

Trabajos de revisión de la frontera de un campo, de manera que sea utilizable para la docencia.

Reglas de resonancia

Jorge A. Haro-Castellanos,¹ N. Leticia Ramírez-Chavarín,¹
Ladislao Arias-Margarito,¹ Enrique Canchola-Martínez,¹
Guillermo James-Molina,² Artemisa Romero-Martínez²

Abstract

Resonance rules are usually mentioned in text books but they are not classified nor organized as to facilitate the student's comprehension of the mechanisms of reaction and therefore to forecast main product. For this purpose we propose to classify these rules into three groups, the "determining" rules that let us establish whether the structures are resonant forms; the "priority" rules that lead us to decide which are the structures with more contribution and the "categorical" rules which allow us to base the relative extent of resonance energy between the different molecule through their respective groups of resonance structures.

Introducción

La resonancia se define como la deslocalización de los electrones pi y electrones libres (electrones no enlazantes) en una molécula. La representación de las estructuras que se involucran en esa deslocalización se denominan estructuras resonantes o contribuyentes. La estructura que representa a todas las formas contribuyentes en la resonancia de una molécula, es conocida como híbrido de resonancia.

El estudio de las estructuras resonantes es una herramienta indispensable para la comprensión de los mecanismos de reacción a través del manejo de los factores (reglas de resonancia) que determinan la estabilidad de los intermedios en relación con el contenido energético, y esto a la vez, determina la proporción de las estructuras contribuyentes.

La mayoría de los libros de texto indican las reglas de resonancia, pero en ningún caso las clasifican para su finalidad, ni las organizan en una sistemática para que el alumno pueda aplicarlas, lo cual no sólo es recomendable, sino imperativamente necesario, ya que es su primordial importancia. Algunos autores mencionan explícitamente estas reglas (Carey, 1999; Fessenden, 1994; Hendrickson, 1970; March, 1992; Mc Murry, 2001; Solomons, 1988), pero otros sólo las implican en textos dentro del tema de la resonancia (Loudon, 1995; Pine, 1982).

Una regla fundamental, referente a la igual composición (tipo y número de átomos) en las estructuras resonantes,

expresada por la fórmula molecular, no se encontró en ninguno de los libros de texto comunes. Otra regla importante ahora referente a una diferencia entre las estructuras resonantes es la distinta posición de los electrones pi y electrones "libres" (no enlazantes) señalada por pocos autores (Mc Murry, 2001; Fessenden, 1994). Además, existen diferentes tipos de errores no sólo en la expresión de algunas de las reglas de resonancia, sino en general del tema de la resonancia, que es vasto. Para ejemplificar lo anterior, no pocos libros de texto, de los que se publicaron posteriormente al año de 1988, todavía niegan la existencia de las estructuras resonantes con expresiones como "Las estructuras de resonancia sólo existen en el papel" (Solomons, 1988), o "Las formas individuales de resonancia son imaginarias: no son reales" (Mc Murry, 2001), aun cuando ya se habían publicado fotografías de las formas resonantes del benceno (Greek, 1988).

En el presente trabajo se propone una clasificación de las reglas de resonancia caracterizándolas, pero además, ordenándolas prioritariamente para facilitar al alumno su manejo.

Objetivo

Analizar las principales reglas de resonancia y proponer una clasificación novedosa y práctica.

Metodología

Para comunicar el concepto de la resonancia es indispensable no solamente comprenderlo, sino convertirlo en una expresión amigable para que el alumno pueda asimilarlo.

Para tal fin proponemos que las reglas de resonancia se clasifiquen en tres grupos: las reglas "condicionantes", las "de prioridad" y las "categóricas". Las primeras nos permiten establecer si las estructuras en cuestión son o no estructuras resonantes; las segundas nos conducen a determinar cuál de ellas es la más abundante, y en orden subsecuente, las de menor contribución, mientras que las últimas, las "categóricas", se refieren a las reglas que nos permiten fundamentar la magnitud relativa de la energía de resonancia entre diferentes moléculas a través de sus respectivos grupos de estructuras resonantes.

1. Las reglas "condicionantes"

Se refieren a los requisitos que deben cumplir cada una de las estructuras para considerarse formas resonantes o contribuyentes. A este grupo pertenecen las reglas que permiten

¹ Biología de la Reproducción, CBS, UAM-Iztapalapa, Sn. Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, México, DF.

Correo electrónico: hcja@xanum.uam.mx

² Sistemas Biológicos, CBS, UAM-Xochimilco, México, DF.

Recibido: 16 de noviembre del 2003; aceptado: 27 de enero de 2004.

resolver la pregunta: ¿las estructuras “A”, “B”, “C”,... etcétera, son formas resonantes?

Estas reglas señalan que dos o más estructuras son formas resonantes cuando:

1.1 Tienen la misma fórmula molecular (analogía).

1.2 Conservan el mismo esqueleto sigma (todos los enlaces sigma permanecen igual en las diferentes formas resonantes), lo cual implica que no hay cambio en la posición de los átomos dentro de la molécula (analogía).

1.3 Conservan el mismo número de electrones apareados (analogía).

1.4 La única diferencia radica en la distinta posición de los electrones pi y libres (contraste).

2. Las reglas “de prioridad”

Con base en la premisa que establece la relación directa entre magnitud de energía de resonancia y estabilidad —es decir, que a mayor energía de resonancia mayor estabilidad, expresada de diferentes formas según el autor (Carey, 1999; Fessenden, 1994; Hendrickson, 1970; Loudon, 1995; March, 1992)—, estas reglas se refieren a las características que permiten definir el orden relativo de estabilidad de las formas resonantes, y consecuentemente determinan la magnitud relativa de su contribución. Estas reglas responden a la pregunta: ¿cuál de las estructuras resonantes “A”, “B”, “C”, etcétera, se encuentra en mayor proporción?

En este caso el orden de contribución es mayor cuando:

2.1 Existe el menor número total de cargas unitarias (reales o formales, no parciales).

2.2 Existe el mayor número de átomos dentro de la molécula que cumplen con la regla del octeto (u octeto expandido cuando es viable).

2.3 Las cargas se ubican preferentemente en átomos con mayor capacidad para soportarlas, ya sea por electronegatividad, por tipo de sustitución (carbonos bencílico, arílico, terciario, secundario, primario) o por volumen atómico.

2.4 La separación de cargas opuestas es mínima, quedando implícito que cuando no existen cargas, la separación de las mismas es cero y por tanto son las formas resonantes más importantes.

2.5 La separación de cargas iguales es máxima.

3. Las reglas “categóricas”

Son aquellas con las cuales se puede definir la magnitud relativa de la energía de resonancia de varias moléculas.

De este modo la energía de resonancia es mayor cuando:

3.1 Existan más estructuras equivalentes de la más alta prioridad (según las reglas 2-1 a 2-5), es decir que no sólo tengan el mismo número de enlaces pi (isovalentes: Hendrickson, 1970), sino que además posean la misma constitución (tipo y número de enlaces: Eliel, 1970).

3.2 Existan más estructuras isovalentes (las que tienen el mismo número de enlaces pi).

3.3 Más planos sean los sistemas de resonancia en la molécula; es decir, que los átomos con electrones pi y átomos con electrones libres involucrados en la resonancia sean coplanares, resultando consecuentemente la coplanaridad de los electrones en resonancia.

3.4 El sistema de resonancia sea más lineal que “cruzado”.

Discusión

Es indiscutible que uno de los aspectos más relevantes en el estudio de la Química Orgánica es determinar los productos de una reacción y definir cuál es el más abundante de ellos. Para el primero de estos objetivos es determinante el uso adecuado de los mecanismos de reacción, mientras que para el segundo objetivo, es indispensable conocer y aplicar correctamente las reglas de resonancia.

El conocer las reglas de resonancia no es suficiente para su aplicación. Se requiere clasificarlas y ordenarlas para darles el uso más adecuado y que realmente presten la máxima utilidad. Los dos primeros grupos de reglas, las “condicionantes” y las “de prioridad” se aplican para dos o más estructuras de una misma molécula; sin embargo, el tercer grupo de reglas se aplica para dos o más diferentes moléculas, mediante el análisis de sus respectivos grupos de estructuras resonantes.

Reglas condicionantes

Para caracterizar un grupo de formas resonantes, es necesario contrastarlas con otros tipos de relaciones moleculares. En la figura 1 se muestran dos estructuras muy similares que pertenecen a la misma familia de las cetonas, pero que no cumplen con la más básica de las reglas de la resonancia, ya que tienen diferente fórmula molecular. La figura 2 presenta dos estructuras que sí cumplen con la primera regla ya que tienen la misma fórmula molecular; sin embargo, violan la segunda regla, puesto que en la estructura 1 existen seis enlaces sigma carbono-hidrógeno y ningún enlace sigma oxígeno-hidrógeno, mientras que en la estructura 3 sólo existen cinco enlaces sigma carbono-hidrógeno y un enlace sigma oxígeno-hidrógeno, lo que indica que hubo cambio de posición de un átomo de hidrógeno dentro de la molécula (en la estructura 1 se encuentra unido a carbono y en la estructura 3 se une al oxígeno). La figura 3 contiene también a la estructura 1 vinculada con la estructura 4 en una reacción de homólisis; ambas estructuras cumplen con las dos primeras reglas, pero la diferencia está en el número de electrones apareados, ya que la segunda estructura posee dos electrones no apareados y la primera ninguno. Finalmente en la figura 4 se ilustra una relación de estructuras resonantes, pues cumplen con todas las reglas condicionantes. En la tabla 1 se concentra esta información.

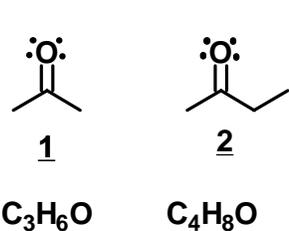


Figura 1. Homólogos.

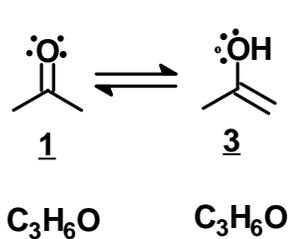


Figura 2. Isómeros (tautómeros).

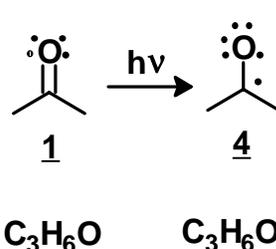


Figura 3. Ruptura de enlace pi.

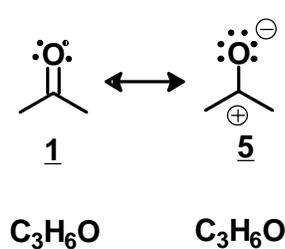


Figura 4. Estructuras resonantes.

Para facilitar al alumno la aplicación de estas reglas se propone emplear el diagrama presentado en la figura 5.

Reglas de prioridad

Una vez que se caracterizó un grupo de estructuras como estructuras resonantes, se puede definir la abundancia relativa de cada una de ellas para precisar dentro del mecanismo de reacción las vías más probables, con lo cual se puede establecer la abundancia relativa de los productos, lo que implica determinar el producto principal.

Para ejemplificar la aplicación de estas reglas se presenta el ejemplo de la figura 6, en el que se muestran las formas resonantes de la butenona, y se observa que:

1. Puesto que la estructura 6 es la única en la que no aparece ninguna carga unitaria (real o formal), esta estructura es la más importante en contribución de acuerdo con la regla 2.1. En orden de abundancia le siguen las estructuras 7, 8, 9 y 10 las cuales soportan dos cargas, y por último, las menos importantes por tener cuatro cargas, son las estructuras 11, 12, 13 y 14.

2. La estructura 6 es la única en la que todos los átomos cumplen con la regla del octeto (regla 2.2) y también por esta segunda razón es la más abundante de todas.

3. Puesto que el oxígeno es más electronegativo que el

carbono, entonces es más capaz de soportar una carga negativa (regla 2.3), y por tal razón las estructuras 7 y 8 son más abundantes que las estructuras 9 y 10. Por la misma razón, las estructuras 11 y 12 predominan sobre las estructuras 13 y 14.

4. En la estructura 7 la separación de las cargas (positiva y negativa) es solamente de un enlace simple, mientras que en la estructura 8 la separación de las cargas es de dos enlaces simples y uno doble. Aplicando la regla 2.4 resulta ser más estable la estructura 7 y consecuentemente es más abundante que la 8. De igual manera entre las estructuras 9 y 10, la primera resulta ser la más importante en contribución.

5. Finalmente, aplicando la regla 2.5 a las estructuras 11 y 12 resulta ser más estable la estructura 11 y por ende más abundante, ya que la estructura 12 presenta dos cargas positivas sólo separadas por un enlace sencillo, y en la estructura 11, las cargas iguales (tanto las positivas como las negativas) están separadas por dos enlaces sencillos. El mismo argumento conduce a que la estructura 13 predomine sobre la estructura 14.

Reglas categóricas

Estas reglas se ordenan para señalar los factores que determinan el grado de resonancia en diferentes moléculas, y con

Tabla 1. Resultados de la aplicación de las reglas condicionantes a los pares de estructuras mostrados en las figuras 1 a 4.

	Estructuras			
	<u>1</u> con <u>2</u>	<u>1</u> con <u>3</u>	<u>1</u> con <u>4</u>	<u>1</u> con <u>5</u>
¿Tienen la misma fórmula molecular?	No	Si	Si	Si
Conservan el mismo esqueleto sigma?		No	Si	Si
Conservan el mismo número de electrones apareados ?			No	Si
La única diferencia radica en la posición de electrones pi y libres.				Si
Conclusión	No son estructuras resonantes	No son estructuras resonantes	No son estructuras resonantes	SON ESTRUCTURAS RESONANTES

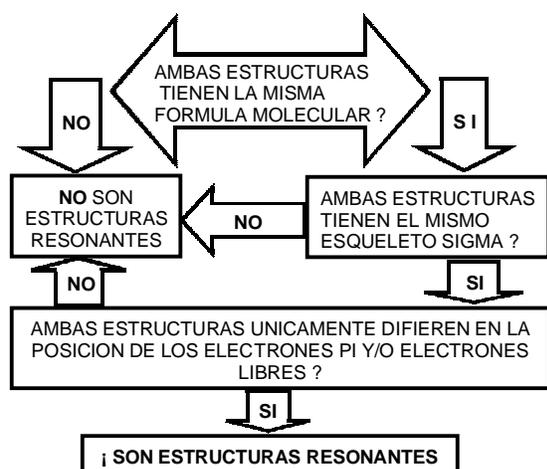


Figura 5. Diagrama de respuesta binaria para la caracterización de las estructuras resonantes.

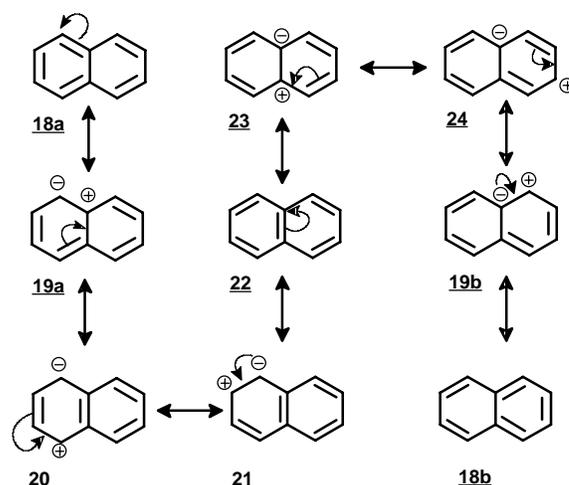
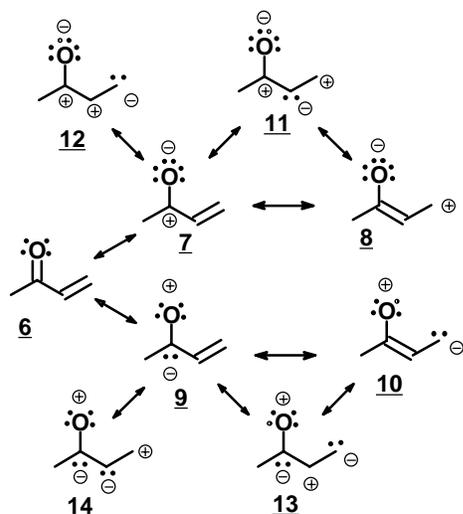


Figura 8. Estructuras resonantes del naftaleno.



ORDEN DE ABUNDANCIA RELATIVA DE LAS ESTRUCTURAS RESONANTES

$6 > 7 > 8 > 11 > 12$ $7 > 9 > 10 > 13 > 14$

Figura 6. Estructuras resonantes de la butenona.

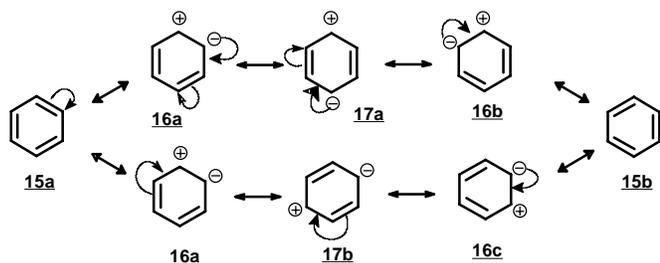


Figura 7. Estructuras resonantes del benceno.

esto establecer el comportamiento químico relativo entre ellas.

Regla 3.1 En el ejemplo del benceno señalado en la figura 7 existen dos diferentes estructuras de la más alta contribución, 15a y 15b, las cuales no solamente son isovalentes (tienen el mismo número de enlaces pi), sino también son equivalentes, es decir, tienen la misma constitución.

Sin embargo, en el caso del naftaleno (figura 8), existen no sólo dos sino tres (18a, 18b y 22) estructuras equivalentes del más alto grado de estabilidad (mayor contribución, sin cargas unitarias), además de que también el número de formas resonantes con grado subsecuente de contribución (con dos cargas opuestas) es también mayor, de tal forma que el naftaleno tiene una energía de resonancia mayor que el benceno (6 Kcal/mol y 36 Kcal/mol respectivamente).

Regla 3.2 Esta regla queda implícitamente demostrada con el ejemplo anterior, pero a continuación se presenta un ejemplo más sencillo. En las formas resonantes del ciclohexeno (figura 9) igual que en las del ciclohexadieno (figura 10), existe únicamente una estructura en la que no aparecen cargas (25), sin embargo, el siguiente grupo de estructuras con relativa abundancia (en las que existen solo dos cargas opuestas), para el ciclohexeno son únicamente dos estructuras isovalentes, mientras que para el ciclohexadieno son



Figura 9. Formas resonantes del ciclohexeno.

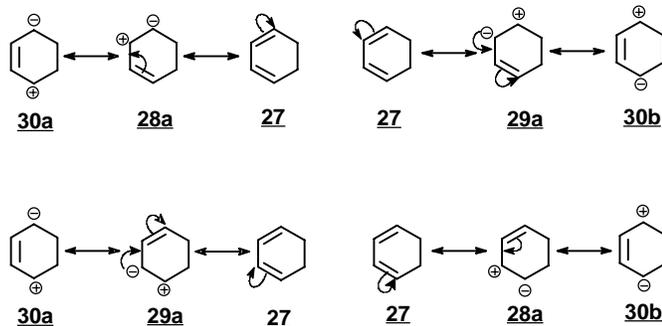


Figura 10. Formas resonantes de ciclohexadieno.

ocho las estructuras isovalentes (26a y 26b), aunque algunas de ellas son además equivalentes (28a con 28b, 29a con 29b, y 30a con 30b).

Como consecuencia de la mayor abundancia de estructuras isovalentes en el ciclohexadieno, su energía de resonancia es mayor que en el ciclohexeno (1.8 Kcal/mol)

Regla 3.3 Una condición necesaria para que se dé la resonancia en un sistema de electrones pi y libres en posición alterna, es la coplanaridad de los mismos, lo cual se cumple en un sistema cíclico de seis carbonos sp^2 , como es el caso del benceno, y por esta razón su energía de resonancia es de aproximadamente 36 kcal/mol. Sin embargo, un sistema similar, el 1,3,5-hexatrieno, es un polieno de cadena abierta que tiene libre giro en sus enlaces sigma, por lo que difícilmente los enlaces pi pueden encontrarse coplanares y consecuentemente, por esta razón entre otras, su energía de resonancia disminuye considerablemente de 36 kcal/mol (85.8 kcal/mol – 49.8 kcal/mol:) en el benceno, a 5.8 Kcal/mol (85.8 kcal/mol – 80 Kcal/mol) para el 1,3,5-hexatrieno (Carey, 1999).

Regla 3.4 La diferencia entre un sistema lineal y uno cruzado se ejemplifica con las estructuras de la hexa-3,5-dien-2-ona (31) y la hexa-2,5-dien-4-ona (35). En el primer caso la resonancia es lineal y el flujo electrónico se dirige en una sola línea con mayor facilidad que en el segundo caso, donde la estructura 36 representa un “crucero de vialidad electrónica” desde el cual salen dos rutas de resonancia, una hacia la estructura 37a y la otra hacia la 37b. Por lo anterior,

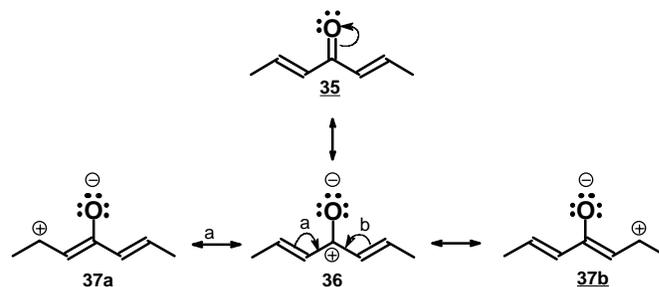


Figura 12. Formas resonantes de la hexa-2,5-dien-4-ona.

la energía de resonancia es mayor en la molécula de la hexa-3,5-dien-2-ona (31) que en la molécula de la hexa-2,5-dien-4-ona (35). ■

Bibliografía

- Carey F.A., *Química Orgánica*, McGraw Hill, México, 1999, p. 21-24.
- Eliel, E. L., *Elementos de Estereoquímica*, Limusa Wiley, México, 1970, p. 11.
- Fessenden R. J. and Fessenden J. S., *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, California, USA, 1994, p. 74-78.
- Greek B., Capacity grows for olefins worldwide *Chemical & Engineering News*, **66**(31), 5, 1988.
- Hendrickson, J. B., Cram, D.J., Hammond, G. S., *Organic Chemistry*, Mc. Graw Hill Book Co., México, 1970, p. 148-157.
- Loudon G.M., *Organic Chemistry*, The Benjamin/ Cummings Publishing Company, Inc., Redwood City, Mexico City, 1995, p. 709-713.
- McMurry J., *Química Orgánica*, International Thomson Editores, México, 2001, p. 46-47.
- March, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. John Wiley & Sons, New York, 1992, p. 34-36.
- Pine S. H., Hendrickson, J. B., Cram, D.J., Hammond, G. S., *Química Orgánica*, McGraw-Hill, México, 1982, p. 225-228.
- Solomons T. W.G., *Fundamentos de Química Orgánica*, Editorial Limusa, México, 1988, p. 371-374.

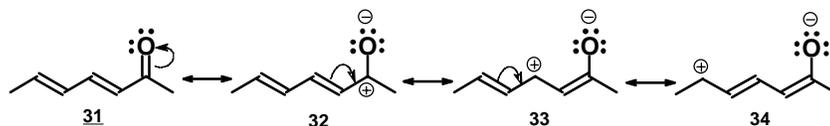


Figura 11. Formas resonantes de la hexa-3,5-dien-2-ona.