

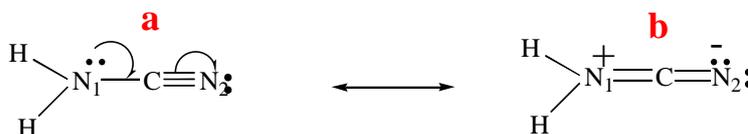


Universitat de les Illes Balears
Departament de Química

1. (Problema de Seminario) Compruebe que las funciones de onda sp^3 están realmente normalizadas y son ortogonales entre ellas.
2. Relacione cada una de las siguientes especies con hibridaciones: sp ; sp^2 ; sp^3 ; sp^3d ; sp^3d^2 . (a) PF_6^- ; (b) COS ; (c) $SiCl_4$ (d) NO_3^- ; (e) AsF_5 .
3. Estudie la molécula de cianamida H_2NCN y proponga las estructuras de Lewis de dos formas resonantes para la molécula, una sin separación de cargas y otra con una carga formal positiva sobre uno de los nitrógenos y negativa sobre el otro. De acuerdo con la teoría RPECV ¿cómo será la distribución espacial electrónica sobre los átomos centrales? ¿Qué tipo de hibridación tiene cada uno de los átomos de N y C en la molécula de cianamida? Explique la formación de los enlaces en esta molécula mediante el método de EV.

Solución:

Resonancia iónico-covalente de esta molécula de acuerdo al método de EV:

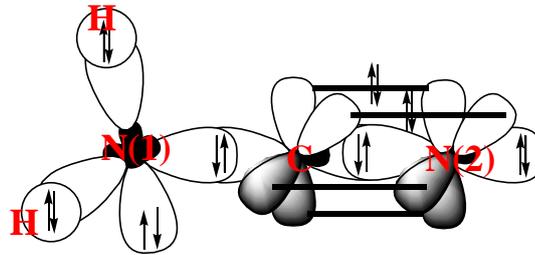


Forma covalente, a :

Configuración electrónica de todos los átomos hibridados:

Configuración electrónica	2s	2pz	2px	2py
C: [He]	↑↓	↑	↑	
C*: [He]	↑	↑	↑	↑
Hibridación sp				
	2sp ₁	2sp ₂		
C*: [He]	↑	↑	↑	↑
N: [He]	↑↓	↑	↑	↑
Hibridación sp^3				
	2sp ³ ₁	2sp ³ ₂	2sp ³ ₃	2sp ³ ₄
N(1)*: [He]	↑	↑	↑	↑↓
Hibridación sp				
	2sp ₁	2sp ₂		
N(2)*: [He]	↑	↑↓	↑	↑

Formación de enlaces sigma y pi por apareamiento de electrones:



Hay por tanto, un enlace sigma entre el N(1) y cada uno de los H a los que está unido. Otro enlace sigma entre el N(1) y el C y otro entre el C y el N(2). (vease en el dibujo qué tipo de orbitales híbridos se ha empleado para ello). Hay un par de electrones solitarios sobre el N1 descritos por orbitales híbridos sp^3 y otro par solitario sobre el N(2) descrito por orbitales híbridos sp .

Entre el C y el N(2) hay otros dos enlaces de tipo pi, uno formado por el solapamiento de los de tipo p_x y otro de los de tipo p_y .

Forma iónica, b :

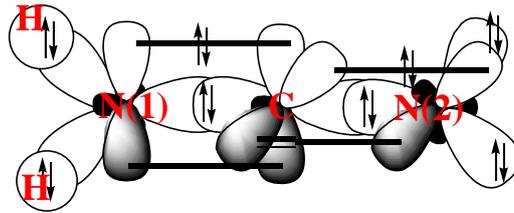
Dada la carga formal de cada uno de los átomos en la forma resonante, implica que uno de los electrones del N(1) ha pasado al N(2), mientras que el C queda como en la forma anterior. Puesto que el N(1) ahora forma un doble enlace, es necesario postular una hibridación sp^2 para sus orbitales atómicos de enlace, de igual manera el N(2) que solo forma un enlace doble, necesitará una hibridación sp^2 de sus orbitales atómicos, de manera que:

Configuración electrónica de todos los átomos hibridados:

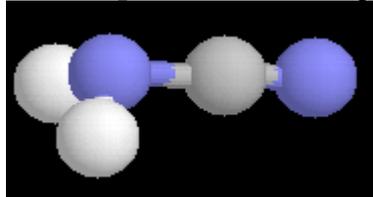
Configuración electrónica	2s	2pz	2px	2py
C: [He]	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	
C*: [He]	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
Hibridación sp				
	2sp ₁	2sp ₂		
C*: [He]	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
N: [He]	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow
Hibridación sp ²				
	2sp ² ₁	2sp ² ₂		2sp ² ₃
N1(+)*: [He]	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
Hibridación sp ²				
	2sp ₁	2sp ₂	2sp ₃	
N2(-)*: [He]	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow

Nota: Hay que tener en cuenta que para la formación del sistema de dobles enlaces pi, el C utiliza el p_x para unirse a uno de los átomos de N y el p_y para unirse al otro, así que al plantear la hibridación sp^2 en una de los N utilizaremos el p_z y el p_x , mientras que en el otro utilizaremos el p_z y el p_y .

El sistema de enlaces y los híbridos empleados es como queda en la siguiente figura:

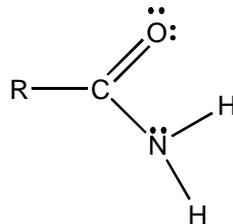


La figura obtenida a partir de la determinación teórica de su estructura con un método de cálculo semiempírico es como sigue:



El archivo pdb a partir del cual se ha obtenido este dibujo es: [cianamida.pdb](#) [si tienes instalado el plug-in CHIME en tu ordenador, clicas sobre el enlace en la página [avisos.htm](#)] (observa la diferente longitud de los enlaces, la linealidad N1-C-N2 y la piramidalidad del N1)

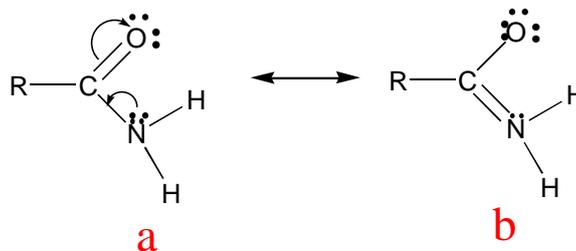
4. Una de las estructuras de Lewis para el grupo amida es:



donde R, significa un grupo cualquiera que forma un enlace sigma con el carbono. Explique de acuerdo con la teoría de EV cómo son los enlaces en esta molécula. Dibuje otra forma resonante compatible con una separación de cargas formales en el oxígeno y el nitrógeno. ¿Habrá rotación libre de la molécula alrededor del enlace CN?

Solución:

Resonancia iónico-covalente de esta molécula de acuerdo al método de EV:



Forma covalente, a :

Configuración electrónica de todos los átomos hibridados:

Configuración electrónica	2s	2pz	2px	2py
C: [He]	↑↓	↑	↑	
Hibridación sp^2				
	$2sp^2_1$	$2sp^2_2$	$2sp^2_3$	
C*: [He]	↑	↑	↑	↑
N: [He]	↑↓	↑	↑	↑
Hibridación sp^3				
	$2sp^3_1$	$2sp^3_2$	$2sp^3_3$	$2sp^3_4$
N*: [He]	↑	↑	↑	↑↓
O: [He]	↑↓	↑↓	↑	↑
Hibridación sp^2				
	$2sp^2_1$	$2sp^2_2$	$2sp^2_3$	
O*: [He]	↑	↑↓	↑↓	↑

Formación de enlaces:

Enlace	Orbitales atómicos de la función de enlace
σ_{C-R}	$2sp^2_1(C)$, Depende de la naturaleza de R
σ_{C-O}	$2sp^2_2(C)$, $2sp^2_1(O)$
σ_{C-N}	$2sp^2_3(C)$, $2sp^3_1(N)$
π_{C-O}	$2p_y(C)$, $2p_y(O)$
$l_1(O)$	$2sp^2_2(O)$
$l_2(O)$	$2sp^2_3(O)$
σ_{N-H1}	$2sp^3_2(N)$, 1s (H1)
σ_{N-H2}	$2sp^3_3(N)$, 1s (H2)
$l(N)$	$2sp^3_4(N)$,

Con los tres electrones desapareados en los híbridos sp^2 el C forma enlaces sigma con el grupo R (depende de cual sea), con el oxígeno que utiliza su electrón desapareado en el orbital híbrido sp^2 y con el nitrógeno que utiliza uno de sus electrones en el orbital híbrido sp^3 .

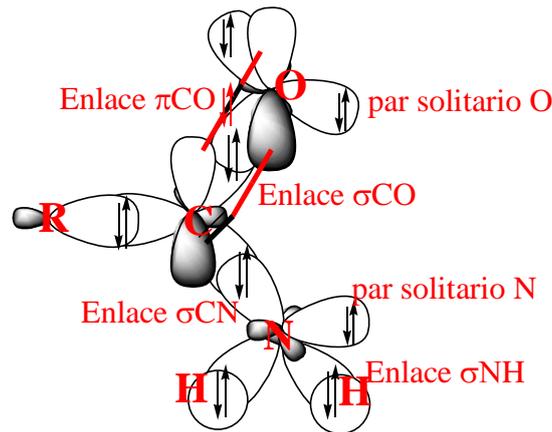
Enlace σ NH: Se forma con otro de los electrones sp^3 del N y un electrón 1s del H. Existen dos enlaces de este tipo.

Sobre el N queda un par de electrones solitarios (de no enlace) descritos por orbitales híbridos sp^3 .

Finalmente se forma un enlace π CO por apareamiento de los orbitales p_y del C y del O de forma que esta distribución electrónica queda por encima y por debajo del plano molecular formado por el CON.

Quedan también dos pares de electrones solitarios sobre el oxígeno que al tener el mismo carácter estarán descritos por orbitales híbridos de tipo sp^2 .

Esquema de los enlaces:



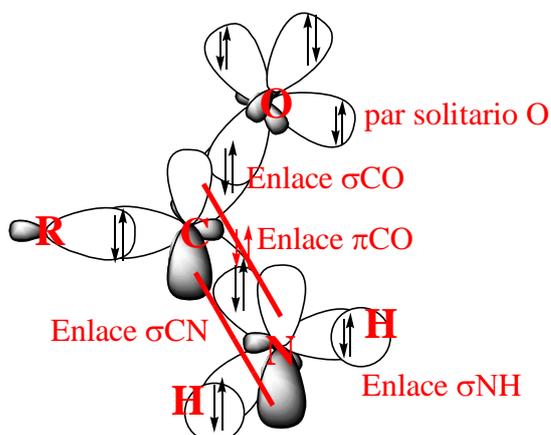
Forma iónica, b :

Dada la carga formal de cada uno de los átomos en la forma resonante, implica que uno de los electrones del N ha pasado al O, mientras que el C queda como en la forma anterior. Puesto que el N ahora forma un doble enlace, es necesario postular una hibridación sp^2 para sus orbitales atómicos de enlace, de igual manera el O, que ahora forma solo un enlace sencillo, necesitará una hibridación sp^3 de sus orbitales atómicos (también puede asumirse que no forma ningún tipo de hibridación, no se necesita para el apareamiento electrónico) de manera que:

Configuración electrónica de todos los átomos hibridados:

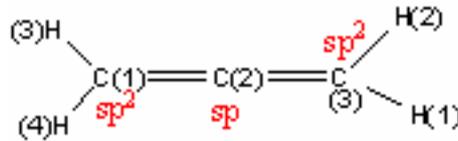
Configuración electrónica	2s	2pz	2px	2py
Hibridación sp^2				
	$2sp^2_1$	$2sp^2_2$	$2sp^2_3$	
C*: [He]	↑	↑	↑	↑
Hibridación sp^2				
	$2sp^2_1$	$2sp^2_2$	$2sp^2_3$	
N* (+): [He]	↑	↑	↑	↑
Hibridación sp^3				
	$2sp^3_1$	$2sp^3_2$	$2sp^3_3$	$2sp^3_4$
O*(-): [He]	↑	↑↓	↑↓	↑↓

El sistema de enlaces y los híbridos empleados es como queda en la siguiente figura:



La rotación del grupo NH₂ alrededor del enlace CN no será totalmente libre, ya que este enlace es parcialmente doble

5. Estudie el enlace en la molécula de aleno, CH₂CCH₂. Describa cada uno de los orbitales atómicos híbridos utilizados en cada átomo de carbono para formar los enlaces. Describa la estructura de la molécula en función del estudio realizado.



Se toma como eje internuclear C1-C2-C3 el eje Z.

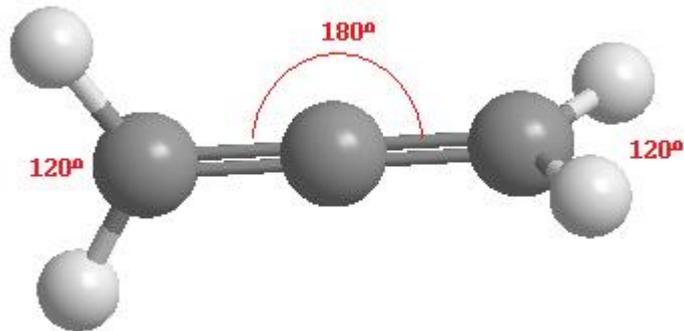
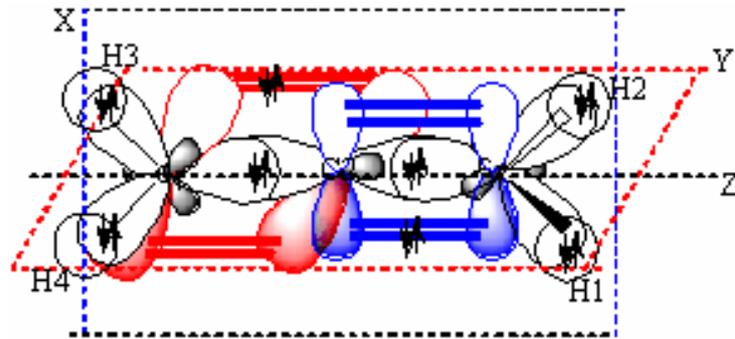
Configuración electrónica de todos los átomos hibridados:

Configuración electrónica	2s	2pz	2px	2py
Hibridación sp ²				
	2sp ² ₁	2sp ² ₂	2sp ² ₃	
C*(1): [He]	↑	↑	↑	↑
Hibridación sp				
	2sp ₁	2sp ₂		
C*(2) : [He]	↑	↑	↑	↑
Hibridación sp ²				
	2sp ² ₁	2sp ² ₂		2sp ² ₃
C*(3): [He]	↑	↑	↑	↑

El plano molecular que contiene a C1, H4, H3, C2 es el plano ZX. La formación del enlace π_y entre el C1 y el C2 obliga a que el plano que contiene a C3, H2 y H1 sea el plano YZ, ya que si no, no se podría formar doble enlace C2 – C3

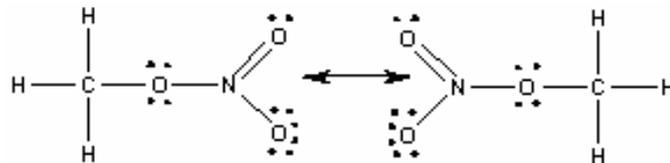
Formación de enlaces:

Enlace	Orbitales atómicos de la función de enlace
σ _{C1-H4}	2sp ² ₁ (C1), 1s(H4)
σ _{C1-H3}	2sp ² ₂ (C1), 1s(H3)
σ _{C1-C2}	2sp ² ₃ (C1), 2sp ₁ (C2)
π _{C1-C2}	2p _y (C1), 2p _y (C2)
σ _{C2-C3}	2sp ₂ (C2), 2sp ² ₁ (C3),
σ _{C3-H2}	2sp ² ₂ (C3), 1s(H2)
σ _{C3-H1}	2sp ² ₃ (C3), 1s(H1)
π _{C2-C3}	2p _x (C2), 2p _x (C3)



6. El nitrato de Metilo, CH_3NO_3 , se utiliza como propulsor de los cohetes. El esqueleto estructural de la molécula es CH_3ONO_2 . El átomo de N y los tres átomos de O se encuentran en el mismo plano, pero el CH_3 no está en el mismo plano que el grupo NO_3 . El ángulo de enlace CON es de 105° y el ángulo de enlace ONO es de 125° . La longitud de uno de los enlaces nitrógeno-oxígeno es de 136 pm y la de los otros dos es 126 pm
- Dibuje un esquema de la molécula indicando su forma geométrica
 - Etiquete todos los enlaces de la molécula como σ o π e indique los probables solapamientos entre los orbitales implicados
 - Explique por qué no son iguales todas las longitudes de enlace nitrógeno-oxígeno

La molécula es un híbrido de resonancia de dos estructuras de Lewis equivalentes:



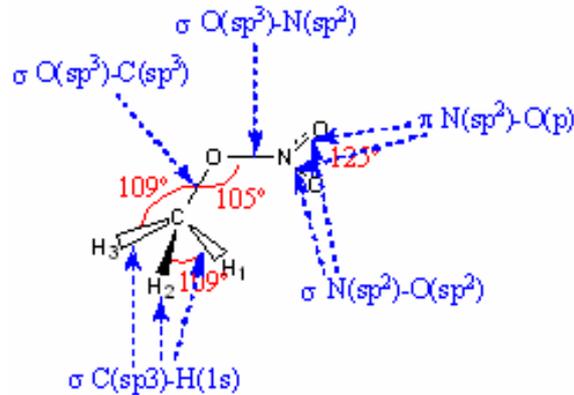
Que explica todos los hechos estructurales que indica el enunciado del problema.

- y b) De acuerdo con las estructuras anteriores el esquema molecular es el que se presenta más abajo. En él, los átomos de oxígeno y nitrógeno están en el mismo plano. El átomo de **carbono** tiene hibridación sp^3 para poder explicar la formación de cuatro enlaces sencillos.

El átomo de **oxígeno** que se une al C y al N, también tiene hibridación sp^3 , de manera análoga a lo que sucede en la molécula de agua.

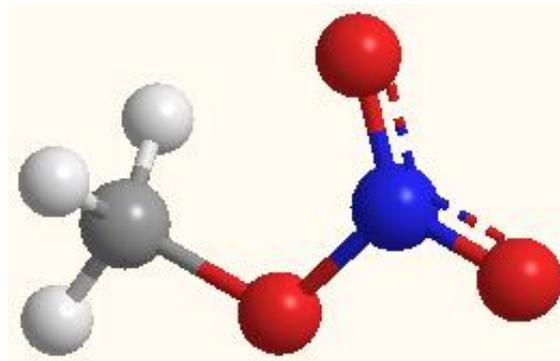
El átomo de **nitrógeno** tiene hibridación sp^2 para poder explicar la formación de tres enlaces sencillos y uno doble.

En los otros dos átomos de oxígeno la hibridación será fundamentalmente de tipo sp^2 para poder formar el doble enlace NO.



- c) En la estructura anteriormente explicada queda claro que el nitrógeno con una hibridación sp^2 sólo puede formar tres enlaces sencillos de tipo sigma (uno con cada átomo de oxígeno) y un enlace adicional de tipo pi con uno de los átomos de oxígeno terminales. Este enlace doble no puede formarse con el oxígeno central porque el ángulo de enlace CON es de 105° , lo que indica que la hibridación del átomo central (O) ha de ser de tipo sp^3 .

No obstante el enlace doble N-O está deslocalizado entre los dos átomos de oxígeno terminales. De esta manera el orden de enlace N-Oxígeno Terminal es 1,5 y por tanto su longitud de enlace ha de ser más corta que la del Nitrógeno-Oxígeno central, que tiene orden de enlace 1.



Nitrato de metilo