2 Orbitales moleculares

- 2.1 Introducción
- 2.2 Formación de orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos
- 2.3 Moléculas diatómicas
- 2.4 El ion molecular H₃+. Diagramas de Walsh
- 2.5 Moléculas AX₂ lineales y angulares
- 2.6 Diagramas de otras moléculas AH_n
- 2.7 Comparativa entre modelos de enlace deslocalizado y localizado
- 2.8 Interpretación de un diagrama de orbitales moleculares

2.1 Introducción

La amplia popularidad de la *teoría de Lewis* y de su versión mecano-cuántica, la *teoría de enlace de valencia*, entre los químicos se debe a que permiten interpretar y predecir propiedades importantes de las moléculas de una forma muy simple. Ambos modelos asumen que en la unión entre dos átomos en una molécula interviene un par de electrones que se localiza entre ambos. El modelo de enlace de valencia interpreta dichos enlaces en términos del apareamiento de electrones alojados en sendos orbitales atómicos (o híbridos de estos) de cada átomo enlazado. Este tipo de enlaces *localizados* se denominan enlaces de dos centros y dos electrones (2c, 2e).

¿Por qué es necesaria la *teoría de orbitales moleculares* en este curso? Porque no todas las situaciones de enlace ni todas las propiedades moleculares se pueden justificar de forma adecuada mediante los modelos de *enlaces localizados*.

Propiedades de electrones individuales. Las propiedades de electrones individuales, como es el caso del potencial de ionización o el magnetismo, se interpretan más adecuadamente en términos de Orbitales Moleculares. Por ejemplo, la molécula de dioxígeno es paramagnética (tiene dos electrones desapareados) cómo es de esperar de su diagrama de OM, en el que dos electrones se encuentran desapareados en los orbitales π^* . Por otra parte, el metano tiene 4 pares de electrones que, en un modelo localizado, están formando los cuatro enlaces equivalentes que unen al carbono con cada uno de los hidrógenos. Sin embargo, se ha observado experimentalmente que sus electrones de valencia presentan dos potenciales de ionización distintos, tal como se puede interpretar fácilmente a partir de su diagrama de orbitales moleculares (ver ejercicios).

Enlaces deslocalizados. No todas las moléculas pueden describirse con enlaces localizados. Un ejemplo bien conocido es el del benceno en el que los 3 pares de electrones π se encuentran deslocalizados entre los 6 enlaces C–C. Un caso prototípico de deslocalización de enlaces σ es el de la molécula de diborano (figura 2.1), sin la cuál no se podría explicar la formación de este dímero. De forma idéntica, sólo la TOM da explicaciones simples de por qué son estables radicales como el NO, que no dimeriza para formar ON–NO a pesar de tener 1 electrón desapareado.

Orbitales antienlazantes. Una característica de la TOM es que introduce el concepto de orbital antienlazante. Un enlace se forma cuando un orbital enlazante está lleno y su antienlazante correspondiente está vacío. Si un electrón situado en un orbital enlazante es excitado a su antienlazante, el enlace se rompe. De esta manera, se explica cualitativamente que una radiación electromagnética de la energía adecuada (por ejemplo, ultravioleta) sea capaz de romper enlaces químicos.

Figura 2.1. (a) La formación de la molécula de diborano no puede justificarse mediante enlaces localizados ya qué cada monómero BH₃ sólo dispone de 6 electrones. Una descripción posible, pero forzada, es mediante las formas resonantes mostradas. (b) Las dos mitades del diborano se unen mediante enlaces *deslocalizados* en los que tres centros (B–H–B) se unen con dos electrones, pero la justificación de este tipo de enlaces es más adecuada mediante el modelo de orbitales moleculares.

Tabla 2.1. Propiedades para las que las descripciones localizada y deslocalizadas son adecuadas.					
Descripción localizada apropiada para	Descripción deslocalizada apropiada para				
Fuerzas de enlace	Espectro electrónico				
Constantes de fuerza	Fotoionización				
Longitudes de enlace	Energías de sujeción de los electrones				
Acidez de Brönsted	Magnetismo				
Descripción VSEPR de la geometría molecular	Descripción de Walsh de la geometría molecular				
	Potenciales normales				

2.2 Formación de orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos

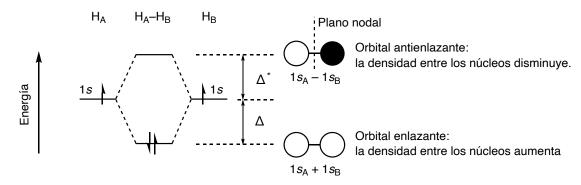
La TOM describe la situación electrónica de las moléculas en términos de *orbitales moleculares* cuyo papel en las mismas es similar al que cumplen los *orbitales atómicos* en los átomos. La característica fundamental de los orbitales moleculares es que se extienden entre todos los átomos de una molécula y los mantienen unidos. Al igual que un orbital atómico en un átomo, un orbital molecular es una función de onda que describe a uno de los electrones de la molécula. El cuadrado de la función de onda describe la distribución de probabilidad.

Los *orbitales moleculares* se suelen describir como combinaciones lineales de orbitales atómicos (CLOA, LCAO en inglés). Una ventaja de esta forma de descripción es que la visualización de los orbitales moleculares es así más intuitiva ya que los químicos se encuentran familiarizados con las formas de los orbitales atómicos. La base física que justifica el que se puedan describir los OM en función de una combinación de OA es que, cuando un electrón está cerca del núcleo de un átomo dado, su función de onda debe de parecerse a un orbital atómico de dicho átomo.

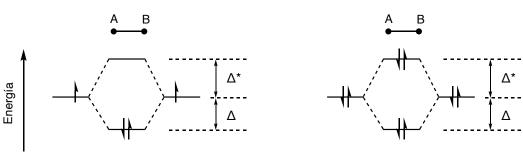
No es el objetivo de este curso desarrollar las bases matemáticas y físicas de la TOM, sino únicamente ayudar a utilizar los resultados de este modelo para predecir o comprender propiedades moleculares. Estos resultados se obtienen normalmente mediante programas de ordenador que resuelven las ecuaciones mecano-cuánticas apropiadas. Para una interpretación cualitativa, se suelen representar en diagramas de energía o diagramas de interacción, que representan visualmente las energías relativas de los orbitales, así como las combinaciones de los orbitales atómicos que generan los orbitales moleculares. Sin embargo, conocer algunas bases de cómo de combinan los OA para dar OM nos ayudará a interpretar los resultados de dicho cálculo.

Los siguientes puntos resumen los aspectos claves que permiten entender la formación de OM:

- 1. N orbitales atómicos forman N orbitales moleculares, que pueden ser enlazantes (si aportan enlace), antienlazantes (si quitan enlace) o no enlazantes (si no aportan ni quitan enlace). En el caso más sencillo, dos orbitales atómicos interaccionan para formar un orbital enlazante más un orbital antienlazante.
- 2. Un orbital enlazante es aquél que aumenta la densidad electrónica entre los átomos enlazados y, por tanto, su energía es menor que la de los OA de partida. Un orbital antienlazante tiene menos densidad electrónica entre los núcleos y mayor energía que los OA de partida. Se caracteriza por poseer un plano nodal entre los átomos unidos.



3. La interacción entre dos orbitales atómicos que contengan un total **dos electrones** estabiliza la molécula resultante y produce un enlace químico cuya energía es 2Δ . Si los dos orbitales contienen **cuatro electrones**, la molécula resultante es menos estable que los átomos por separado. La diferencia de energía $\Delta^* - \Delta$ representa la repulsión entre las cargas opuestas que se acercan (Δ^* es siempre mayor que Δ).



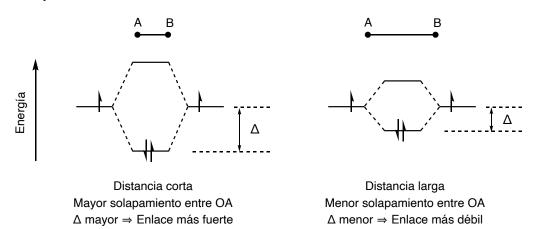
Interacción de 2 OA con **2e** (**estabilizante**): La molécula AB es más estable que los átomos A y B por separado (se estabiliza en 2Δ)

Energía de enlace = 2Δ

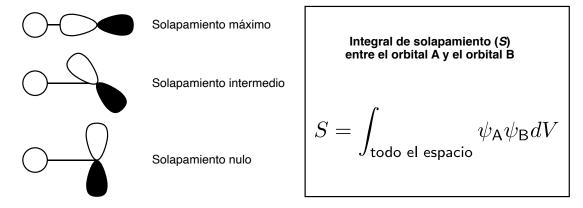
Interacción de 2 OA con **4e** (**desestabilizante**) La molécula AB es menos estable que los átomos A y B por separado

> (se desestabiliza en Δ^* – Δ) No se forma enlace químico

- **4.** La interacción entre dos orbitales atómicos es tanto mayor cuanto mayor es su solapamiento y menor su diferencia de energía.
- a) Solapamiento y distancia.

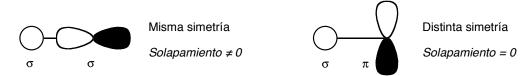


b) Solapamiento, orientación y simetría.

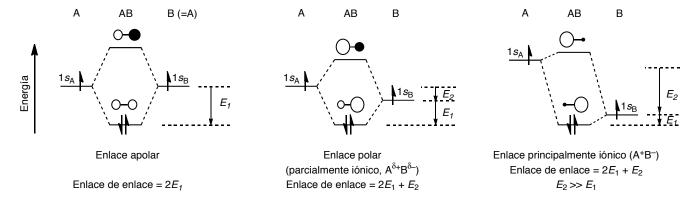


Los orbitales que tienen distinto comportamiento de simetría en el grupo puntual correspondiente no solapan entre sí.

Grupo de simetría lineal ($D_{\infty h}$ o $C_{\infty v}$)



5. Cuando se combinan orbitales atómicos de distinta energía, participa en mayor proporción en la formación de un orbital molecular dado aquél OA de energía más parecida.



- **6.** Los orbitales moleculares se llenan por orden de energía, respetando el principio de exclusión de Pauli y aplicando la regla de Hund.
- 7. Se define orden de enlace como la diferencia entre el número de orbitales enlazantes y antienlazantes llenos.

2.3 Moléculas diatómicas

Las figuras 2.2 y 2.3 muestran sendos diagramas cualitativos que pueden ser esperables en moléculas homodiatómicas A₂. La interacción entre los dos orbitales atómicos de tipo π de cada átomo (p_x y p_y) genera dos conjuntos de orbitales moleculares (π y π^*) que están degenerados (= tienen la misma energía) por razones de simetría. La interacción entre los orbitales de simetría σ es más compleja, ya que ambos orbitales σ de un átomo (ns y np_z) solapan con **ambos** orbitales σ (ns y np_z) del otro. El diagrama de la figura 2.2 representaría aproximadamente aquellas situaciones en las que la interacción entre orbitales de la misma energía (ns y ns, np_z y np_z) es muy superior a la interacción entre orbitales de distinta energía (ns y np_z). Si la interacción ns- np_z no es despreciable, pueden producirse cambios cualitativos en el diagrama, de forma que algunas moléculas presentan situaciones orbitalarias que se corresponden mejor

con el diagrama cualitativo representado en la figura 2.3. En este diagrama, los orbitales atómicos np_z participan significativamente en los OM σ_s y σ_s^* y los orbitales atómicos ns en los OM σ_z y σ_z^* . Esto afecta a la forma, energía y carácter enlazante-antienlazante de los OM de tipo σ_s .

Este tipo de mezclas de orbitales son relevantes en la medida en que afecten a las propiedades de la molécula. En la medida en que no determinen significativamente sus propiedades, serán obviadas en los diagramas cualitativos que aquí desarrollaremos.

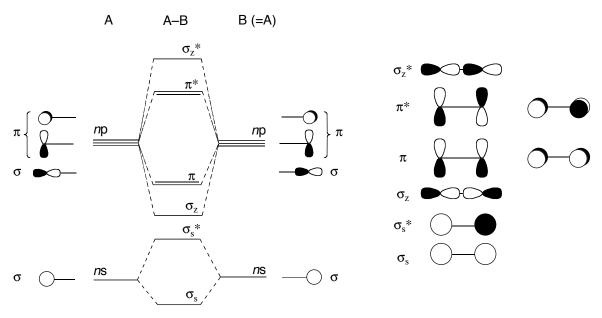


Figura 2.2. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas de los grupos principales en las que la interacción entre el orbital ns de un átomo con el np_z del otro es pequeña.

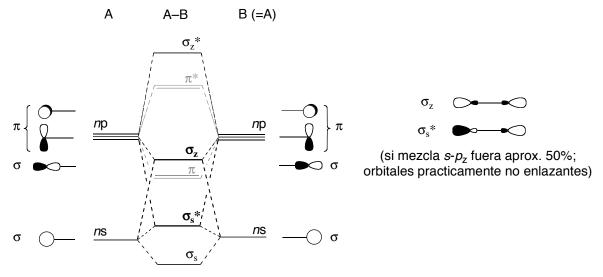


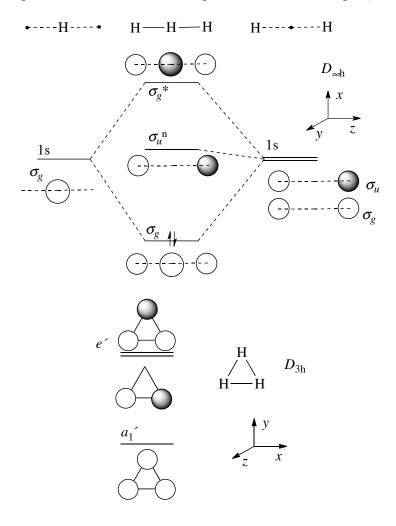
Figura 2.3. Diagrama de interacción cualitativo para moléculas homodiatómicas de los grupos principales en las que la interacción entre el orbital ns de un átomo con el np_z del otro es grande.

2.4 El ion molecular H₃⁺. Diagramas de Walsh

En las figuras 2.4 y 2.5 se representan los orbitales moleculares para el ion molecular H_3^+ en dos de sus posibles geometrías extremas (lineal y triangular). El grupo de simetría es $D_{\infty h}$ para la geometría lineal y D_{3h} para la geometría triangular. Para la geometría lineal, se muestra la construcción de sus orbitales moleculares paso a paso: primero se combinan los orbitales atómicos de los hidrógenos terminales, y posteriormente se considera la interacción de estas combinaciones con el átomo central. Obsérvese que los orbitales moleculares son *orbitales deslocalizados*. Así, por ejemplo, los dos electrones que forman el enlace que une a los tres átomos del catión H_3^+ están situados en el orbital molecular enlazante σ_g que

está repartido entre los tres átomos de hidrógeno. El enlace está constituido, por tanto, por tres centros y dos electrones (3c, 2e).

Existe una correspondencia entre los orbitales de la molécula lineal y los de la molécula triangular. Podemos imaginar que doblamos una molécula lineal hasta convertirla en triangular, y estudiar cómo varía la energía de los orbitales de la molécula lineal conforme se transforman en los de la molécula triangular. El diagrama de correlación resultante se llama *diagrama de Walsh* (figura 2.6). Este diagrama permite correlacionar el número de electrones y la geometría de la molécula. Para su aplicación cualitativa, conviene tener en cuenta que la energía total mínima de una molécula se corresponde con la energía mínima de su orbital ocupado de más alta energía (HOMO).



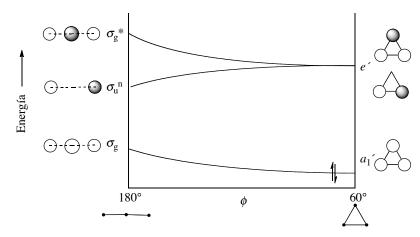


Figura 2.4. Diagrama de interacción de orbitales moleculares para el ion molecular H_3^+ en una disposición lineal.

Las etiquetas de los orbitales se han asignado de acuerdo a las tablas de caracteres. Obsérvese que sólo los orbitales de la misma simetría interaccionan entre sí.

El orbital molecular σ_g no tiene nodos entre los átomos y por tanto es enlazante. El orbital σ_g^* tiene un total de 2 nodos y es antienlazante. El orbital σ_u tiene 1 nodo entre átomos no vecinos y puede considerarse básicamente no enlazante.

Figura 2.5. Orbitales moleculares para el ion molecular H₃⁺ en una disposición triangular. Las etiquetas de los orbitales se han asignado de acuerdo a las tablas de caracteres.

El orbital molecular a_1 ' no tiene nodos entre los átomos y por tanto es enlazante. Los orbitales e' tienen, en un caso, 1 nodo y, en el otro, 2 nodos pero carácter enlazante entre dos átomos. Por simetría se puede demostrar que ambos orbitales están degenerados.

Figura 2.6. El diagrama de Walsh para la molécula de H₃ muestra cómo varían las energías de los orbitales moleculares conforme la molécula lineal se convierte en una molécula triangular.

Los orbitales moleculares σ_g y σ_g^* disminuyen su energía al transformarse en a_1 ' y e' respectivamente, ya que se acercan dos átomos de interacción enlazante. El orbital molecular σ_u aumenta su energía al transformarse en e', ya que se acercan dos átomos de interacción antienlazante.

Los datos obtenidos por espectroscopía para el catión H₃⁺ indican que adopta una estructura triangular tal como sugiere el diagrama para una especie de dos electrones.

Así, por ejemplo, se predice una geometría triangular para el ion molecular H_3^+ (dos electrones) pero una lineal para H_3^- (cuatro electrones).

2.5 Moléculas AX2 lineales y angulares

Moléculas AH_2 . Las figuras 2.7 y 2.8 recogen los diagramas de interacción de orbitales moleculares para dos moléculas del tipo H_2X : una lineal (Be H_2 , grupo de simetría $D_{\infty h}$) y otra angular (H_2O , grupo C_{2v}). La diferencia más notable entre ambos diagramas está en el orbital del átomo central etiquetado como p_x en la molécula lineal y p_z en la molécula angular. Este orbital es de distinta simetría que el orbital s en la molécula lineal (σ_g y π_u , respectivamente) pero de la misma simetría a_1 en la angular.

En la molécula lineal, el p_x es no enlazante al igual que lo es el orbital p_y . Ambos están degenerados también en la molécula y su etiqueta de simetría es π_u . Por otra parte, el orbital s del berilio interacciona con la combinación suma de los orbitales s del hidrógeno para formar un orbital enlazante y otro antienlazante (simetría σ_g), mientras que el orbital p_z lo hace con la combinación resta (simetría σ_u).

El diagrama de la molécula angular es algo más complejo. Esto es lo habitual cuando se produce un descenso de simetría ya que las combinaciones de orbitales se hacen más complejas. Ahora, los orbitales atómicos s y p_z son de idéntica simetría (a_1) y se combinan para interaccionar con la combinación suma de los orbitales de los hidrógenos generando un orbital molecular enlazante, otro antienlazante, y un tercer orbital molecular que es **principalmente** no enlazante ya que lo forman casi exclusivamente los orbitales atómicos s y p_z del oxígeno.

Ambas moléculas (agua e hidruro de berilio) se pueden describir alternativamente en términos de enlaces localizados. De hecho, la descripción de TOM y TEV presenta paralelismos y el resultado que se obtiene es análogo si consideramos el global de la molécula (Tablas 2.2 y 2.3). Esto es lo habitual en una gran mayoría de moléculas que se pueden describir adecuadamente mediante modelos de enlaces localizados.

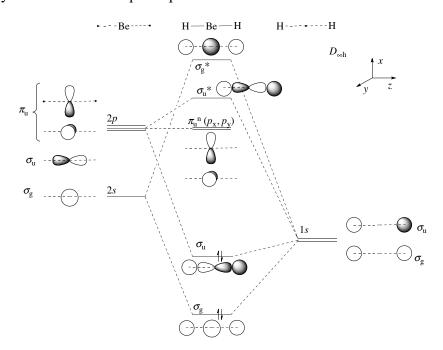


Figura 2.6. El diagrama de OM de la molécula lineal del dihidruro de berilio.

El orden de enlace de la molécula es 2.

Tabla 2.2. La molécula de dihidruro de berilio Descripción en teoría de enlace de valencia Descripción en teoría de orbitales moleculares Dos enlaces σ : [Be(2sp_z)-H^A(1s)], [Be(2sp_z)-H^B(1s)] Orden de enlace: 2 (simetría σ) Orb. enlazantes: $\sigma_g \left[\text{Be}(2s) + \text{H}^A(1s) + \text{H}^B(1s) \right]$ HΑ Be H^B $\sigma_{\rm u} \left[{\rm Be}(2p_z) + {\rm H}^{\rm A}(1s) - {\rm H}^{\rm B}(1s) \right]$ Dos orbitales de valencia vacíos en el Berilio: Dos orbitales no enlazantes vacíos: $Be(2p_x), Be(2p_y)$ $\pi_{\rm u} \equiv {\rm Be}(2p_{\scriptscriptstyle X}), \, {\rm Be}(2p_{\scriptscriptstyle V})$ La VSEPR predice la linealidad de la molécula El diagrama de Walsh de la figura 2.8 predice la linealidad de la molécula

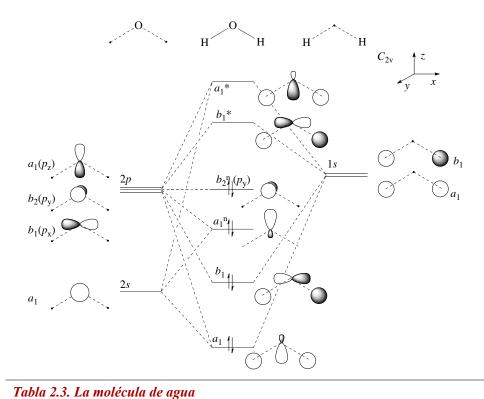


Figura 2.7. El diagrama de OM de la molécula angular de agua.

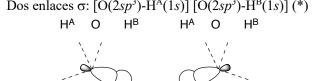
Descripción en teoría de enlace de valencia

Descripción en teoría de orbitales moleculares

Dos enlaces σ: $[O(2sp^3)-H^A(1s)][O(2sp^3)-H^B(1s)]$ (*)

Orden de enlace: 2 (simetría local σ) (*)

 H^B



Orden de enlace: 2 (simetria local σ) (*) Orb. enlazantes: $a_1 [O(2s, 2p_z) + H^A(1s) + H^B(1s)]$ $b_1 [O(2p_x) + H^A(1s) - H^B(1s)]$

Dos orbitales de valencia llenos en el oxígeno: $O(2sp^3)$

Dos orbitales no enlazantes llenos: $b_2^n [O(p_y)], a_1^n [O(2s, 2p_z)]$

La VSEPR predice la angularidad de la molécula

 H^B

0

El diagrama de Walsh de la figura 2.8 predice la angularidad de la molécula. Propiedades como los valores de energías de ionización de la molécula se interpretan más sencillamente a partir del modelo de OM.

*Diagrama de Walsh para moléculas AH*₂. La figura muestra el diagrama de Walsh que correlaciona los orbitales moleculares en las disposiciones angulares y lineales de una molécula AH₂. La capacidad de predicción de este modelo se ejemplifica en la Tabla 2.4.

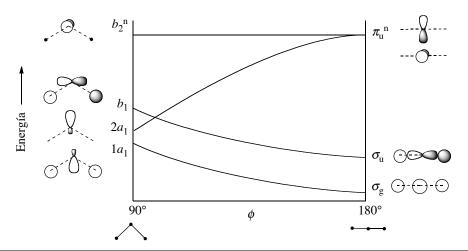


Figura 2.8. Diagrama de Walsh pata moléculas AH₂.

Tabla 2.4. Geometría de distintas moléculas AH ₂ y su relación con el número de electrones de valencia.								
molécula	BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	H_2O			
nº electrones	4	5	6	7	8			
geometría esperada	lineal	angular	angular	angular	angular			
ángulo observado	180°	131°	136°	103°	105°			

Las moléculas de tipo AX_2 , donde $X \neq H$, tienen diagramas más complejos ya que contienen 12 orbitales moleculares (4 por cada átomo) frente a los 6 OM de las moléculas AH_2 . Si los enlaces A-X son sencillos, los 6 orbitales suplementarios son no enlazantes (3 sobre cada átomo X) y las moléculas tienen diagramas cuyas características principales son similares a las mostradas en las figuras 2.6-2.7, excepto por la presencia de los 6 orbitales no enlazantes suplementarios. Por ello, hemos escogido el dióxido de carbono, con dobles enlaces C=O, como ejemplo de molécula de tipo AX_2 .

La molécula de CO_2 . El diagrama de orbitales moleculares para la molécula lineal de CO_2 se muestra en la figura. 2.9. Aunque contiene un número importante de orbitales, la simetría de la molécula hace que la deducción del diagrama cualitativo no sea compleja, aunque sí laboriosa. Las interacciones s de los orbitales del carbono s y pz se producen principalmente con los orbitales pz, y no los s, de los oxígenos, debido a que su energía es más próxima.

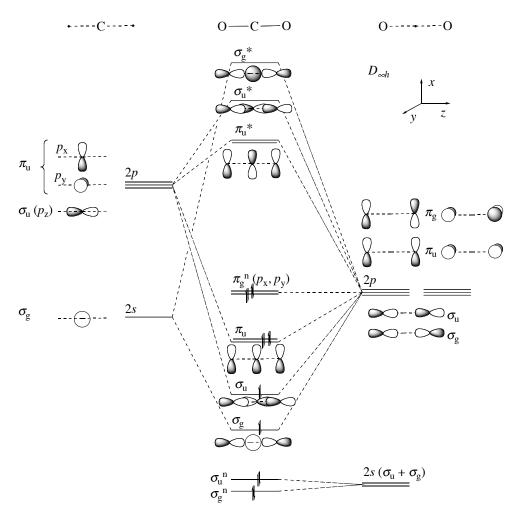


Figura 2.9. El diagrama de OM de la molécula lineal de CO₂.

Los orbitales frontera y la reactividad de la molécula. Las propiedades químicas más importantes de las moléculas vienen determinadas por sus orbitales frontera, particularmente por el HOMO y el LUMO. Estas siglas corresponden, en inglés, a 'orbital ocupado de más alta energía' y 'orbital vacío de más baja energía', respectivamente. Ya hemos visto con anterioridad cómo el orbital HOMO determina la forma molecular. La reactividad también viene marcada por los orbitales fronteras. Así, el orbital HOMO es el dador del par electrónico cuando una molécula actúa como base, mientras que el orbital LUMO es el aceptor del par electrónico cuando lo hace como ácido de Lewis. Por tanto, la distribución y energía del orbital HOMO y LUMO determinarán la capacidad ácida o básica de una molécula así como el centro que actúa como dador o aceptor del par electrónico.

2.6 Diagramas de otras moléculas AH_n

*Moléculas XH*₃. Las figuras 2.10 y 2.11 recogen los diagramas de interacción de orbitales moleculares para moléculas del tipo XH₃ con una geometría plana (AlH₃, grupo de simetría D_{3h}) o piramidal (NH₃, grupo C_{3v}). Ambos diagramas se diferencian en que los orbitales s y p_z del átomo central son de distinto tipo de simetría (a_1 ' y a_2 ", respectivamente) en la molécula plana, pero del mismo tipo (a_1) en la piramidal. La consecuencia es que en la molécula plana, el orbital p_z es no enlazante puro, mientras que en la molécula angular, los orbitales s y p_z del átomo central se combinan, junto con el a_1 de los hidrógenos, generando un orbital enlazante, otro básicamente no enlazante y otro antienlazante.

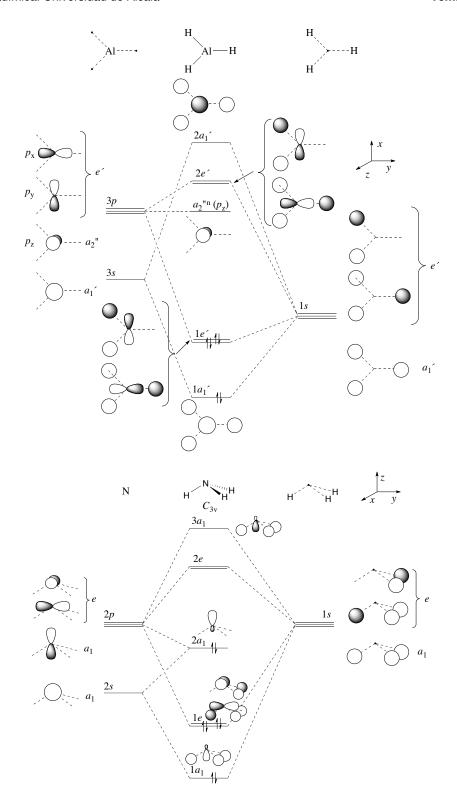


Figura 2.10. El diagrama de OM de la molécula plana de AlH₃.

Figura 2.11. El diagrama de OM de la molécula angular de NH₃.

La molécula de metano. El diagrama de la molécula de metano representado en la figura 2.12 constituye un ejemplo de molécula tetraédrica. La elevada simetría de la molécula explica que el diagrama sea relativamente simple. La existencia de dos niveles electrónicos de energía $(a_1 \ y \ t_2)$ está de acuerdo con los datos experimentales disponibles.

Figura 2.12. El diagrama de OM de la molécula tetraédrica de metano.

2.7 Comparativa entre modelos localizados y deslocalizados de enlace

Localización de orbitales moleculares. Los orbitales moleculares son deslocalizados, es decir, los electrones que los ocupan unen a todos los átomos de la molécula y no a un par determinado de átomos vecinos. El concepto de que un enlace A—B entre dos átomos (por ejemplo, el enlace C–H en un hidrocarburo) puede ser independiente del resto de enlaces de la molécula, y de que sus características pueden ser transferibles de una molécula a otra, parece haber desaparecido en las teoría de orbitales moleculares. Sin embargo, la descripción por orbitales moleculares es matemáticamente casi equivalente, considerando la distribución electrónica global, a la descripción localizada. Los orbitales moleculares y los orbitales localizados de la teoría de enlace de valencia no son más que formas aproximadas y diferentes de partir la distribución global de densidad electrónica. Considérese el caso de la molécula de H_2O . La figura 2.12 muestra que la suma y la resta de los orbitales moleculares enlazantes a_1 y b_1 genera los orbitales localizados de valencia.

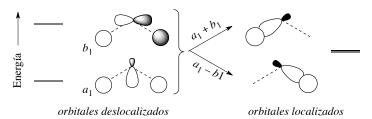


Figura 2.12. Los orbitales moleculares enlazantes a_1 y b_1 del agua, de distinta energía, pueden transformarse en los orbitales localizados del enlace de valencia por simple suma y resta. Los orbitales localizados están degenerados en energía. La distribución total de densidad electrónica representada por los orbitales deslocalizados es la misma que la representada por los orbitales localizados.

La descripción global de la molécula mediante orbitales localizados y deslocalizados es equivalente, por lo que no se puede decir que un modelo sea mejor que el otro. Sin embargo, un modelo puede describir más adecuadamente aspectos parciales de una molécula. La descripción *deslocalizada* es más adecuada para aquellas propiedades de las moléculas relacionadas con electrones individuales (ver tabla 2.1), mientras que la descripción *localizada* lo es para propiedades relacionadas con fragmentos (enlaces) de las moléculas.

Deficiencia electrónica. Los orbitales moleculares explican con menor dificultad la existencia de compuestos deficientes electrónicamente, como el diborano (figuras 2.1 y 2.13).

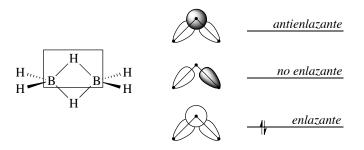


Figura 2.13. Orbitales implicados en la formación de uno de los enlaces de 3 centros, 2 electrones (3c, 2e) del diborano. En el enlace de cada hidrógeno central a los dos boros participan un total de tres orbitales (uno de cada átomo) que se combinan para dar lugar a un orbital molecular enlazante, otro no enlazante y otro antienlazante. Dos electrones ocupan el orbital enlazante y unen a los tres átomos.

Hipervalencia. El modelo clásico de enlace para una molécula como el hexafluoruro de azufre implica la formación de 6 enlaces localizados, uno para cada átomo flúor, para lo que el azufre necesita utilizar 6 orbitales: uno s, tres p y dos d. Las moléculas formadas por elementos de los grupos principales que supuestamente superan el octeto, como es ésta, se dice que son hipervalentes.

La posibilidad de que los orbitales d participen en la formación de enlaces en elementos de los grupos principales está en discusión (por supuesto, no en el caso de los metales de transición). La cuestión importante es que la teoría de orbitales moleculares puede justificar la estabilidad de moléculas hipervalentes como el SF₆ aun sin utilizar orbitales d en la formación de enlaces. El diagrama de la figura 2.14 se ha construido sin incluir los orbitales 3d del azufre. Los orbitales antienlazantes están vacíos, lo que justifica la estabilidad de la molécula, aunque el orden formal de enlace es lógicamente de cuatro. No podía ser de otro modo ya que el átomo de azufre en este modelo sólo dispone de cuatro orbitales. Esto no significa que los orbitales d no puedan participar en el enlace, sino que no son *imprescindibles* para unir los seis átomos de F al átomo central de S. En otras palabras, la cuestión de cuando puede ocurrir la hipervalencia depende de otros factores diferentes a la disponibilidad de orbitales d.

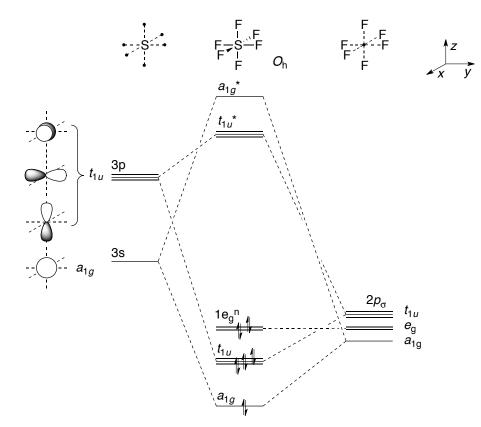


Figura 2.14. Diagrama de OM del hexafluoruro de azufre omitiendo los orbitales 3d del azufre. Por claridad, se muestran únicamente los 6 orbitales p del los flúor que participan en la formación de los enlaces σ .

2.8 Interpretación de un diagrama de orbitales moleculares

Estos son los aspectos fundamentales que se espera que el alumno de esta asignatura sepa interpretar de un diagrama de OM:

- Los aspectos básicos de su construcción: orbitales atómicos o combinaciones de los mismos que se han considerado en el diagrama, interacciones que existen entre ellos, etc.
- Características de los orbitales moleculares: caracter enlazante/antienlazante/no enlazante, forma de los mismos, átomos sobre los que están más localizados, simetría global y local (σ o π) con respecto a la dirección de enlace. Debe hacerse especialmente incidencia en el orbital HOMO y LUMO.
- Comparar los resultados obtenidos con los de los diagramas de Lewis/Teoría de enlace de valencia: número de enlaces σ y π y de pares solitarios, orbitales que participan en la formación de los mismos, polaridad de los enlaces.
- Aspectos básicos de reactividad, fundamentada en las características del HOMO y LUMO.

Bibliografía

Shriver (2ª edicion), págs 62 a 74 (moléculas diatómicas), 76 a 90 (moléculas poliatómicas); Housecroft (2ª edición), págs 29 a 36 y 41 a 43 (moléculas diatómicas), 107 a 127 (moléculas poliatómicas).

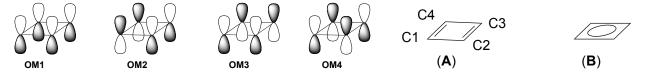
Seminarios

- 2.1 Usando los diagramas de OM de moléculas diatómicas, contesta a las siguientes preguntas:
 - a) Discute la existencia o no de las siguientes moléculas, clasificándolas por orden de estabilidad: H_2^+ , H_2^- , H_2^{2-} y H_2 .
 - b) ¿Cuál sería el orden de estabilidad del enlace y el número de electrones desapareados de las moléculas de dioxígeno, catión dioxígeno, anión superóxido y anión peróxido?
- 2.2 La tabla siguiente da los resultados de un cálculo de química cuántica para la molécula de H₂O por el método de Hückel extendido (un método semiempírico que parte de numerosas aproximaciones). Se han tomado las distancias y ángulo de enlace medidas experimentalmente en el agua en fase gas (0,95718 Å y 104,474°, respectivamente). Se reflejan los coeficientes de participación (en porcentaje) de los orbitales atómicos de los oxígenos y de los hidrógenos en cada orbital molecular (ψ₁ es el de menor energía y ψ₆ el de mayor). Utiliza los datos para construir el diagrama de OM del agua y representar gráficamente la forma de dichos OM, comparando el resultado con el diagrama deducido cualitativamente en la Figura 2.7. ¿Cuál es la energía de enlace O-H en el agua que se deduce de este cálculo? Compáralo con los valores experimentales (493 y 424 kJ/mol para la disociación del primer y segundo enlace, respectivamente).

Orbital atómico	Porcentaje de carácter de los OM, con el signo de la combinación lineal en							
O - 1 ^z v	paréntesis							
HA HB	1	2	3	4	5	6		
O $2s (E = -32,3 \text{ eV})$	75 (+)	0	13 (+)	0	0	29 (–)		
$O 2p_x (E = -14.8 \text{ eV})$	0	0	0	100 (+)	0	0		
$O 2p_y$	0	52 (+)	0	0	35 (-)	0		
$O 2p_z$	2	0	67 (+)	0	0	18 (+)		
$H^A 1s (E = -13,6 \text{ eV})$	11 (+)	24 (-)	10 (-)	0	33 (–)	27 (+)		
H^{B} 1s	11 (+)	24 (+)	10 (-)	0	33 (+)	27 (+)		
Energía del OM (eV)	-33,2	-17,1	-15,5	-14,8	-0,3	+9,4		

- 2.3 M es un metal de transición cuyos orbitales de valencia son, por orden de energía (*n*–1)*d*, *ns* y *np*. Considera el compuesto octaédrico MH₆:
 - a) Dibuja el esquema de orbitales moleculares y calcula el orden de enlace del complejo.
 - b) Compara el diagrama obtenido con el mostrado para SF₆ en la Figura 2.14.

- 2.4 a) ¿Cuántas combinaciones lineales son posibles para cuatro orbitales 1s situados en una línea? Dibuja las combinaciones de los orbitales 1s para una molécula hipotética H₄ lineal (truco: fragmenta la molécula en dos unidades H•••H, respetando la simetría presente en la molécula H₄ lineal, y traza el diagrama de interacción entre los dos fragmentos). Considerando el número de interacciones enlazantes y antienlazantes, ordena estos orbitales por orden ascendente de energía.
 - b) Construye un diagrama de Walsh que correlacione los orbitales de una molécula H_4 plano—cuadrada (D_{4h}) con los de una molécula H_4 lineal $(D_{\infty h})$.
- 2.5 Discute el carácter ácido-base del amoníaco de acuerdo con la información suministrada por el diagrama de orbitales moleculares de la Figura 2.11.
- 2.6 Señala las diferencias y analogías entre la teoría de enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares para las moléculas de a) H₂O, b) NH₃ y c) CH₄.
- 2.7 La figura representa los cuatro orbitales moleculares de tipo π de la molécula de ciclobutadieno (C₄H₄), obtenidos por combinación de los orbitales atómicos p_z de los átomos de carbono. Ordene **razonadamente** por energía los cuatro orbitales moleculares **OM1-OM4** en cada una de las siguientes situaciones:
 - (a) Si la estructura molecular corresponde a la estructura de Lewis A en la que los enlaces dobles están localizados y las distancias C1-C4 y C2-C3 son, por ello, más cortas que las distancias C1-C2 y C3-C4.
 - (b) Si todas las distancias carbono-carbono fueran idénticas debido a la distribución resonante **B** de los dos enlaces π entre los cuatro enlaces carbono-carbono.



Teniendo en cuenta que el número de electrones en orbitales π del ciclobutadieno es de cuatro, señale **razonadamente** y en base a los diagramas de energía determinados en el aparado anterior qué estructura espera que sea más estable para el ciclobutadieno, **A** o **B**.

Soluciones a los ejercicios

- 2.1 (a) El anión H_2^{2-} no es estable (orden de enlace = 0; la interacción entre dos hidruros H^- es repulsiva). Orden de estabilidad: H_2 (OE = 1) > H_2^+ (OE = 0.5) > H_2^- (OE = 0.5). (b) Orden de estabilidad: O_2^+ (OE = 2,5) > O_2 (OE = 2) > O_2^- (OE = 1,5) > O_2^{2-} (OE = 1). Electrones desapareados: O_2^+ (1) > O_2 (2) > O_2^- (1) > O_2^{2-} (0).
- 2.2 El diagrama calculado coincide en sus aspectos fundamentales con el mostrado en la Figura 2.7. La energía de enlace en la molécula del agua se calcula restando las energías orbitalarias de los electrones en la molécula de la energía orbitalaria de los electrones en los átomos. Suma de las energías orbitalarias de los electrones en la molécula de agua: $-2 \times 33, 2 2 \times 17, 1 2 \times 15, 5 2 \times 14, 8 = -161, 2$ eV/molécula; Suma de las energías orbitalarias de los electrones en 2 átomos de hidrógeno + 1 átomo oxígeno: $2 \times (-1 \times 13, 6) + 1 \times (-2 \times 32, 3 4 \times 14, 8) = -151$ eV/molécula. Energía de enlace: -161, 2 (-151) = -10, 2 eV/molécula. Teniendo en cuenta que 1 eV/molécula equivale a 96,5 kJ/mol, la energía de enlace es de 982 kJ/mol, resultado en una energía de enlace media por enlace O–H igual a 982/2 = 491 kJ/mol. La diferencia significativa con el valor experimental medio de (493 + 424)/2 = 458,5 se debe a las aproximaciones del método de cálculo empleado.
- 2.3 El diagrama que se obtiene muestra similitudes con mostrado en la Figura 2.14 para SF₆, salvo por el hecho de que la combinación e_g de los orbitales 1s del hidrógeno (orbitales p_σ , en el caso del flúor) interaccionan con la combinación e_g de los orbitales (n-1)d del metal (orbitales d_{z2} y d_{x2-y2}). Además, los orbitales t_{2g} del metal (d_{xy} , d_{xx} , d_{yz}) son no enlazantes. El orden de enlace en MH₆ es de 6 en contraste con el orden de enlace 4 para SF₆ (máximo posible cuando sólo los orbitales de valencia s y p participan en la formación de enlaces).
- 2.4 (a) Los orbitales para la molécula H₄ lineal (grupo $D_{\infty h}$) son, por orden creciente de energía: $1\sigma_g (1s+1s+1s+1s) < 1\sigma_u (1s+1s-1s-1s) < 2\sigma_g (1s-1s-1s+1s) < 2\sigma_u (1s-1s+1s-1s)$. El orden de energía viene dado por el número creciente de planos nodales entre los átomos (0, 1, 2 y 3, respectivamente). (b) Las combinaciones en la geometría plano-cuadrada son análogas a las de la molécula lineal. Al pasar de una disposición lineal a una plano-cuadrada, la energía de los orbitales disminuye si la interacción entre los orbitales 1s de los átomos terminales, que son los que se aproximan, es enlazante o antienlazante. Así la

energía disminuye para los orbitales $1\sigma_g$ y $2\sigma_g$, mientras que aumenta para $1\sigma_u$ y $2\sigma_y$. Los orbitales en la geometría planocuadrada (grupo D_{4h}) tienen simetrías $a_{1g}(1s+1s+1s+1s) < e_u(1s+1s-1s-1s)$ y 1s-1s-1s+1s están degenerados en esta simetría) $< b_{1g}(1s-1s+1s-1s)$ (se listan en orden de energía).

2.5 Una base de Lewis es una especie con pares electrónicos disponibles para ser cedidos a un ácido de Lewis, el cuál debe de disponer de un orbital vacío aceptor.

Para que una especie se comporte como una buena base de Lewis, el orbital con el par electrónico dador debe tener una energía lo suficientemente alta para que sea favorable su cesión. Además, tiene que solapar bien con el orbital aceptor del ácido. El orbital lleno de más alta energía en el amoniaco (HOMO) en el amoníaco es el orbital $2a_1$ que tiene una energía relativamente alta para un orbital lleno ya que es no enlazante. Además, este orbital está localizado únicamente en el N y la mezcla s-p hace que esté más localizado en el hemiespacio por el que se puede aproximar un ácido, con lo cual el solapamiento entre orbitales es muy eficiente. Por todo ello, el amoníaco es una buena base de Lewis.

Para que una especie se comporte como un buen ácido de Lewis, el orbital con el par electrónico aceptor debe tener una energía lo suficientemente baja para que sea favorable la aceptación de densidad electrónica. Además, tiene que solapar bien con el orbital dador de la base. El LUMO del amoníaco es un orbital enlazante N-H (2e) que no cumple ninguna de las dos condiciones. Por ello, el amoníaco es un mal ácido de Lewis (aunque se puede actuar como un ácido de Brönsted por cesión de un H⁺ a una base).

- 2.6 Ver en el apartado 2.6 la comparativa de ambos modelos en el caso del agua.
- 2.7 (a) OM1 < OM2 < OM3 < OM4. (b) OM1 < OM2 = OM3 < OM4. Con cuatro electrones, se espera que la estructura no resonante A sea la más estable.