

Conceptos básicos sobre Topologías Moleculares

Por M.^a del Carmen ARANDA PALACIOS (*)

INTRODUCCION

La distribución espacial de los átomos en una molécula está restringida, generalmente, a unos pocos modelos geométricos muy simples. El intento de los libros de Química General es desarrollar una serie ordenada de modelos eficaces de las estructuras moleculares electrónicas que son comúnmente utilizadas. *El punto de partida* en el desarrollo de una jerarquía de modelos para las estructuras moleculares es la sencilla teoría de Lewis (1) del enlace covalente.

Es preciso destacar la importancia de la teoría de Lewis respecto a las demás teorías actuales del enlace, como teoría de distribución de pares de electrones, ya que a partir de esta distribución se puede explicar la geometría de gran número de moléculas covalentes.

El fusionismo que existe para la determinación de las estructuras de Lewis —piense el profesor que se realizan en la mayor parte de los casos de forma intuitiva— ha llevado a la búsqueda de una serie de reglas lógicas, sencillas y útiles para determinar estas estructuras. Esta determinación nos ofrece la posibilidad de cómo se pueden repartir los electrones de una molécula en pares —bien pares de enlace que han de ser compartidos entre átomo adyacentes, o pares solitarios o no enlazantes localizados sobre un átomo.

Recordemos también que el modelo de repulsión entre pares (2) —muy eficaz en la construcción de estructuras moleculares— está construido sobre la base de que (i) cada par de electrones de un átomo es estereoquímicamente significativo y (ii) que las repulsiones entre estos pares determinan la forma molecular. Vemos, pues, que para su aplicación es preciso conocer la distribución de estos pares de electrones, lo cual puede realizarse por medio de las estructuras de Lewis.

La utilización de estas estructuras permite al profesor la introducción en la geometría molecular sin formulación matemática y sin mencionar incluso la mecánica cuántica, hablando solamente del apareamiento perfecto de electrones de Lewis, nos parece que esto tiene gran importancia en los *cursos de iniciación en el aprendizaje de la Química*.

I. REGLAS PARA LA DETERMINACION DE LOS ENLACES

Vamos a enumerar una serie de reglas que permiten determinar la distribución de los pares de electrones en un gran número de moléculas covalentes. Señalemos que no son infalibles, pero sí una gran ayuda para la determinación de estas estructuras.

Primera regla.—Nos permite determinar el número

total de pares compartidos de una molécula o número total de enlaces (n.t.e.).

$n.t.e. = 1/2 (8 \cdot \text{número átomos } \neq \text{ de H de la molécula} + 2 \cdot \text{número átomos de H} - \text{número total de electrones de valencia de la molécula}) (*)$

Segunda regla.—Nos permite determinar la existencia de enlaces múltiples en la molécula, dobles y triples. Los enlaces múltiples surgen para subsanar la deficiencia electrónica, un enlace doble subsana la deficiencia de dos electrones y uno triple la de cuatro electrones. Calculamos en primer lugar el número de electrones que serían necesarios para que todos los enlaces de la molécula fuesen simples (n.e.n.). De la diferencia de este número y el número de electrones de valencia (n.e.v.) obtenemos la deficiencia electrónica, si existe, y de ella el número de enlaces múltiples de la molécula.

$\text{Deficiencia electrónica} = n.e.n. - n.e.v.$

Si esta diferencia es igual a cero todos los enlaces serán sencillos, si es igual a dos existe un enlace doble, el resto serán sencillos, si es igual a cuatro la deficiencia podría ser subsanada por dos enlaces dobles o por uno triple, si es igual a seis la deficiencia podría ser suplida por tres enlaces dobles o por un enlace doble y uno triple. Si esta diferencia aumentase el problema se resuelve de forma análoga teniendo en cuenta que un enlace doble suple una deficiencia de dos electrones y uno triple una de cuatro (**).

El n.e.n. se calcula por la siguiente expresión:

$\text{El n.e.n.} = 8 \cdot \text{número átomos } \neq \text{ de H de la molécula} + \text{número átomos de H} - (n-1) \cdot 2$

Siendo n el número total de átomos de la molécula.

Tercera regla.—Nos permite determinar en un gran número de casos el esqueleto de la molécula.

3a) Moléculas de la forma B_xA (Cl_2O): A normalmente es el átomo central.

3b) Moléculas de la forma AB_x (SO_4): A suele ser el átomo central, nunca lo será si A es el hidrógeno.

3c) Moléculas de la forma ABD_x ($COCl_2$): El átomo

(*) Catedrática de Física y Química del I. B. de Vivero (Lugo).

(*) Si n.t.e. resulta un número no entero nos encontraremos con un radical libre.

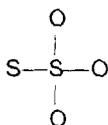
(**) Si la deficiencia electrónica resulta un número impar nos encontramos con un radical libre.

mo central puede ser A o B y de estos dos será el de mayor covalencia (3). Si A y B poseen la misma covalencia el átomo central es el de electronegatividad más baja. Podemos decir que los átomos de electronegatividad más baja tienden a ser centrales y no terminales.

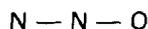
3d) Moléculas de la forma A_xB_y (N_2O_3): En la mayor parte de los casos les corresponde un esqueleto simétrico. En este ejemplo:



esto no se cumple siempre por ejemplo en el S_2O_3 , cuyo esqueleto es:



3e) Moléculas de la forma A_xB donde A posee mayor covalencia que B (N_2O) suelen ser estructuras excepcionales y B no suele ser el átomo central, en el ejemplo:



Cuarta regla.—Una vez calculado el número de pares de enlace y determinado el esqueleto de la molécula, esta regla es una simple aplicación de la «regla del gas inerte» o «regla del octeto».

Se distribuyen los enlaces —pares compartidos— y los solitarios de manera que todos los átomos, excepto el hidrógeno, cumplan la regla del octeto.

Quinta regla.—Si el número de electrones necesarios es menor que el número de electrones de valencia la molécula no cumple la regla del octeto y el exceso de pares debe disponerse en el átomo central. Por ejemplo ICl_3 :

$$\begin{array}{l} \text{n.e.n.} = 26 \\ \text{n.e.v.} = 28 \end{array}$$

existe un exceso de un par que se dispondrá en el átomo central.

Sexta regla.—Permite la selección de la estructura o estructuras más correctas. Al aplicar las reglas anteriores a una molécula determinada pueden existir un número más o menos grande de estructuras posibles, por lo que nos interesa determinar la/s más correcta/s.

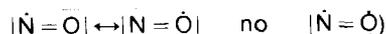
6a) Todos los esqueletos correspondientes a la misma fórmula deben tener la misma posición relativa de los núcleos. Por ejemplo:

$S_2O_3^-$:



no cumplirían este requisito, serían isómeros.

6b) Todas las estructuras deben tener el mismo número de electrones desapareados. Ejemplo NO :



6c) Con carácter general nos debemos ajustar a la regla del octeto, pero recordando siempre que los

elementos del tercer período o de períodos posteriores pueden tener octetos ampliados (4).

6d) Generalmente es preferible que sobre los distintos átomos aparezcan cargas formales cero. En este punto conviene introducir el enlace covalente coordinado, dativo o semipolar, cuya expresión se traduce en la aparición de las *cargas formales*. Estas cargas formales no significan que estén del todo presentes, sino que las exigencias del enlace conducen a una distribución no uniforme de la carga. Siempre que aparezcan cargas formales los átomos no se encuentran en su covalencia normal (5). Las indicaremos encerradas en paréntesis en la parte superior de los átomos: (+) o (-). La carga formal de un átomo en una estructura puede determinarse de acuerdo con la siguiente regla.

c.f. = n.e.v. (del átomo considerado) - n.e. sin compartir por dicho átomo en la estructura - $1/2$ n.e. compartidos por dicho átomo (6)

La suma de las cargas formales de los átomos de una molécula debe ser igual a la carga general de la molécula.

6e) Son preferibles las estructuras que localizan cargas formales negativas sobre los átomos más electronegativos. Es conveniente evitar una gran separación de cargas formales opuestas y una gran proximidad entre cargas formales del mismo signo (7)

6f) Si dos o más estructuras cumplen todos los requisitos anteriores son estructuras igualmente importantes y en este momento se puede introducir el concepto de resonancia (8).

Insistimos de nuevo en la limitación de estas reglas, destacaremos su no utilidad en las moléculas en las cuales el átomo central presenta más de cuatro pares de enlace (PCl_5 , SF_6 ...), en las moléculas con menos de cuatro pares de electrones o moléculas con deficiencia electrónica (BCl_3 , $BeCl_2$...) en las cuales el átomo central posee menos de cuatro electrones de valencia, así como en las estructuras cíclicas —de uso totalmente limitado para el alumno de B. U. P. y C. O. U.— Remitimos al lector interesado en el tema a los trabajos de Lever (9).

II. ALGUNAS APLICACIONES DE LAS REGLAS ANTERIORMENTE EXPUESTAS

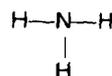
1. Consideremos la molécula de H_3N . Por aplicación de las reglas 1.ª y 2.ª:

$$\begin{array}{l} \text{n.e.v.} = 8 \\ \text{n.t.e.} = 1/2 (8 \cdot 1 + 2 \cdot 3 - 8) = 3 \\ \text{n.e.n.} = 8 \cdot 1 + 2 \cdot 3 - (4 - 1) 2 = 8 \\ \text{n.e.n.} - \text{n.e.v.} = 8 - 8 = 0 \end{array}$$

Como la deficiencia electrónica es cero no existen enlaces múltiples, es decir, todos son sencillos.

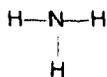
De acuerdo con 3a el átomo central es el nitrógeno.

El esqueleto de la molécula será:



Para que cumpla la regla del octeto ha de suministrarse un par no enlazante, solitario o sin compartir al nitrógeno.

La estructura definitiva será por tanto:



En este caso no es preciso calcular las cargas formales por estar todos los átomos en su covalencia normal. En el caso de calcularlas darán cero para todos los átomos.

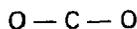
2. Molécula de CO₂.

$$\begin{aligned} \text{n.e.v.} &= 16 \\ \text{n.t.e.} &= 1/2 (8 \cdot 3 - 16) = 4 \\ \text{n.e.n.} &= 8 \cdot 3 - (3 - 1) 2 = 20 \\ \text{n.e.n.} - \text{n.e.v.} &= 20 - 16 = 4 \end{aligned}$$

Esta deficiencia electrónica puede quedar compensada por dos enlaces dobles o por un enlace triple —de acuerdo con la regla 1.ª el otro será sencillo.

De acuerdo con 3b el átomo central será el carbono.

El esqueleto de la molécula será:



Y las estructuras posibles serán de la siguientes forma:



Para seleccionar la estructura más correcta calculamos las cargas formales:

Estructura a.—Los dos átomos de oxígeno tendrán la misma carga formal, que en este caso será cero —covalencia normal.

$$\begin{aligned} \text{c.f. del O} &= 6 - 4 - 2 = 0 \\ \text{c.f. del C} &= 4 - 4 = 0 \end{aligned}$$

La estructura a) no presenta cargas formales, todos los átomos se encuentran en su covalencia normal.

Estructura b.

$$\begin{aligned} \text{c.f. del O}^1 &= 6 - 6 - 1 = -1 \\ \text{c.f. del C} &= 4 - 4 = 0 \\ \text{c.f. del O}^2 &= 6 - 2 - 3 = +1 \end{aligned}$$

Vemos que esta estructura presenta cargas formales y que la suma de ellas coincide con la carga de la molécula.

De acuerdo con 6d se prefiere la estructura a) por tener ausencia de cargas formales.

3. Molécula de HN₃.

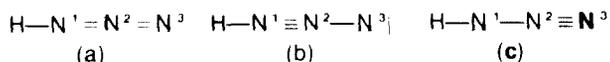
$$\begin{aligned} \text{n.e.v.} &= 16 \\ \text{n.t.e.} &= 1/2 (8 \cdot 3 + 2 \cdot 1 - 16) = 5 \\ \text{n.e.n.} &= 8 \cdot 3 + 2 \cdot 1 - (4 - 1) 2 = 20 \\ \text{n.e.n.} - \text{n.e.v.} &= 20 - 16 = 4 \end{aligned}$$

Esta deficiencia electrónica queda compensada por dos enlaces dobles o por un enlace triple, los otros serán sencillos.

Según 3b, dado que A es el hidrógeno, el esqueleto será de la forma:



y las estructuras posibles serán:



Para la selección de la estructura o estructuras más correctas calculamos las cargas formales.

Estructura a.—

$$\begin{aligned} \text{c.f. del H} &= 1 - 1 = 0 \\ \text{c.f. del N}^1 &= 5 - 2 - 3 = 0 \\ \text{c.f. del N}^2 &= 5 - 4 = +1 \\ \text{c.f. del N}^3 &= 5 - 4 - 2 = -1 \end{aligned}$$

Estructura b.—

$$\begin{aligned} \text{c.f. del H} &= 1 - 1 = 0 \\ \text{c.f. del N}^1 &= 5 - 4 = +1 \\ \text{c.f. del N}^2 &= 5 - 4 = +1 \\ \text{c.f. del N}^3 &= 5 - 6 - 1 = -2 \end{aligned}$$

Estructura c.—

$$\begin{aligned} \text{c.f. del H} &= 1 - 1 = 0 \\ \text{c.f. del N}^1 &= 5 - 4 - 2 = -1 \\ \text{c.f. del N}^2 &= 5 - 4 = +1 \\ \text{c.f. del N}^3 &= 5 - 2 - 3 = 0 \end{aligned}$$

El número de cargas formales de las estructuras a y c son iguales y menores que las de b. Aquí se puede introducir el concepto de resonancia con dos estructuras resonantes que contribuirán por igual y pudiendo desechar o no la estructura b al ser muchos menos contributiva (10).

Representaremos la molécula de HN₃ de acuerdo con la nomenclatura usual:



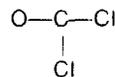
4. Molécula de CoCl₃.

$$\begin{aligned} \text{n.e.v.} &= 24 \\ \text{n.t.e.} &= 1/2 (8 \cdot 4 - 24) = 4 \\ \text{n.e.n.} &= 8 \cdot 4 - (4 - 1) 2 = 26 \\ \text{n.e.n.} - \text{n.e.v.} &= 26 - 24 = 2 \end{aligned}$$

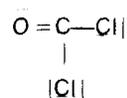
De acuerdo con el planteamiento anterior aparecerá un enlace doble y dos simples.

El carbono es el átomo central por poseer mayor covalencia normal que el oxígeno, según 3c.

El esqueleto de la molécula es:



Y la única estructura con ausencia de cargas formales:

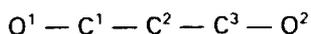


5. Molécula de C₃O₂.

$$\begin{aligned} \text{n.e.v.} &= 24 \\ \text{n.t.e.} &= 1/2 (8 \cdot 5 - 24) = 8 \\ \text{n.e.n.} &= 8 \cdot 5 - (5 - 1) 2 = 32 \\ \text{n.e.n.} - \text{n.e.v.} &= 32 - 24 = 8 \end{aligned}$$

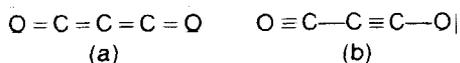
Esta deficiencia electrónica vendrá compensada por cuatro enlaces dobles o por un enlace triple y dos dobles o por dos enlaces triples; los restantes serán sencillos.

En este caso al ser una molécula de la forma A_xB_y buscamos el esqueleto más simétrico:



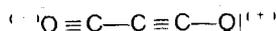
¿por qué no escribimos el esqueleto $C - O - C - O - C$ también simétrico?

Las estructuras posibles son:

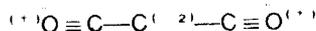


La estructura a) presenta ausencia de cargas como se puede calcular.

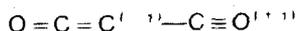
La estructura b) presenta cargas formales en los átomos de oxígeno:



La estructura c) es la que presenta mayor número de cargas formales:



La estructura d) presenta la siguiente disposición:



La estructura a) es la que en primera selección podemos tomar como más representativa al ser la más contributiva.

Hemos tratado de dar una guía para la distribución de los pares de electrones en términos de la teoría de Lewis. Esto nos servirá como base para profundizar posteriormente en el modelo de las repulsiones, ya mencionado, y en el método del enlace de valencia—recordemos que este método no es más que la actualización cuántica de la teoría de Lewis—.

El método, como también ya hemos dicho, presenta limitaciones, pero es sencillo y de poca dificultad para el alumno. Se han estudiado un número pequeño de moléculas, pero consideramos que como guía son bastante representativas.

BIBLIOGRAFIA

1. C. N. LEWIS: *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 762 (1916).
2. R. J. GILLESPIE: «Molecular Geometry», Van Nostrand Reinhold Co., London (1972); *J. Chem. Educ.*, 51, 367 (1974); *ibid*, 47, 18 (1970).
- 3 y 5. A. DOADRIO LOPEZ: «Química Inorgánica». Edic. L. A. F. F. (1975).
- 4 y 7. PURCELL Y KOTZ: «Química Inorgánica». Ed. Reverté, S. A. (1979).
6. DICKERSON-GRAY-HAIGHT: «Principios de Química», Ed. Reverté, S. A. (1978).
8. BRESCIA, MEHLMAN y otros: «Química». Ed. Interamericana (1977).
9. A. B. P. LEVER: *J. Chem. Educ.*, 49, 819 (1972).
10. BRESCIA, ARENTS y otros: «Fundamentals of Chemistry», Academic Press., Inc., New York. 2.ª edición (1971).
11. CARTMELL y FOWLES: «Valencia y estructura molecular», Ed. Reverté.
12. F. BERMEJO y M. PAZ: «Problemas de Química General y sus Fundamentos Teóricos». Ed. Dossat, S. A. (1979).
13. J. J. LAGOWSKI: «Química Inorgánica Moderna», Ed. Reverté (1975-76).
14. JACK BARRETT: «Estructura Atómica y Molecular», Editorial A. C. (1978).