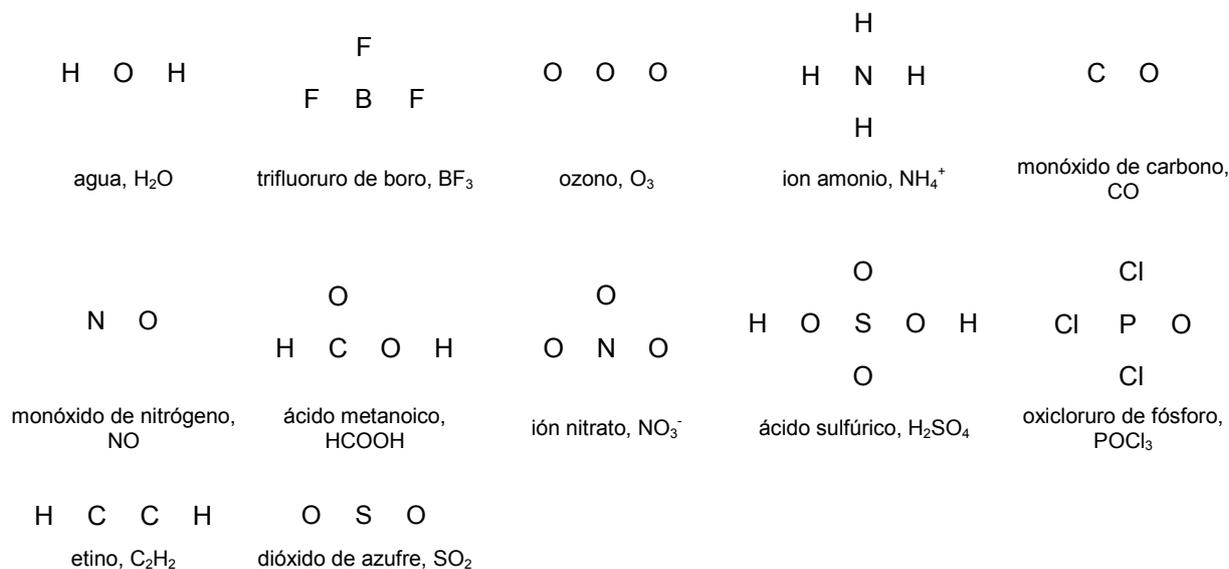


ESTRUCTURAS DE LEWIS

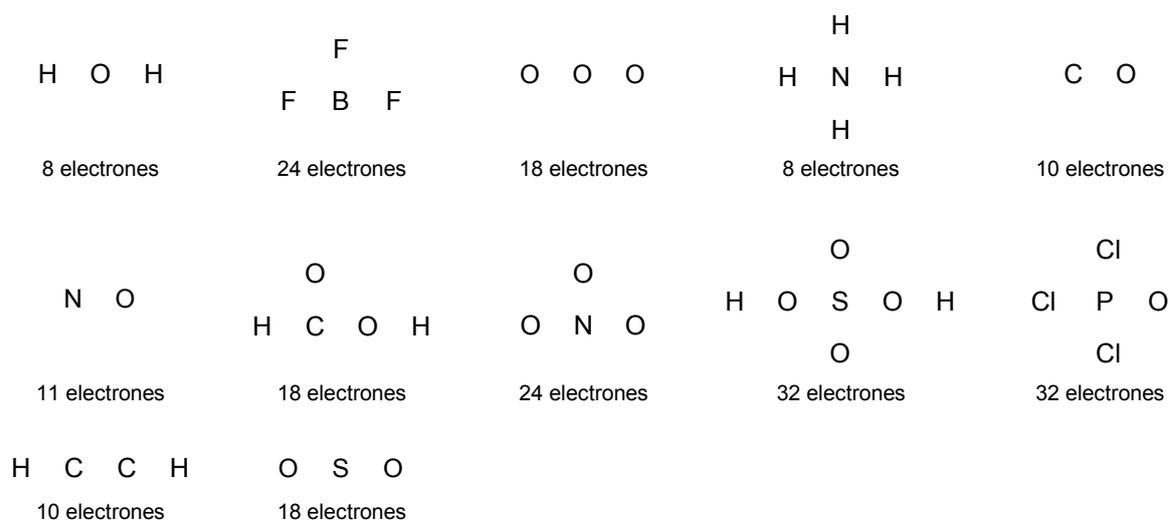
Las estructuras, diagramas o fórmulas de Lewis (USA, 1916) de una molécula son representaciones bidimensionales sencillas del esqueleto o conectividad de los átomos en la molécula y de la posición de los electrones enlazantes y no enlazantes. Tienen como finalidad explicar el enlace covalente mediante la compartición de uno o más pares de electrones entre dos átomos con el objeto de cerrar capa y conseguir así la máxima estabilidad.

1. Reglas para obtener la estructura de Lewis

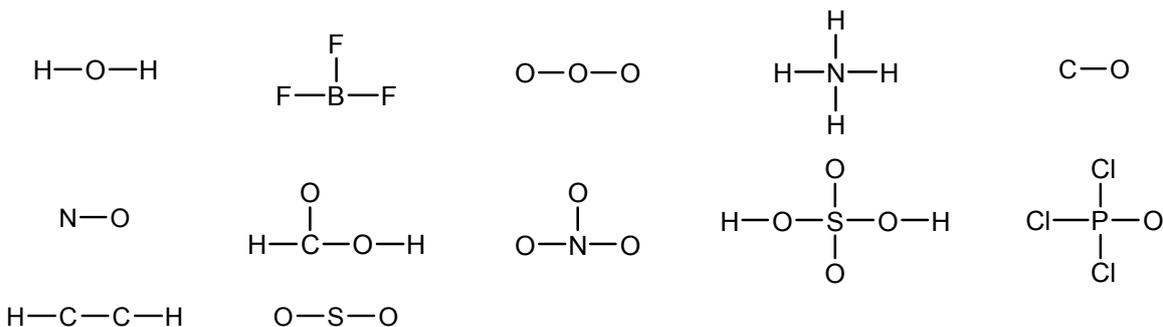
1. *Elegir el átomo central, que será generalmente el menos electronegativo, exceptuando el H (y generalmente el F) que siempre son terminales porque solo pueden formar un enlace. En los compuestos orgánicos siempre es el C (excepto en los éteres).*
2. *Alrededor del átomo central se sitúan los demás (ligandos) de la forma más simétrica posible. En los oxácidos, generalmente el H se une al O. (En CO y NO, C y N son centrales)*



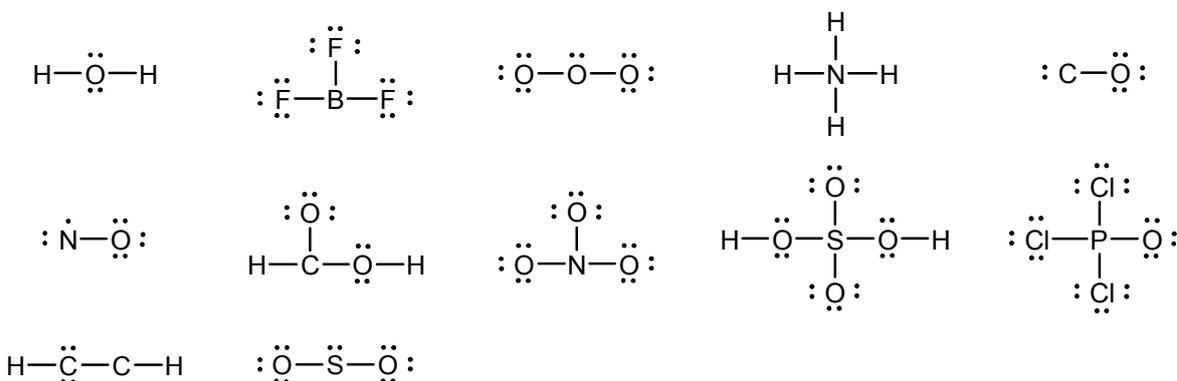
3. *Calcular el número total de electrones de valencia de todos los átomos, añadiendo la carga neta si la hay (ejemplos: si la carga neta es -2, añadir dos electrones; si la carga neta es +1, restar un electrón). Tendremos así el número total de electrones para asignar a enlaces y átomos.*



4. *Dibujar un enlace entre cada par de átomos conectados, asignando a cada enlace un par de electrones que se irán restando del total.*



5. Comenzando por los ligandos y terminando en el átomo central, asignar los electrones restantes, en forma de pares, a cada átomo hasta cerrar capa. El H cierra con 2. En general los átomos centrales del 2º período cierran con 8 electrones, excepto Be con 4 y B con 6. Si hay algún electrón desapareado éste se representa por un solo punto, que se situará lógicamente en el átomo central (en este caso la molécula tiene momento magnético y es paramagnética).



En el proceso de asignación de electrones, una vez comenzada la asignación a un átomo no se termina con él hasta que se le cierre su capa, tal como se puede observar en el etino.

6. Calcular la carga formal de cada átomo comenzando por el central. La carga formal es la carga hipotética que tiene cada átomo en la estructura de Lewis y se obtiene por diferencia entre los electrones de valencia del átomo libre y los asignados en la estructura a dicho átomo, es decir:

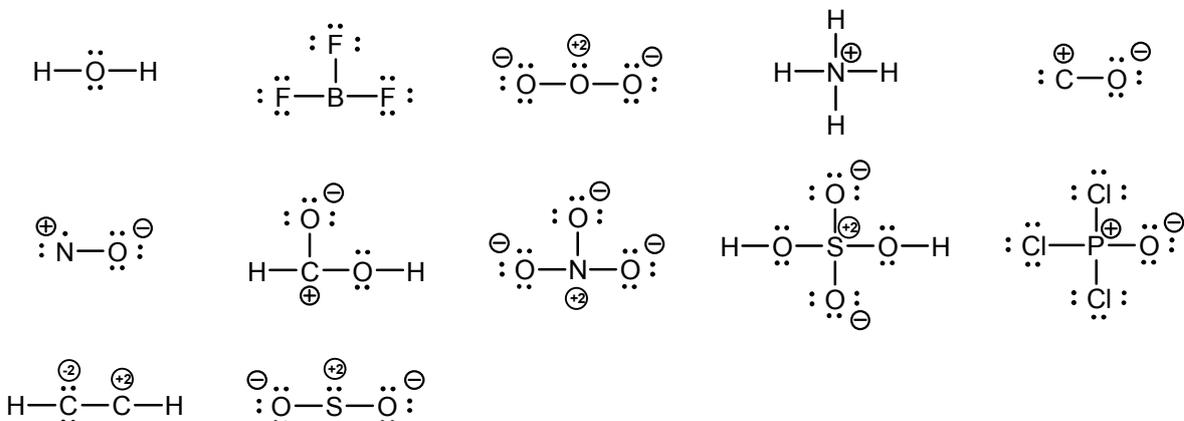
$$q_f = n^\circ e^- \text{ valencia} - (n^\circ e^- \text{ no enlazantes} + \frac{1}{2} n^\circ e^- \text{ enlaces})$$

o de una forma aún más simple:

$$q_f = n^\circ e^- \text{ valencia} - (n^\circ e^- \text{ no enlazantes} + n^\circ \text{ enlaces})$$

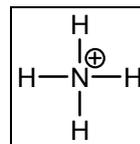
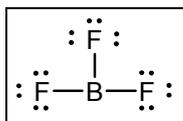
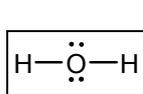
Las cargas formales se indican mediante un signo y número encerrado en un círculo sobre el átomo. No se indican las cargas formales nulas.

La carga formal neta debe coincidir con la carga de la molécula.



7. Si la carga formal del átomo central es igual a la carga neta de la molécula o si es negativa, entonces la estructura es correcta y se termina aquí el proceso.

En los ejemplos se han enmarcado las estructuras correctas: el agua y trifluoruro de boro porque los átomos centrales tienen carga formal nula que es la carga neta de las moléculas, y el ion amonio por tener el átomo central la misma carga formal que la carga neta de la molécula. Obsérvese que el boro cierra con 6 electrones.

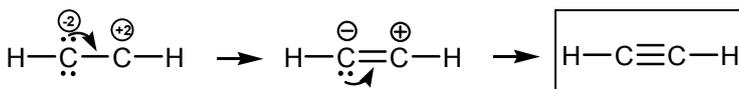
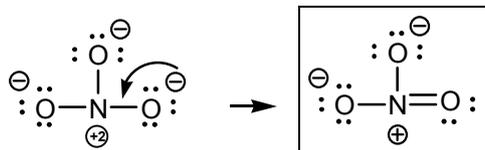
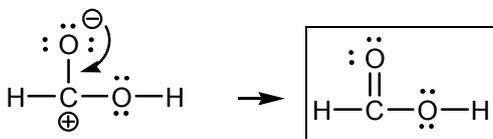
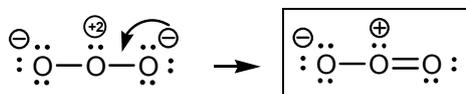


8. En caso contrario, modificar la estructura formando un doble enlace entorno al átomo central desplazando un par no enlazante del ligando negativo al átomo central, lo que cancela un par de cargas formales, una negativa y otra positiva.

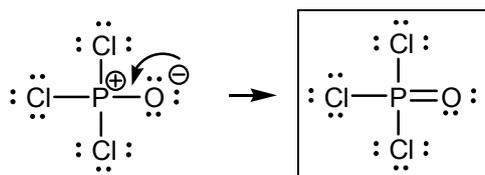
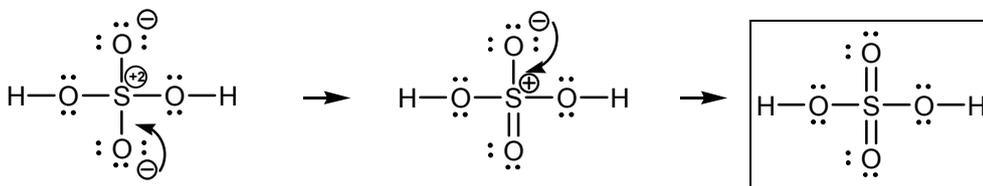
Repetir este proceso hasta:

- a) Si el átomo central es del 2º período: éste cierre capa (o si el número de electrones es impar, cierre con un electrón de menos).

Es el caso del O_3 , CO , NO , HCOOH , NO_3^- y C_2H_2 . Aunque se pudieran formar más dobles enlaces en algunos casos, no es posible porque el átomo central ya cierra capa. En el NO , el N cierra con siete electrones.

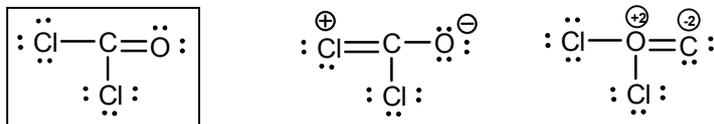


- b) Si el átomo central es del 3º o más períodos: éste tenga carga formal nula o se hayan formado dos dobles enlaces (se rodean de más de ocho electrones por tener orbitales d disponibles).



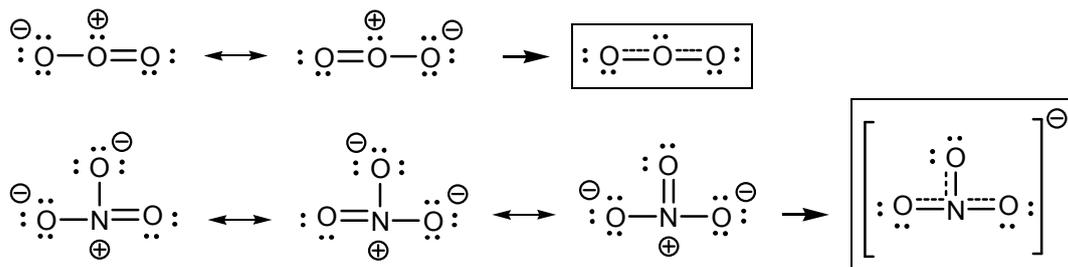
9. Se prefiere la estructura sin cargas o con la mínima carga formal, o con el menor número de átomos con carga formal. Las estructuras con cargas formales del mismo signo en átomos adyacentes son poco probables. Si debe tener carga formal, se prefiere que la carga negativa se sitúe en el átomo más electronegativo.

Si se aplican bien todas las reglas enunciadas, generalmente se llega a la estructura correcta. Así, para el cloruro de carbonilo, COCl_2 , podemos formular algunas de las posibles estructuras, pero solo la primera, a la que se llega aplicando las reglas, es la correcta, mientras que las demás son incorrectas, tanto porque no se llega a ellas aplicando las reglas como por lo dicho en este punto noveno:



10. Aparece el fenómeno de **resonancia** cuando se pueden escribir estructuras de Lewis equivalentes para una molécula, es decir, cuando el desplazamiento del par no enlazante para formar un doble enlace del paso 8 se puede realizar desde dos o más ligandos idénticos. Cada una de esas estructuras es una forma resonante, que se separan entre ellas mediante una flecha doble, siendo la estructura real de la molécula una mezcla de todas ellas, un híbrido de resonancia. De esta forma se obtienen dobles enlaces deslocalizados y órdenes de enlace (fraccionarios) iguales entre cada par de átomos idénticos, en concordancia con los datos experimentales. Cuántas más formas resonantes presente una molécula, menor será la energía de la misma.

En los ejemplos propuestos anteriormente se presenta resonancia en el ozono y en el ion nitrato. En el ozono, en el que hay dos formas resonantes idénticas, el doble enlace deslocalizado se reparte entre dos uniones, por lo que su contribución al orden de cada enlace es $\frac{1}{2}$, siendo el orden de enlace entonces de $1 \frac{1}{2}$. En el ion nitrato, con tres formas resonantes idénticas, el doble enlace deslocalizado se reparte entre tres uniones, por lo que el orden de enlace final queda en $1 \frac{1}{3}$.



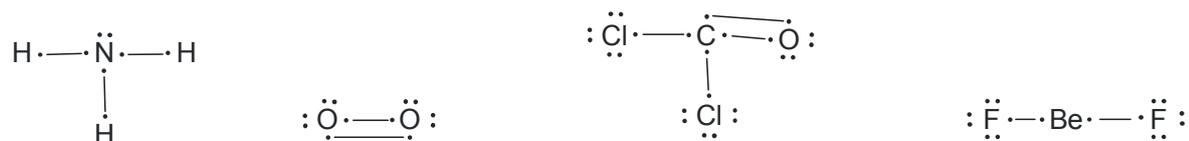
2. Procedimiento intuitivo para obtener la estructura de Lewis

Es un método que permite obtener de forma bastante fácil estructuras de Lewis en el caso de moléculas poco complicadas desde el punto de vista electrónico. Se basa en formar enlaces covalentes a partir de electrones desapareados de cada átomo para que cada uno de ellos cierre capa.

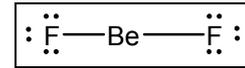
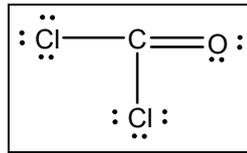
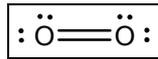
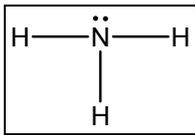
Para ello, después de aplicar los dos primeros pasos del apartado anterior, se dibujan las representaciones de Lewis de cada átomo. Así, para el NH_3 , O_2 , COCl_2 y BeF_2 (el Be cierra capa con 4 electrones):



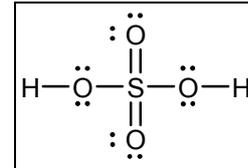
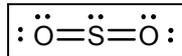
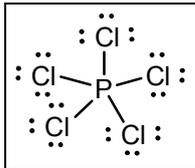
A continuación se forman los enlaces covalentes entre electrones desapareados (indicándose mediante un segmento):



quedando finalmente:

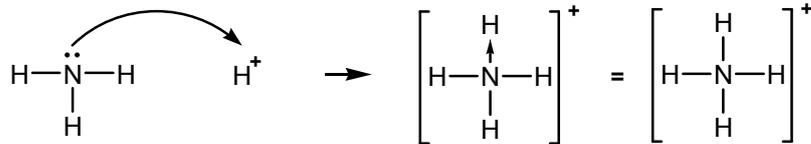


También se pueden abordar estructuras un poco más complejas como algunas que tienen por átomo central elementos del 3º o más períodos, para lo cual hay que saber que pueden cerrar capa con más de ocho electrones. Así, el P cierra con 10 en el PCl_3 (para lo cual hay que representar los 5 electrones de valencia del P en cinco zonas) y el S con 10 en el SO_2 y con 12 en el H_2SO_4 (por lo que son necesarias seis zonas alrededor del S, quedando un par no enlazante en el S del SO_2). En los ejemplos siguientes ya se representan las estructuras finales:



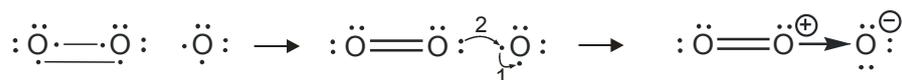
En otros casos hay que acudir al concepto de **enlace covalente coordinado o dativo** para poder explicar la formación de la estructura de Lewis. En este enlace, el par de electrones del enlace procede de un átomo central que dispone de un par no enlazante que es cedido para compartirlo con otro átomo ligando que tiene una zona vacía. El enlace dativo se representa mediante una flecha que se dirige desde el átomo dador del par de electrones al átomo receptor.

Así podemos explicar la formación del ion amonio, NH_4^+ , a partir de la formación de un enlace dativo entre el NH_3 y el ion H^+ , en donde el N del amoníaco cede un par no enlazante al ion hidrógeno que al no disponer éste de su electrón de valencia tiene una zona vacía. El NH_3 , especie que cede el par de electrones, se denomina base de Lewis, mientras que el H^+ , que acepta el par, se denomina ácido de Lewis:



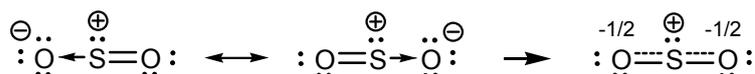
Al final no hay distinción entre el enlace dativo y los otros enlaces, todos son covalentes, pero es una herramienta que permite explicar de forma intuitiva la formación de algunas estructuras. Lo dicho para el ion amonio también se aplica a la formación del ion hidronio u oxonio, H_3O^+ .

Mediante el enlace dativo también se pueden explicar otras estructuras. Así, en el caso del ozono:



formándose primero un doble enlace entre los dos primeros átomos de O. A continuación, en el paso indicado con 1 un electrón solitario del tercer O pasa a la zona en donde ya hay otro electrón, apareándose, y en el paso indicado con 2 se forma el enlace dativo por cesión del par no enlazante del oxígeno central al tercero. La estructura resultante tiene carga formal y a partir de aquí se presenta resonancia, tal como se ha visto en el apartado anterior.

Podríamos pensar que este procedimiento de explicar la estructura utilizando el concepto de enlace dativo también es válido para el SO_2 . Si fuera así tendríamos un enlace dativo, dos formas resonantes y un híbrido de resonancia:



pero ese híbrido de resonancia tendría todos los átomos con carga formal, y puesto que separar cargas supone suministrar energía, entonces el híbrido tendrá más energía (y será menos estable) que la estructura propuesta en el apartado 8.b.

3. Cálculo del número de oxidación

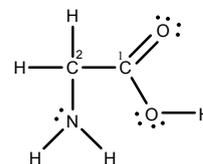
El número de oxidación de un átomo, n.o., es la carga que tendría dicho átomo en un compuesto si los electrones fueran transferidos completamente en la dirección indicada por la diferencia de electronegatividad. Se calcula fácilmente a partir de la estructura de Lewis con la siguiente fórmula:

$$\text{n.o.} = e^- \text{ valencia átomo neutro} - (e^- \text{ no enlazantes} + e^- \text{ enlaces asignados al átomo más electronegativo})$$

Si se unen dos átomos iguales, los electrones de enlace se reparten por igual entre los dos átomos. La suma de todos los n.o. tiene que ser igual a la carga neta de la molécula.

Así, para el ácido 2-aminoetanoico (teniendo en cuenta el orden de electronegatividad: $O > N > C > H$):

- n.o. de los O = $6 - (4 + 4) = -2$ (el O atrae hacia sí los electrones de los enlaces)
- n.o. de los H = $1 - (0 + 0) = +1$
- n.o. de $C_1 = 4 - (0 + 2) = +2$ (sólo atrae los electrones del enlace $C_1 - C_2$)
- n.o. de $C_2 = 4 - (0 + 5) = 1$ (atrae hacia sí los 2 electrones de cada uno de los enlaces $C_2 - H$, es decir 4 electrones, 1 electrón del enlace $C_1 - C_2$ y ninguno del enlace $C_2 - N$).
- n.o. de N = $5 - (2 + 6) = -3$



Una alternativa sencilla al método anterior viene dada por la siguiente regla:

Por cada enlace con:	Número a agregar:
<ul style="list-style-type: none">• Átomo menos electronegativo• o Disminución de carga	-1
<ul style="list-style-type: none">• Átomo idéntico	0
<ul style="list-style-type: none">• Átomo más electronegativo• o Suma de carga	+1

que al aplicarla a la determinación del n.o. de los átomos de carbono en los compuestos orgánicos se reduce a:

Por cada enlace con:	Número a agregar:
H	-1
C	0
Heteroátomo (O, N, etc)	+1

4. Recursos de Internet

- Animaciones sobre la obtención de estructuras de Lewis: <http://treefrog.fullerton.edu/chem/at.html>