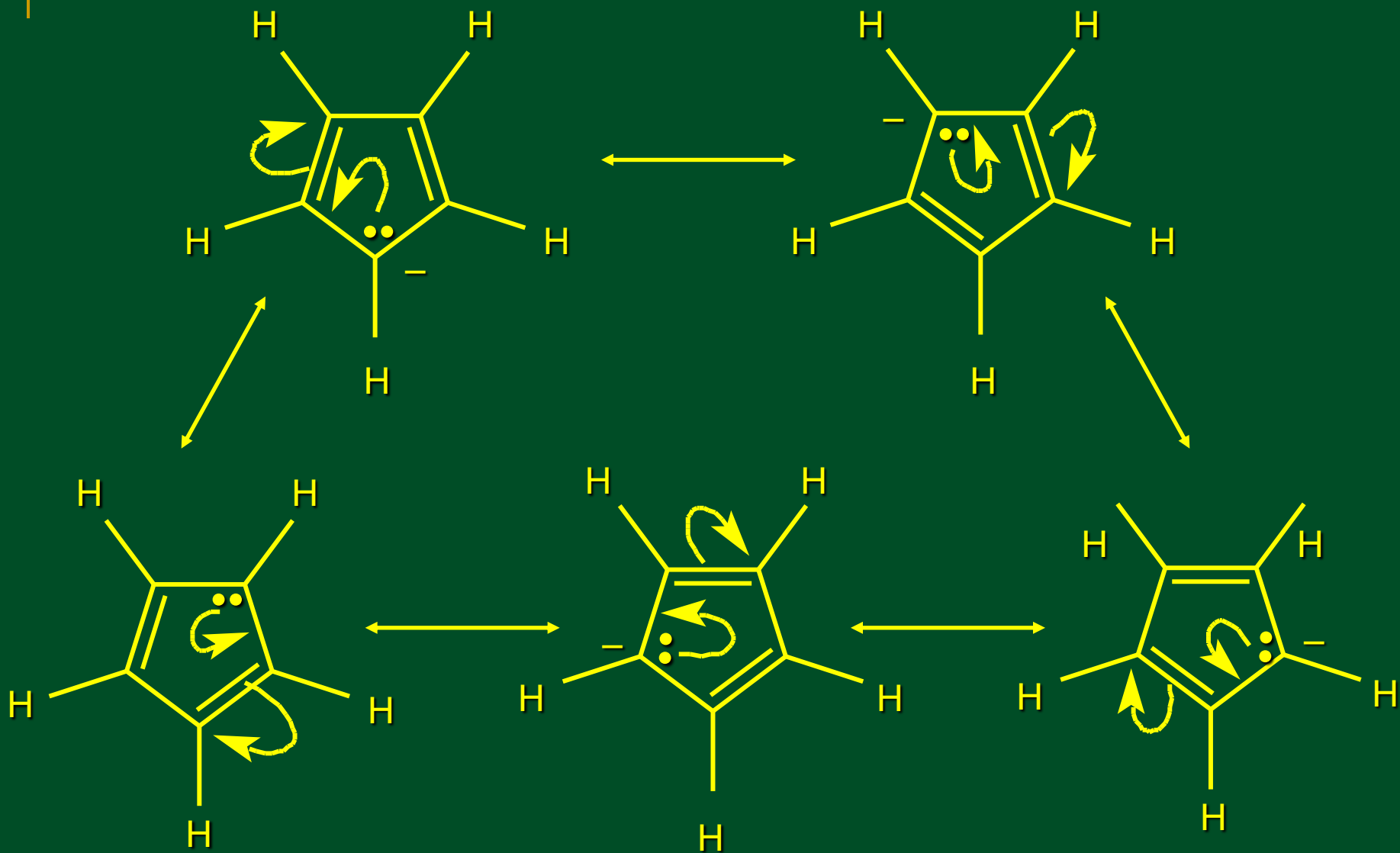




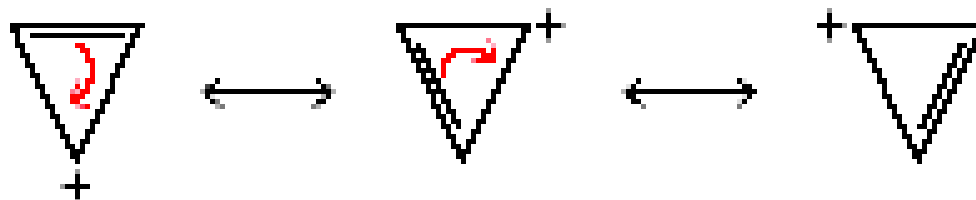




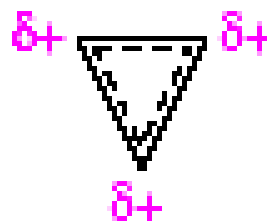




Condiciones para la aromaticidad



resonance contributors of the cyclopropenyl cation

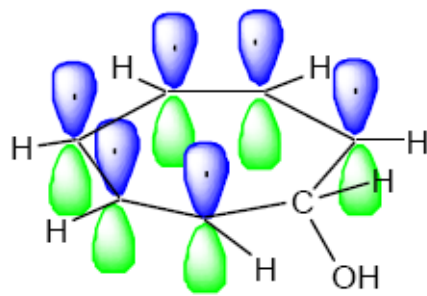
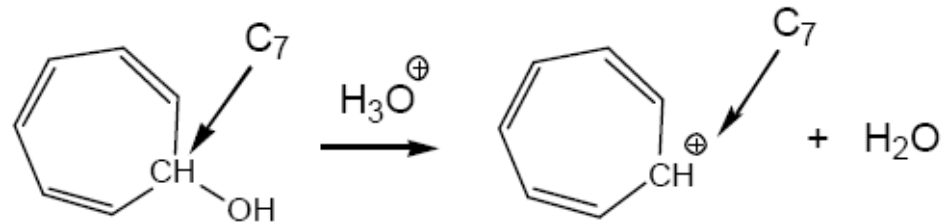


resonance hybrid

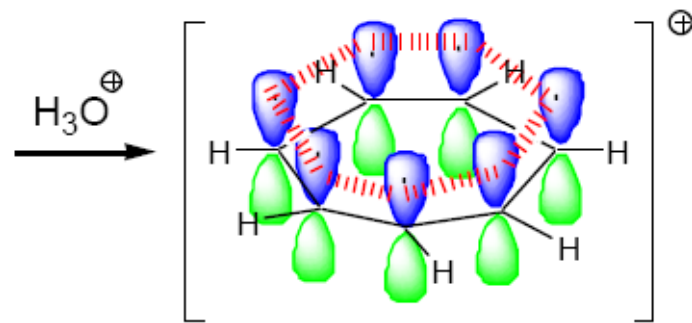
Condiciones para la aromaticidad

- Algunas sales de tropilio se puede aislar y almacenar durante meses sin que se descompongan. El carbono sp^3 (C7) que está unido al grupo hidroxilo cambia su hibridación 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 p deslocalizados cumple la regla de Hückel para los compuestos aromáticos ($4n+2$ electrones p , $n=1$).

Condiciones para la aromaticidad

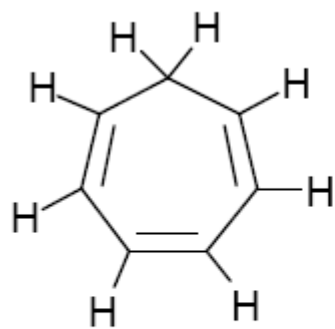


cicloheptatrienol

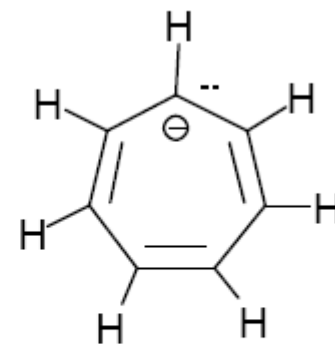
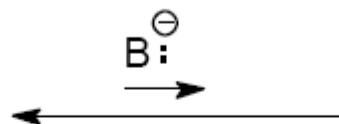


cation cicloheptatrienilo
(aromático)

Condiciones para la aromaticidad



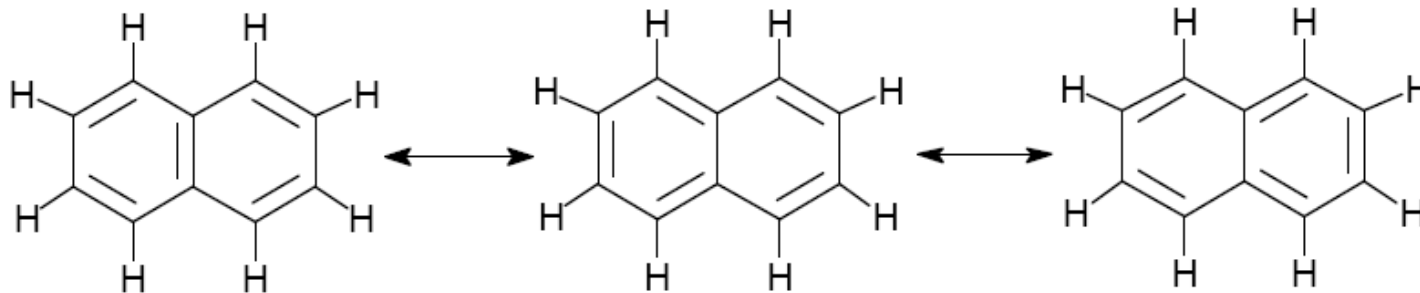
cicloheptatrieno



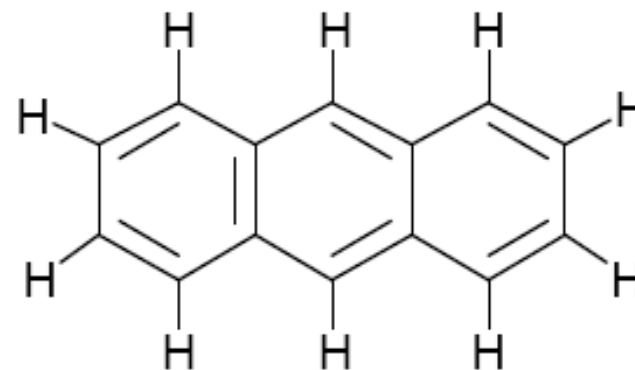
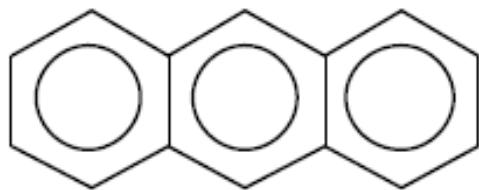
anión tropilio
(antiaromático, $8e\pi$)



Sistemas de anillos condensados.

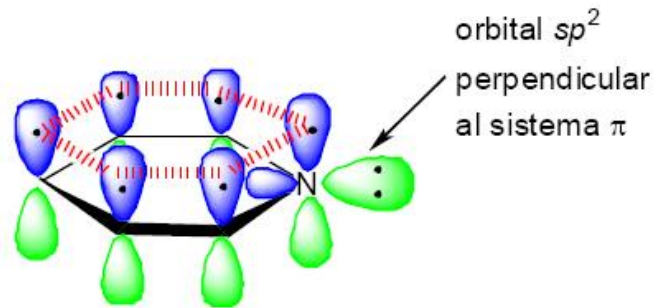
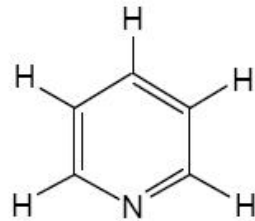


naftaleno: estructuras resonantes de Kekulé

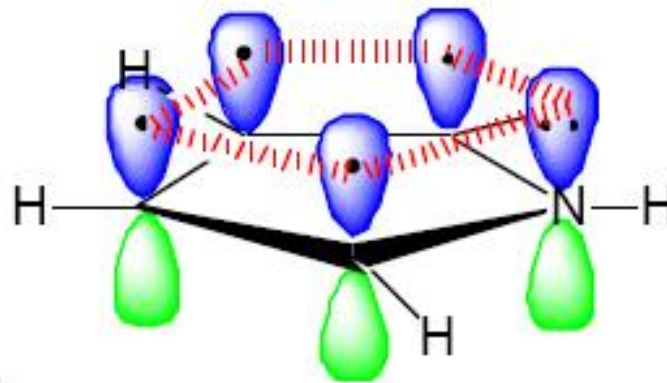
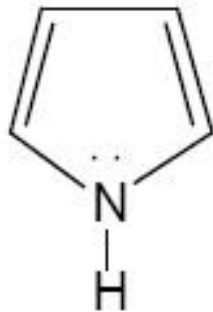


antraceno

Compuestos heterocíclicos aromáticos.



piridina

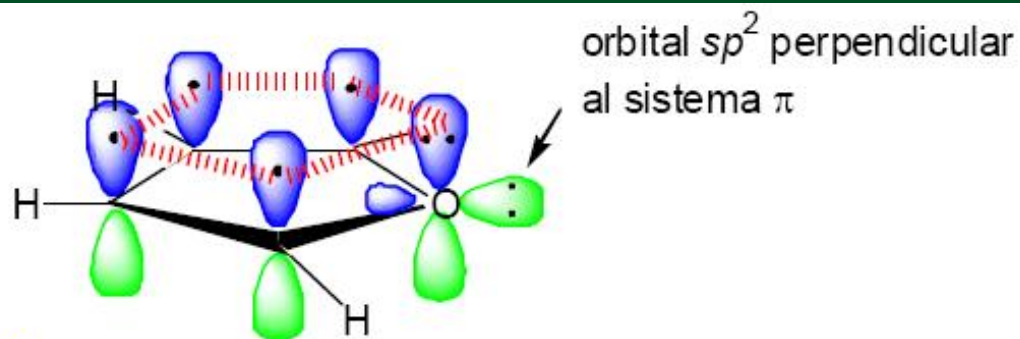


pirrol

Compuestos heterocíclicos aromáticos



furano



tiofeno

