

ENLACE QUÍMICO

- Teoría de orbitales moleculares y orden de enlace
- Propiedades moleculares y configuraciones electrónicas

Formación de Enlaces a partir de Orbitales Atómicos

Especies químicas de interés formadas por átomos:

Moléculas: partícula neutra más pequeña de una sustancia dada que posee sus propiedades químicas y puede existir independientemente

Iones: Especies cargada electricamente.

Cationes: carga positiva, *Aniones*: carga negativa

Cationes y aniones coexisten de forma tal que el conjunto se mantenga electricamente neutro

Radicales libres: especie con electrones desapareados que en general tienen tiempos de vida pequeños

Existen diferentes tipos de enlace químico y la frontera de separación entre ellos es difusa.

Los enlaces reales suelen ser intermedios entre los modelos extremos que se emplean para representarlos (iónico y covalente)

Aspectos esenciales de cualquier teoría sobre enlace químico:

1. Tiene que explicar por qué se forman las especies poliatómicas.
2. Tiene que explicar por qué los átomos forman compuestos en proporciones definidas.
3. Tiene que explicar la geometría de los compuestos que se forman.
4. Tiene que explicar las propiedades de los compuestos que se forman.

La molécula de O_2 es paramagnética

Las teorías presentadas hasta ahora no explican este comportamiento

Especies Poliatómicas: Conjunto de átomos, ordenados de modo particular y unidos mediante **enlaces químicos**.

En general podemos decir que 2 ó + átomos se unirán en determinada proporción para formar una especie poliatómica con una geometría dada siempre y cuando la energía de la agrupación formada sea menor que la suma de las energías de los átomos por separado.

Los enlaces se forman porque a pesar de disminuir la entropía (en comparación con los átomos libres) la energía potencial disminuye en mayor medida.

La energía potencial disminuye porque la suma de las energías asociadas con las nuevas repulsiones núcleo-núcleo y electrón-electrón es menor que la suma de las energías asociadas a las atracciones núcleo-electrón que surgen en la molécula.

Ejemplo: diatómica

<u>Atomo A</u> Atracciones e(A)-N(A) Repulsiones e(A)-e(A)	<u>Molécula AB</u>	
<u>Atomo B</u> Atracciones e(B)-N(B) Repulsiones e(B)-e(B)	Atracciones e(A)-N(A) Repulsiones e(A)-e(A) Atracciones e(B)-N(B) Repulsiones e(B)-e(B)	Atracciones e(A)-N(B) Atracciones e(B)-N(A) Repulsiones N(A)-N(B) Repulsiones e(A)-e(B)

Teoría de Orbitales Moleculares:

Describe a los electrones en una molécula utilizando funciones de onda llamadas orbitales moleculares (OM).

Los OM se forman por combinación lineal entre orbitales atómicos (OA)

Estas combinaciones lineales representan el traslape entre OA cuando los átomos están en una molécula.

El número de OM formados es igual al número de OA combinados para formarlos.

Para moléculas diatómicas por cada par de OA, se forman 2 OM: uno de enlace y otro de antienlace.

El OM de enlace tiene menor energía que el OM de antienlace correspondiente.

Los OM pueden representarse en diagramas de niveles de energía, conocidos como diagramas de orbitales moleculares.

En estos diagramas los OA se ubican en los extremos y los OM en el centro.

Los OM cumplen, al igual que los OA, con el principio de exclusión de Pauli y con la regla de máxima multiplicidad de Hund.

Orbital Molecular: *Representa la deslocalización de los electrones en el entorno molecular.*

Función de onda unielectrónica, multicentrada, que en general no está localizada sobre un átomo en particular, sino en una región molecular

Cuando dos átomos se acercan sus orbitales no sólo se traslapan sino que sus densidades electrónicas se redistribuyen en el nuevo entorno poliatómico dando lugar a nuevos orbitales que involucran más de un átomo.

Existen orbitales moleculares con energía menor que la de los OA que le dieron origen (enlazantes, ψ_+) que representan incremento de la densidad electrónica en regiones internucleares y son los responsables de la formación de enlaces químicos.

Existen orbitales moleculares con energía mayor que la de los OA que le dieron origen (antienlazantes, ψ_-) que representan disminución de la densidad electrónica en regiones internucleares, cada e- en un OM de este tipo es un factor en contra de la formación de enlaces químicos

Existen orbitales moleculares en los que los OA mantienen aproximadamente su individualidad y no contribuyen a la formación de enlaces químicos ni a favor ni en contra.

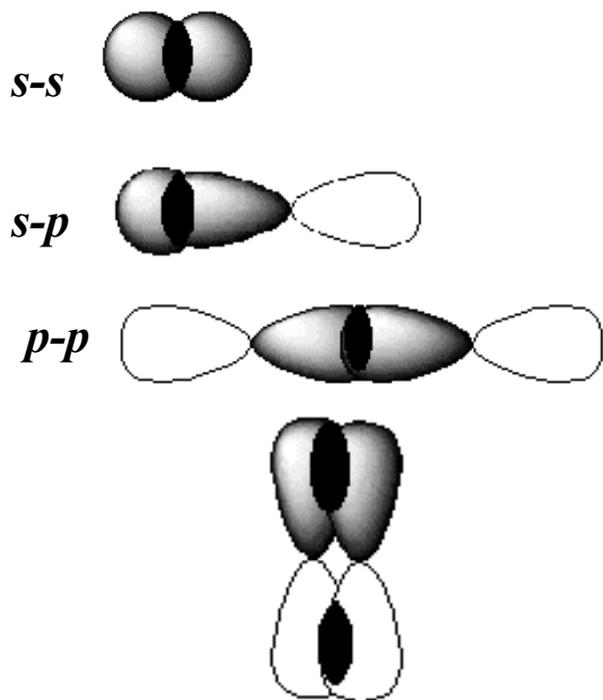
La eficacia con la que se combinan los OA es proporcional a su grado de traslape (a mayor traslape menor energía para el OM enlazante y mayor para el antienlazante correspondiente).

Los OA que se combinan mejor para dar lugar a un OM tienen energías del mismo orden.

Formación de Enlaces a partir de Orbitales Atómicos

Los electrones en los átomos se encuentran descritos por **orbitales atómicos**
¿Qué papel juegan estos orbitales en la formación del enlace?

Los enlaces resultan del traslape (empalmamiento o solapamiento) entre orbitales atómicos.



La magnitud del traslape viene dada por:

$$S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau$$

$S_{AB} > 0$ si ψ_A y ψ_B son de igual signo

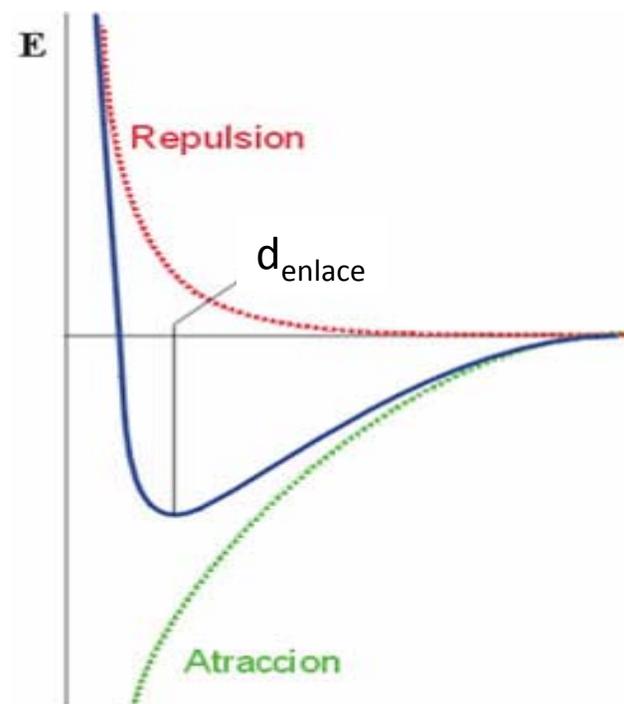
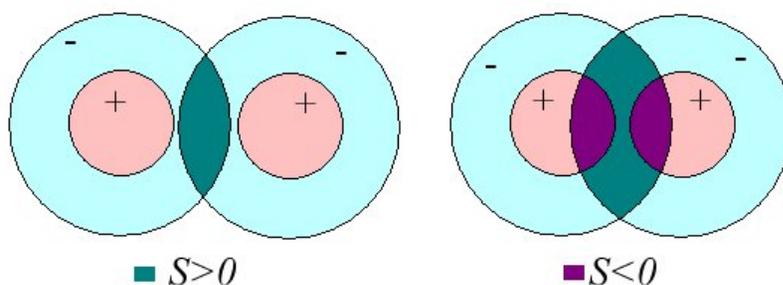
$S_{AB} < 0$ si ψ_A y ψ_B son de signos opuestos

Sólo valores positivos de S_{AB} corresponden a la formación de enlace y su valor es una medida de la fortaleza del enlace.

Formación de Enlaces a partir de Orbitales Atómicos

Aunque S aumenta al disminuir la distancia AB también lo hacen las interacciones repulsivas \therefore las longitudes de enlaces se corresponden al promedio en el cual el traslape es máximo y las repulsiones mínimas

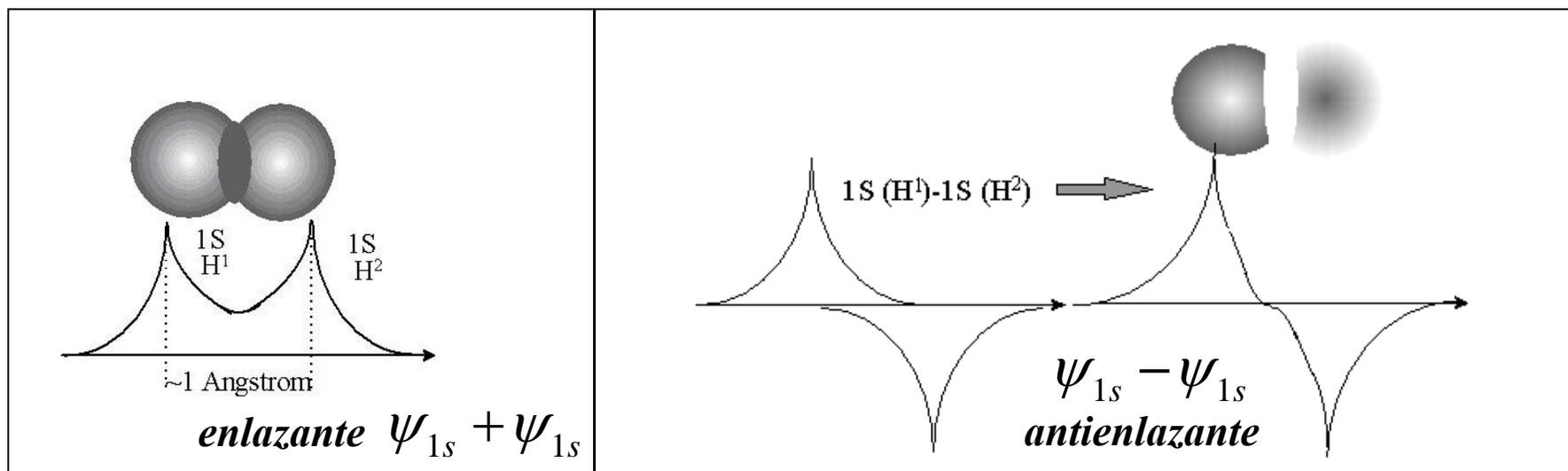
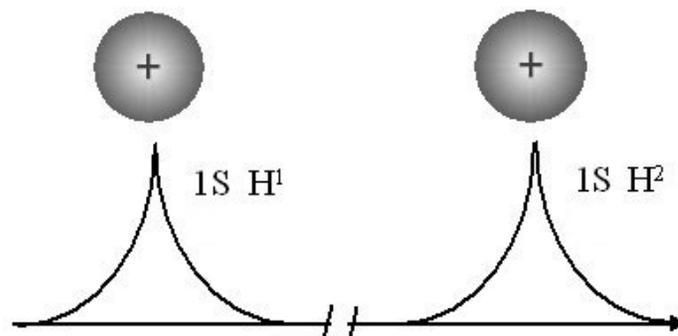
La distancia interatómica que más favorece un enlace entre orbitales 2s es mayor que la correspondiente a un enlace entre orbitales 1s, de modo que el traslape ocurra entre fases del mismo signo



Formación de Enlaces a partir de Orbitales Atómicos

Las funciones de onda que describen a los orbitales atómicos pueden combinarse:
aditivamente o *en fase* (si son del mismo signo)
destruictivamente o *fuera de fase* (si son de signos opuestos).

Combinación s-s



Aspectos básicos de la TOM:

- Los OM se forman por combinación lineal entre orbitales atómicos (OM-CLOA) y el número total de OM = número de OA que se combinaron para producirlos.
- Cada electrón en una molécula está descrito por un orbital molecular (*función de onda unielectrónica, multicentrada*).
- A cada orbital molecular le corresponde un valor de energía.
- Por cada OM enlazante ($< E$) hay un OM antienlazante ($> E$).
- Los electrones se distribuyen en los OM empezando por los de menor energía (Principio de Building Up).
- El máximo número de e- permitido en un OM = 2 (Principio de exclusion de Pauli).
- Los electrones se distribuyen en los OM atendiendo a la regla de máxima multiplicidad de Hund.

El orden de enlace (OE) es proporcional a la fortaleza del enlace y se puede estimar como:

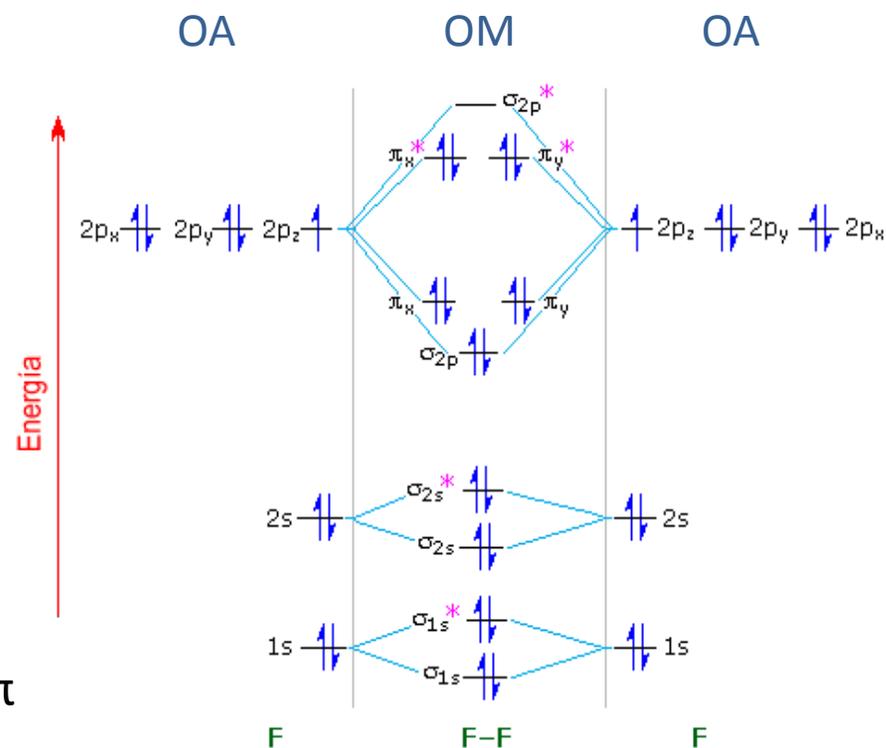
$$OE \approx \frac{1}{2} \left(\text{Num. } e^- \text{ en } OM^{\text{enlazantes}} - \text{Num. } e^- \text{ en } OM^{\text{antienlazantes}} \right)$$

Los diagramas de orbitales moleculares constituyen una representación gráfica de esta teoría.

Si ignoramos la interacción entre orbitales s y p se pueden establecer algunas reglas generales para construir el diagrama de niveles de energía para moléculas diatómicas homonucleares:

- Los orbitales atómicos $2s$ tienen menor energía que los $2p$, \therefore los OM resultantes de OA $2s$ tienen menor energía que los resultantes de OA $2p$.
- El traslape frontal entre orbitales p es mayor que el traslape lateral, lo que causa que los OM σ_{pp} tengan menor energía que los π , y los σ_{pp}^* tengan mayor energía que los π^* .
- Los orbitales π y π^* están doblemente degenerados, es decir hay dos orbitales π y dos orbitales π^* con igual energía.

En estos diagramas los OA se ubican en los extremos y los OM en el centro.

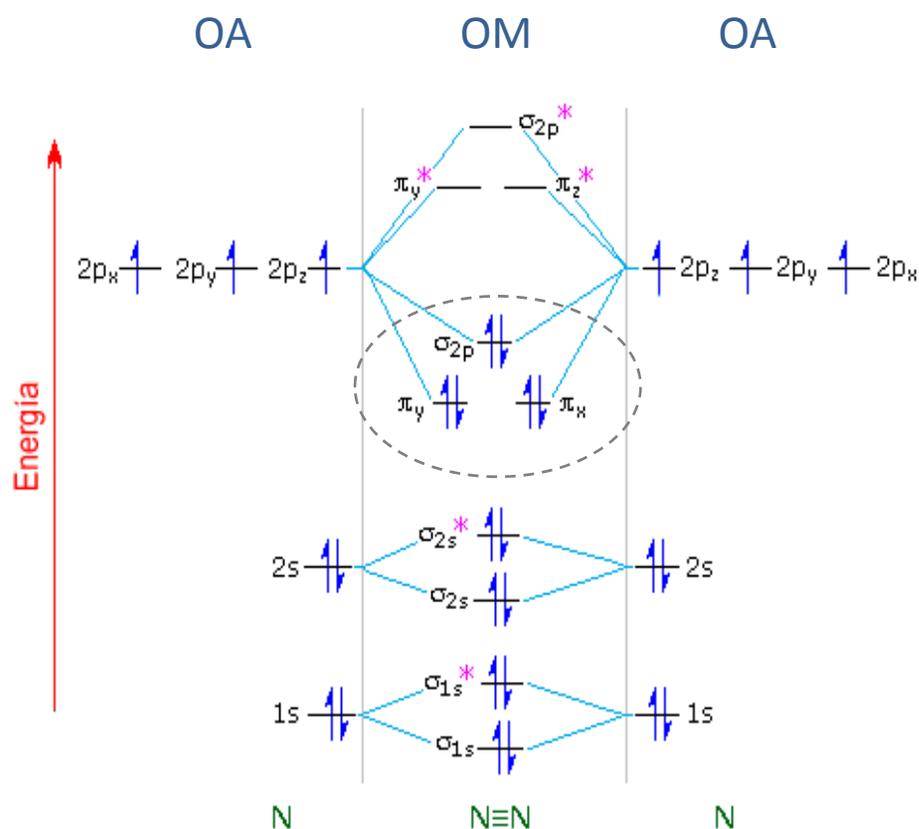


Sin embargo debido a que las diferencias de energía entre OA 2s y 2p son relativamente pequeñas, pueden ocurrir interacciones entre los OM formados a partir de estos OA (σ_{2s}^* y σ_{2p}).

El resultado neto de esta interacción es la estabilización de los orbitales σ_{2s} y σ_{2s}^* a expensas del aumento de energía de los orbitales σ_{2p} y σ_{2p}^* .

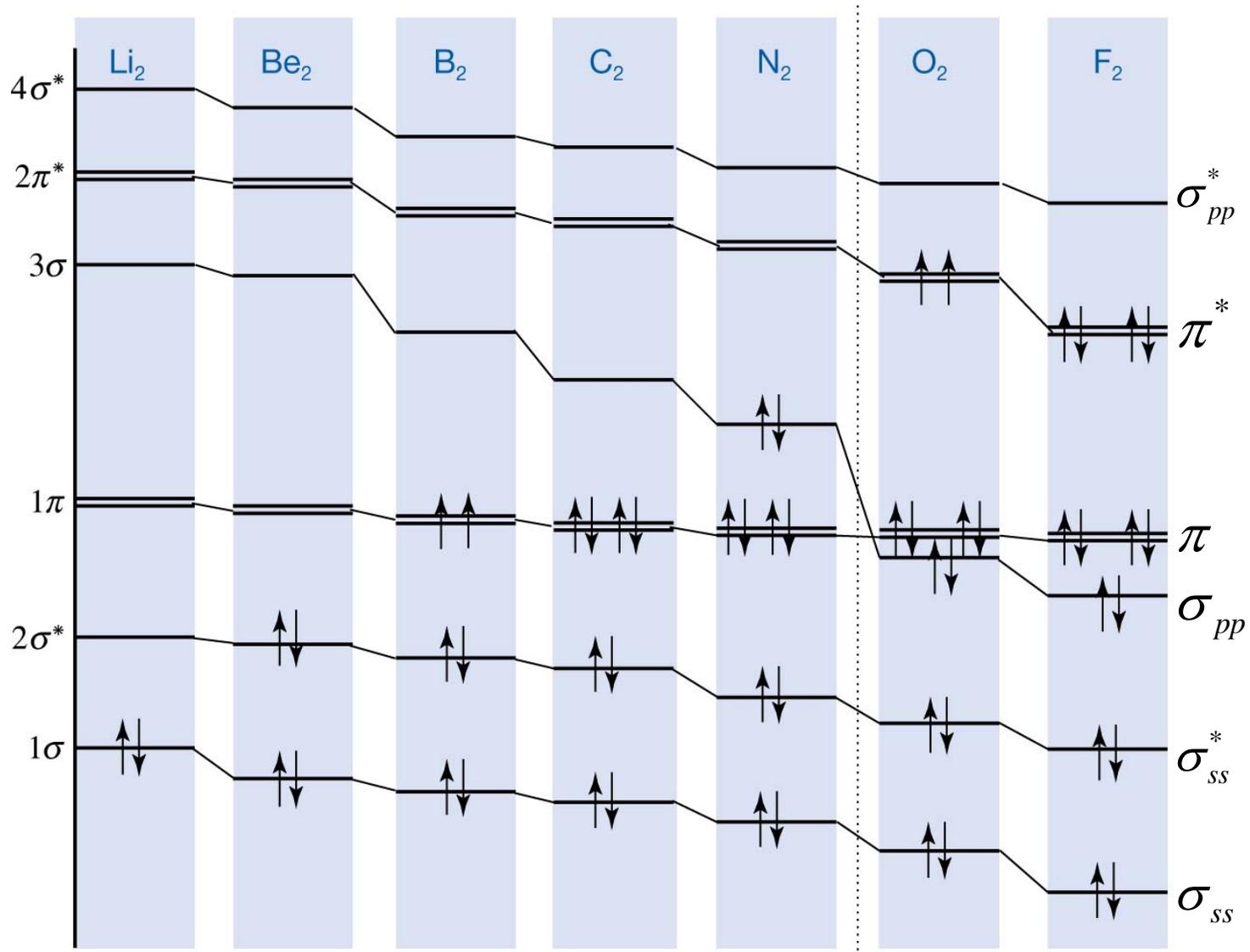
De modo que el orden energético de los OM cambia.

Esto no sucede siempre y depende de la ubicación en la tabla periódica de los elementos químicos involucrados en el enlace.



Teoría de Orbitales Moleculares

Variación de la energía de los OM de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo



Teoría de Orbitales Moleculares

Enlace Químico

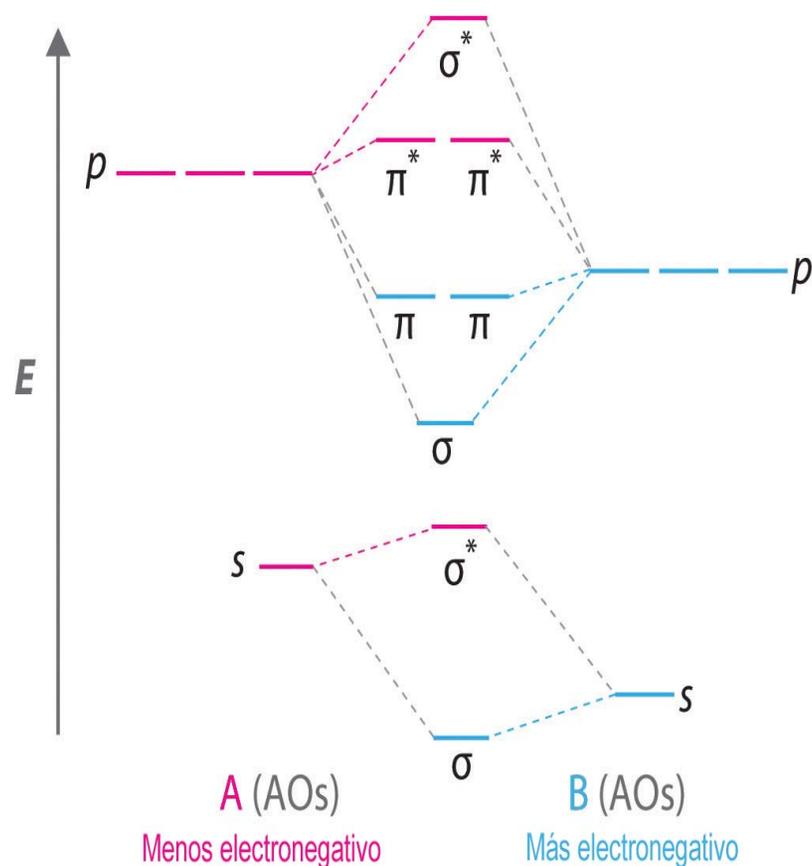
Moléculas diatómicas heteronucleares

Aplican los mismos principios que se usan para construir OM en diatómicas homonucleares.

Si las electronegatividades de los átomos en una molécula diatómica heteronuclear no son muy diferentes la descripción no cambiará mucho.

Sin embargo una diferencia importante es que los OA del átomo más electronegativo tendrán menor energía que las del menos electronegativo.

Otra diferencia importante es que los OM, aun cuando siguen siendo una combinación de OA, en enlaces heteronucleares tendrán mayor contribución del OA que sea más cercano en energía.



Orbital Molecular (OM):

“Un OM es una función de onda unielectrónica multicéntrica que (en general) no está localizada sobre ningún átomo particular de un sistema poliatómico”

$$\phi_k^{OM} = \sum_{i=1}^N c_{ki} \phi_i \longrightarrow \text{OAs de diferentes átomos}$$

Diferencia fundamental con orbitales híbridos (OH):

“Un OH es una función de onda unielectrónica monocéntrica que está localizada sobre un átomo particular de un sistema poliatómico”

$$\phi_j^{OH} = \sum_{i=1}^N c_{ji} \phi_i \longrightarrow \text{OAs del mismo átomo (j)}$$

OM-CLOA Para la molécula de hidrógeno:

$$\Psi_{(1,2)}^{OM-CLOA} = [c_A \phi_A(1) + c_B \phi_B(1)] [c_A \phi_A(2) + c_B \phi_B(2)]$$

$$= c_A^2 \phi_A(1) \phi_A(2) + c_A c_B \phi_A(1) \phi_B(2) + c_B c_A \phi_B(1) \phi_A(2) + c_B^2 \phi_B(1) \phi_B(2)$$

A(-)B(+)	A(•1)B(•2)	A(•2)B(•1)	A(+)B(-)
Iónica	covalente	covalente	iónica

De acuerdo con esta expresión, para cualquier valor de la distancia internuclear, R_{AB} , existe igual contribución iónica que covalente en la molécula de H_2 .

Esto, evidentemente, no es cierto ...

Una función de onda correcta tiene que conducir a la energía correspondiente a los átomos por separado cuando $R_{AB} \rightarrow \infty$

Sin embargo la función planteada indica igual probabilidad para que la disociación de la molécula de H_2 conduzca a 2 átomos de H que a un protón + un hidruro.

Comparación entre las teorías de OM y EV:

TOM

Deslocalización de e⁻ en el dominio molecular.

La función de onda exagera las contribuciones de los términos iónicos.

Corrección: optimizar las contribuciones de los términos iónicos.

Introduce el espín mediante el principio de exclusión de Pauli.

TEV

Los átomos conservan su individualidad en la molécula.

La función de onda desprecia las contribuciones de los términos iónicos.

Corrección: incluir las contribuciones de los términos iónicos.

Introduce el espín por concepto de apareamiento.

Son dos aproximaciones complementarias que permiten obtener información suficiente sobre el comportamiento experimental del enlace químico covalente

En un átomo (simetría esférica) el estado energético de un electrón viene dado por los números cuánticos n , l , m , s y sus orbitales se denominan s , p , d , f ... dependiendo del valor de l (0, 1, 2, 3...).

De manera análoga en una molécula di-atómica el estado energético de un electrón viene dado por los números cuánticos n , l , λ , s . En este caso λ el número cuántico de la componente del momento angular del electrón a lo largo del eje inter-nuclear.

λ puede tomar valores de 0, ± 1 , ± 2 , etc. La denominación de OM se hace con base en los valores absolutos de λ según:

λ	0	1	2	3	4
OM	Sigma (σ)	Pi (π)	Delta (δ)	Phi (φ)	Gamma (γ)

Aspectos a considerar para clasificar un OM:

- 1) La simetría del OM alrededor del eje internuclear:
 - Cuando $\lambda=0$, hay simetría de revolución alrededor del eje y el OM es σ .
 - Cuando $\lambda=1$, hay un plano nodal que corta al eje internuclear y el OM es π .

- 2) El carácter simétrico o antisimétrico del OM en una operación de inversión con respecto al centro de la molécula. La simbología en este caso es:

g (gerade, par) u (ungerade, impar)

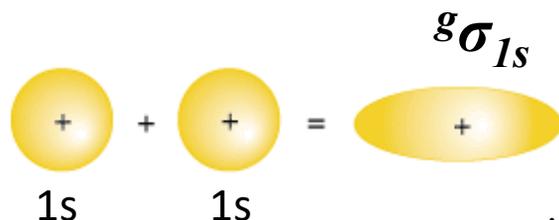
- 3) El carácter enlazante o antienlazante del OM, diferenciando este último mediante un asterisco (*).

- 4) La denominación de los OA utilizados en la formulación de OM-CLOA.

Ejemplos:

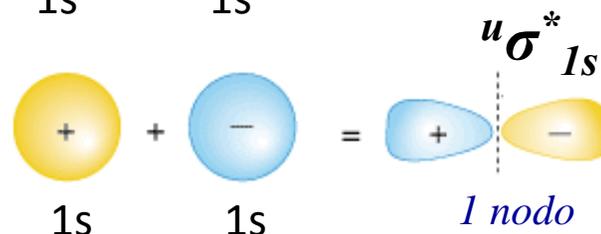
Combinación s-s

En fase
Enlazante



$$(\psi_{1sA} + \psi_{1sB})$$

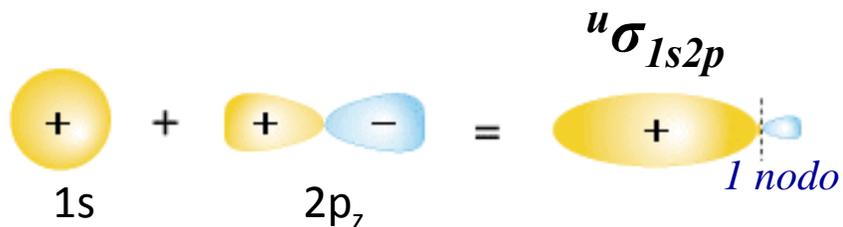
Fuera de fase
Antienlazante



$$(\psi_{1sA} - \psi_{1sB})$$

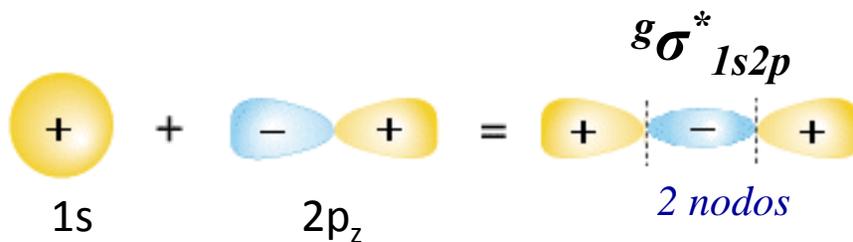
Combinación s-p

En fase
Enlazante



$$(\psi_{1sA} + \psi_{2p_zB})$$

Fuera de fase
Antienlazante

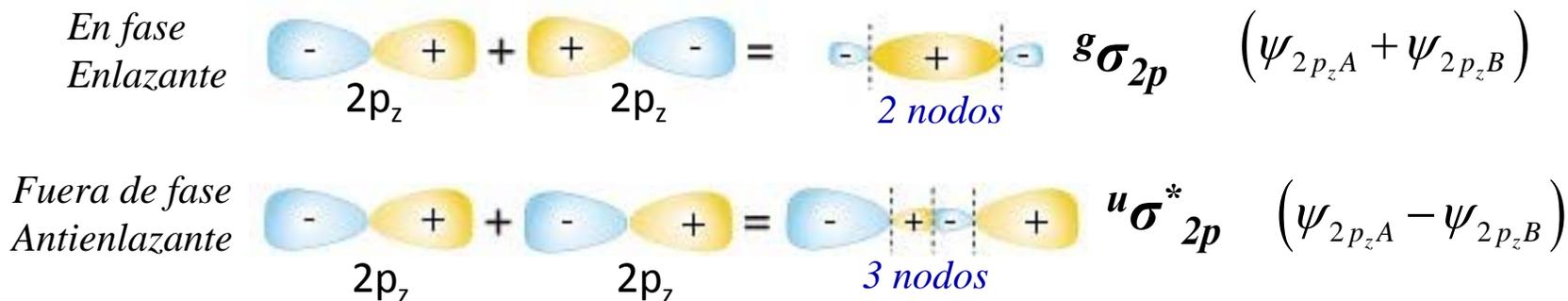


$$(\psi_{1sA} - \psi_{2p_zB})$$

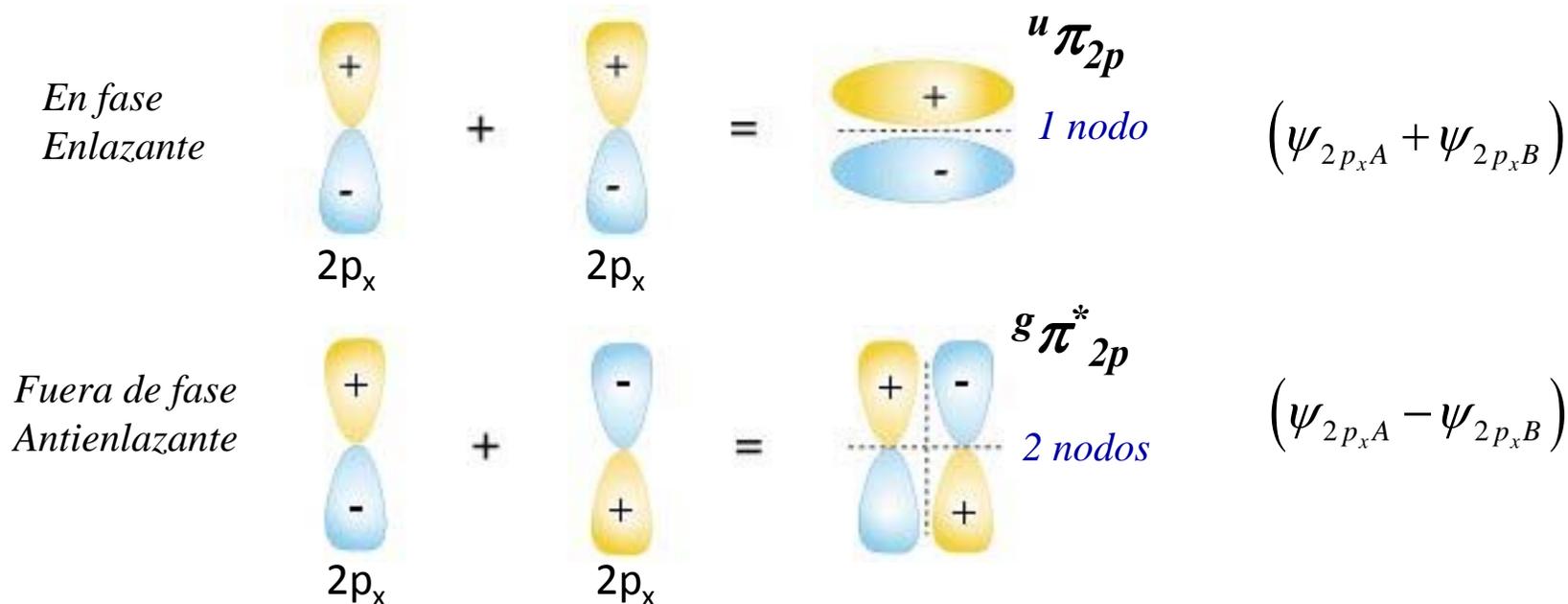
Combinación p-p

Ejemplos:

Traslape frontal (a lo largo del eje internuclear)



Traslape lateral (perpendicular al eje internuclear)



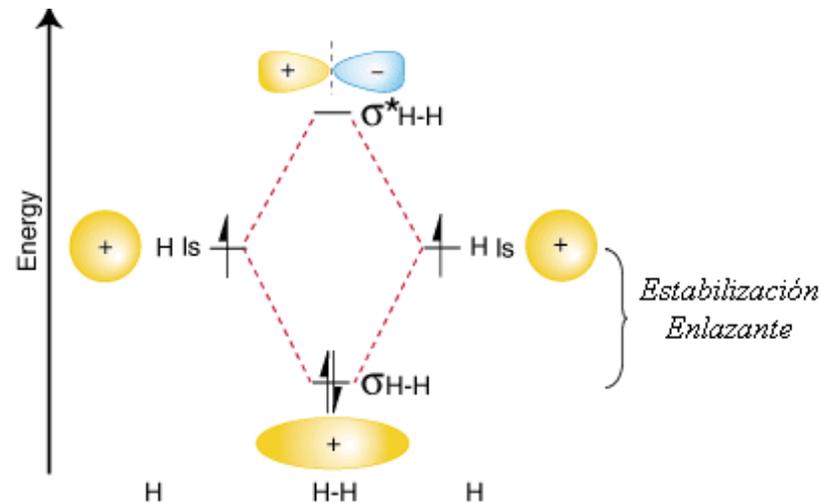
Formación de Enlaces a partir de Orbitales Atómicos

Molécula H_2

La energía disminuye por formación de un orbital enlazante

La energía de H_2 es más baja que la de 2 H

\therefore La molécula es estable

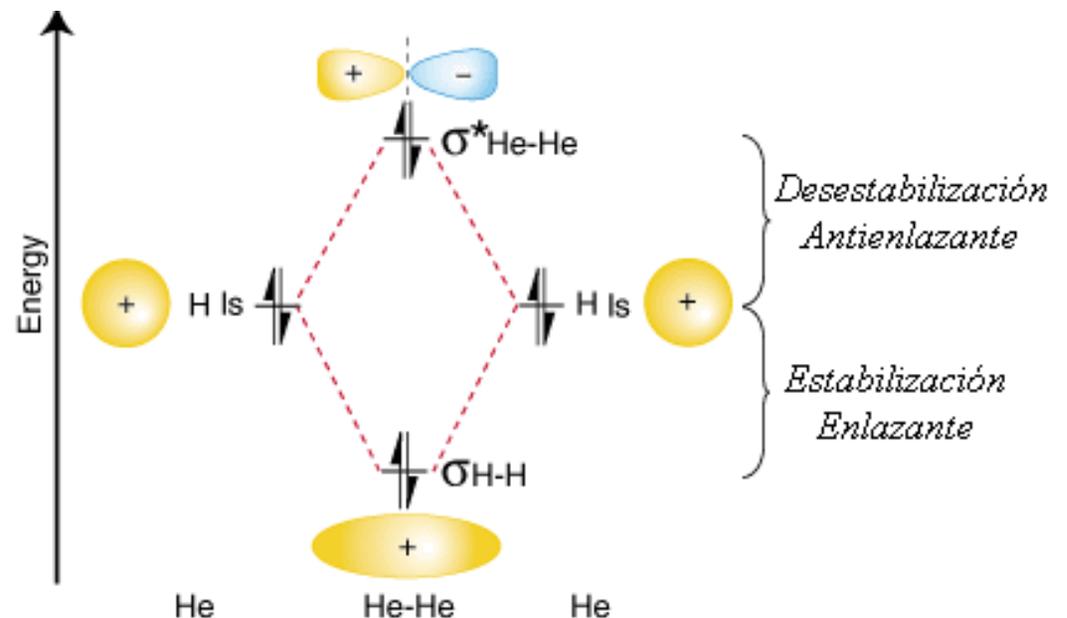


2 Helio

El incremento de E por ocupación del orbital σ^* es de igual magnitud que la disminución de E por ocupación del orbital σ .

La energía de He_2 no es más baja que la de 2 He.

\therefore La molécula de He_2 no se forma



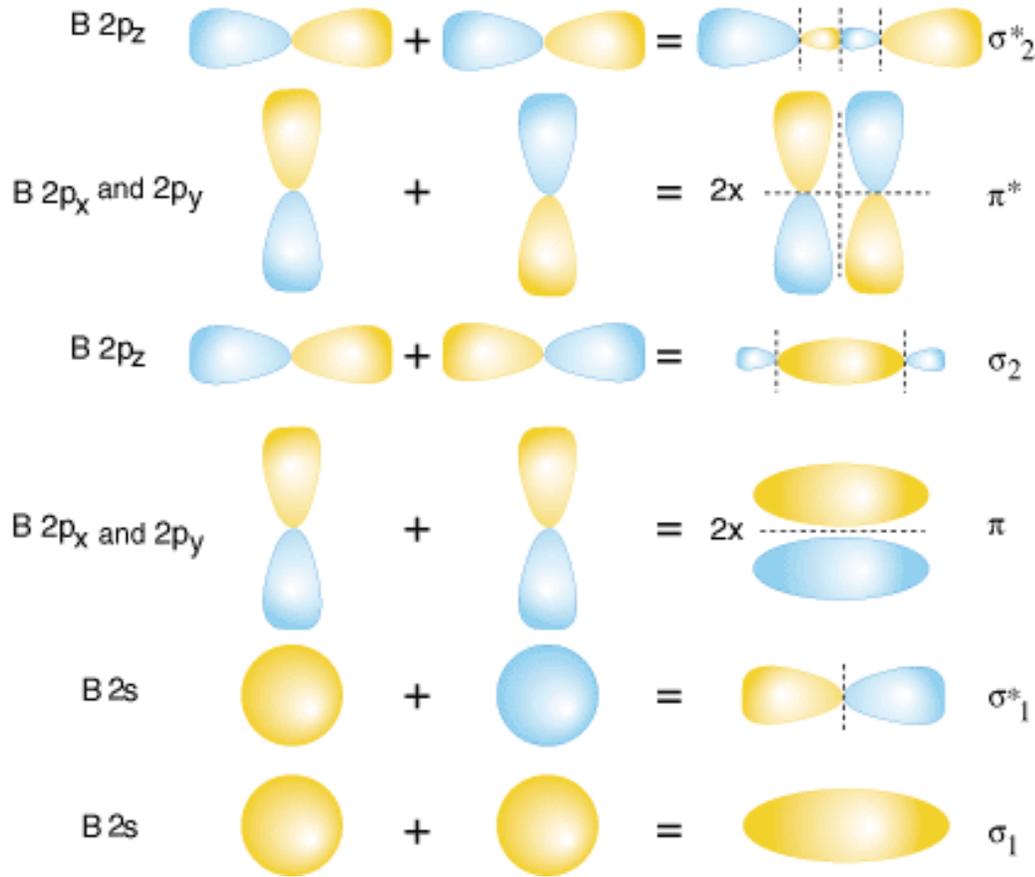
Formación de Enlaces a partir de Orbitales Atómicos

Ejemplo: Formación de molécula B₂

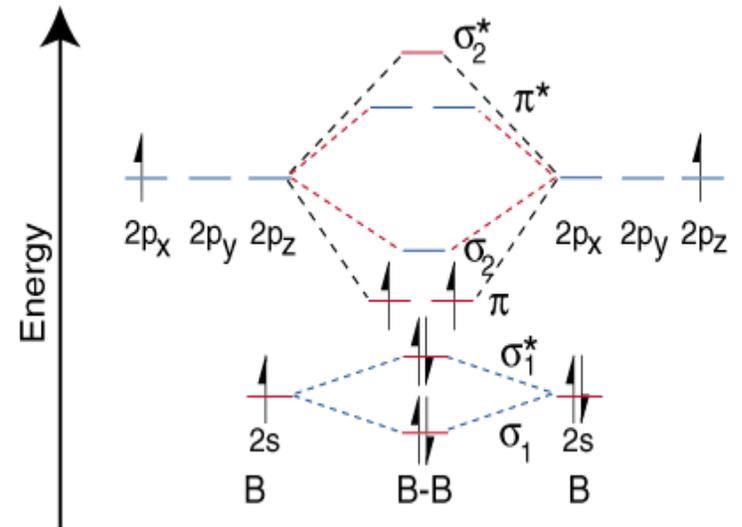
B: 5 electrones

3 en la capa de valencia

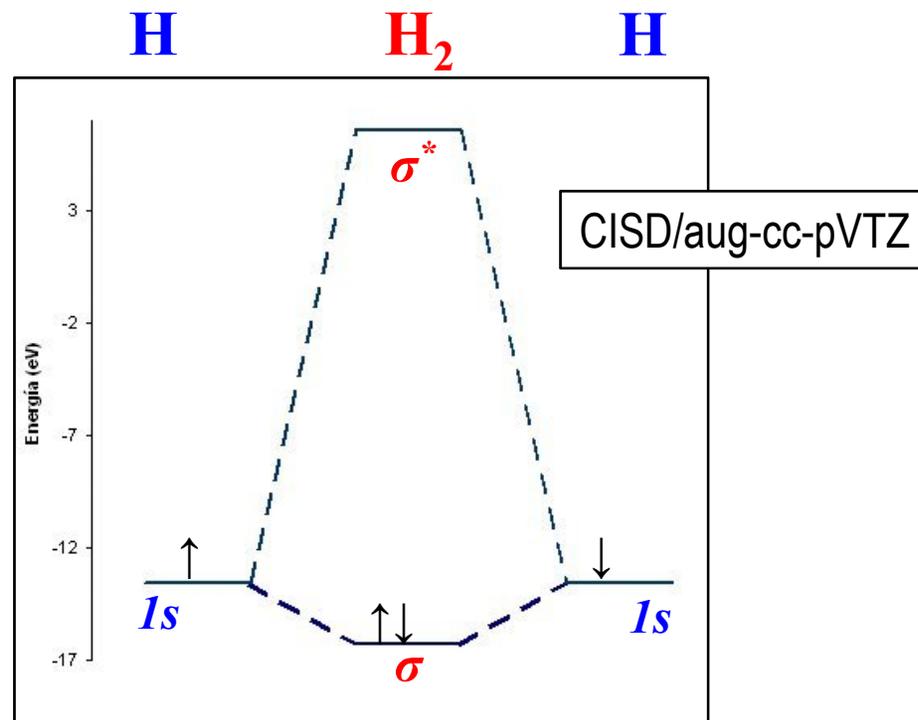
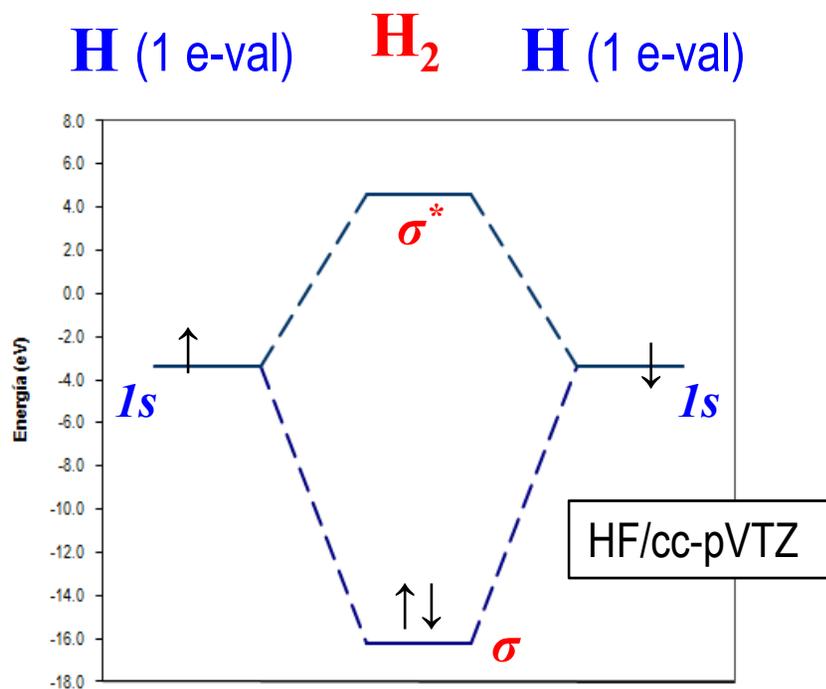
B (1s² 2s² 2p¹)



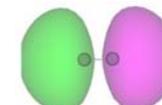
*Solo la capa de valencia
n=2*



4 OA + 4 OA
8 OM



E(HOMO) = -16.25 eV



E(LUMO) = 6.57 eV

H: 1s¹ H₂: (σ_{1s})²
Diamagnético

$$OE \approx \frac{2-0}{2} = 1$$

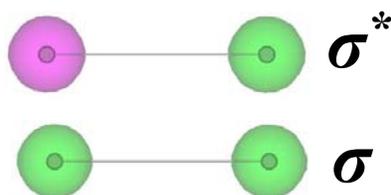
σ	σ*
E (eV) -16.23	4.57
HOMO	LUMO

La energía disminuye por formación de un orbital enlazante.

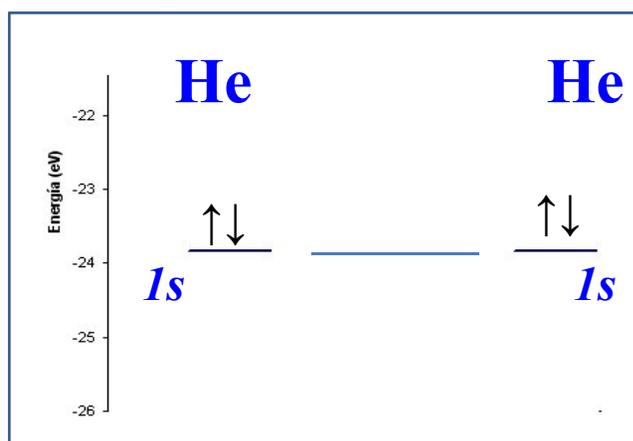
La energía de H₂ es más baja que la de 2H.

∴ La molécula es estable

2 Helio



No hay traslape, a pesar de tener igual fase



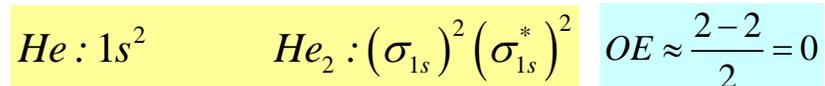
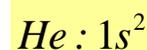
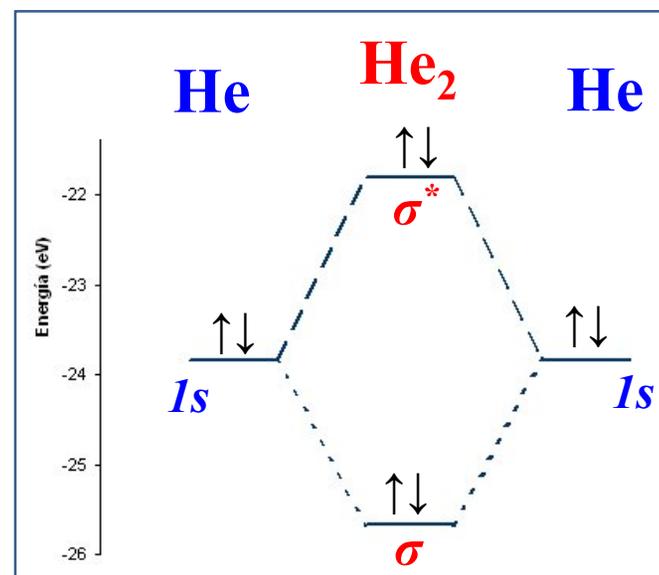
$$OE \approx \frac{2-2}{2} = 0$$

El incremento de E por ocupación del orbital σ^* es de igual magnitud que la disminución de E por ocupación del orbital σ .

La energía de He_2 no es más baja que la de 2 átomos de He.

\therefore La molécula de He_2 no se forma

2 Helio Distancia de enlace fija (1 Å)



$$OE \approx \frac{2-2}{2} = 0$$

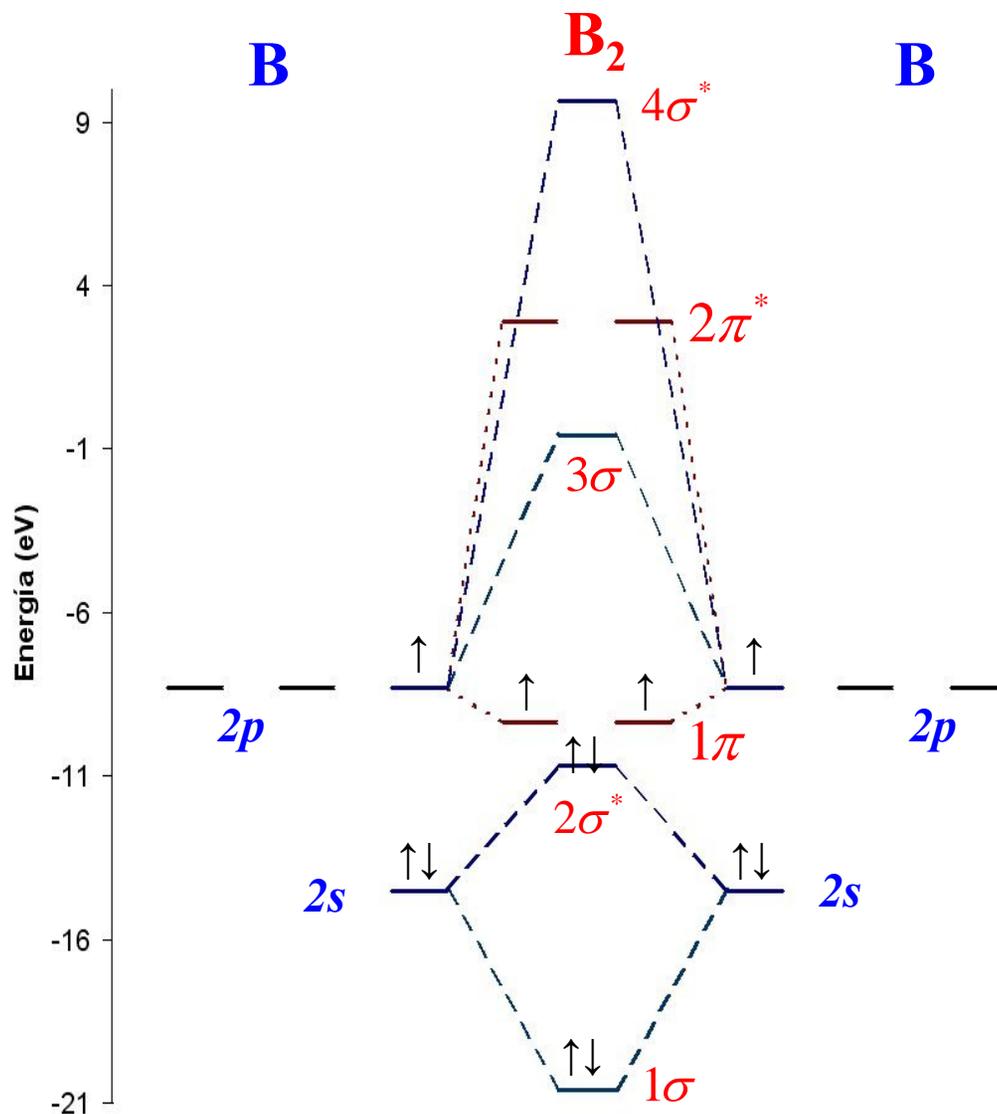
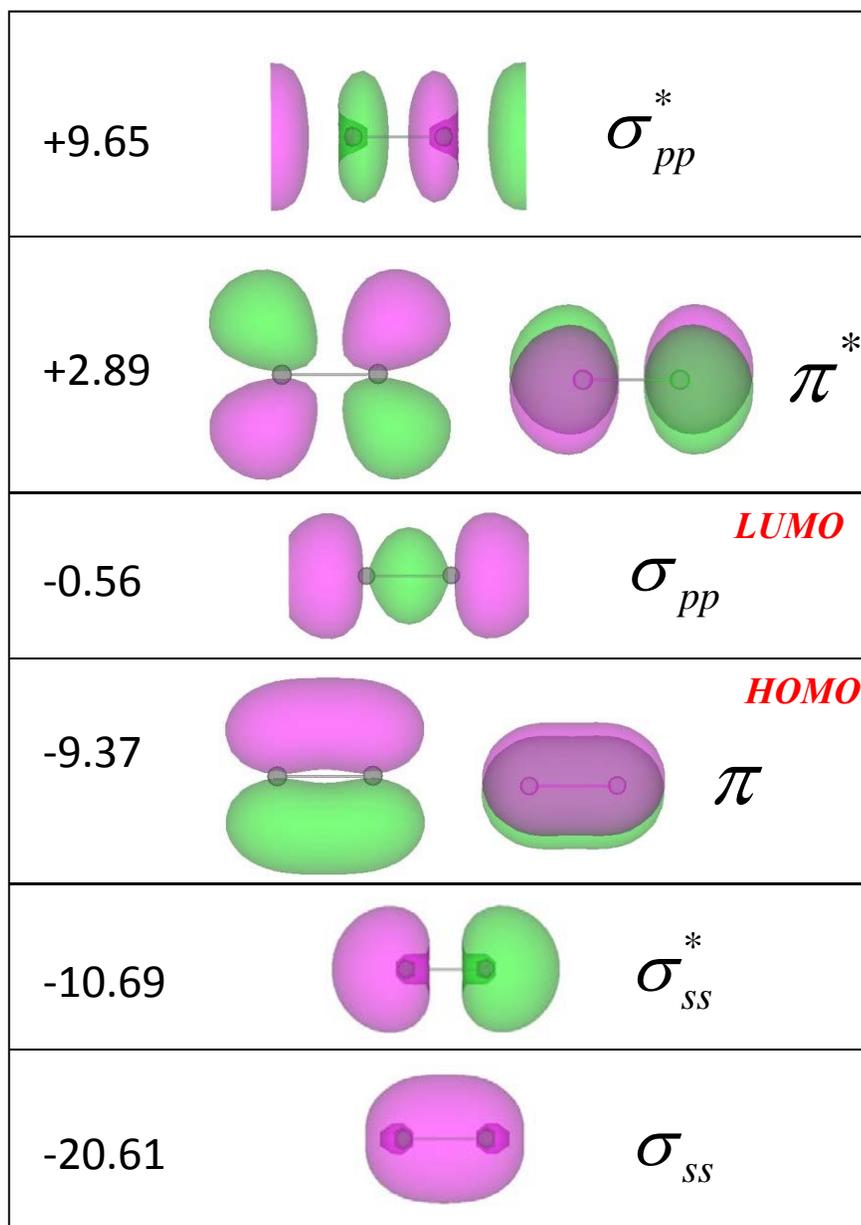
El incremento de E por ocupación del orbital σ^* es ligeramente de mayor magnitud que la disminución de E por ocupación del orbital σ .

La energía de He_2 es más alta que la de 2 átomos de He.

\therefore La molécula de He_2 no se forma

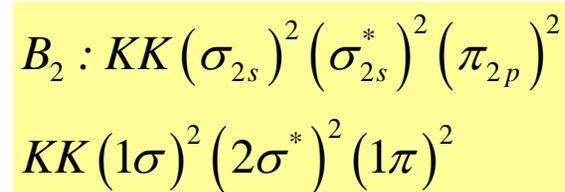
Teoría de Orbitales Moleculares

Enlace Químico



Paramagnético

$$OE \approx \frac{4-2}{2} = 1$$



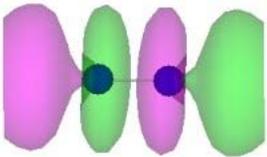
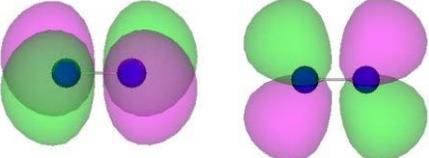
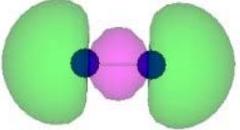
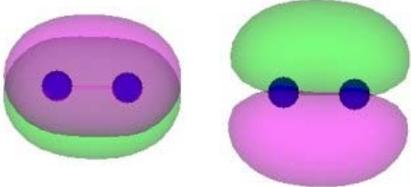
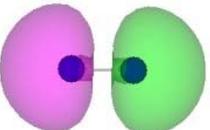
Teoría de Orbitales Moleculares

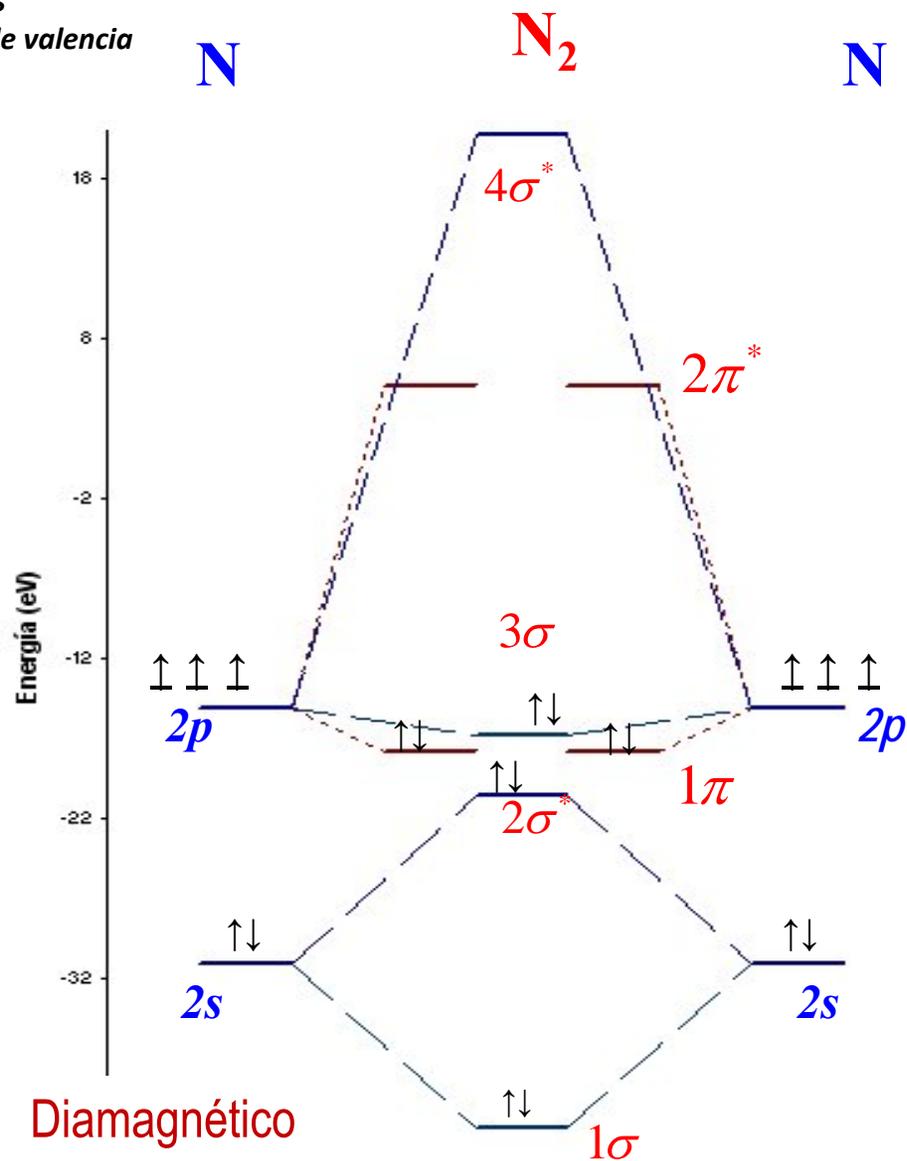
Molécula N_2

$N (1s^2 2s^2 2p^3)$

N : 7 electrones
5 en la capa de valencia

Enlace Químico

+20.74		σ_{pp}^*
+5.06		<i>LUMO</i> π^*
-16.67		<i>HOMO</i> σ_{pp}
-9.37		π
-20.59		σ_{ss}^*
-41.34		σ_{ss}



Diamagnético

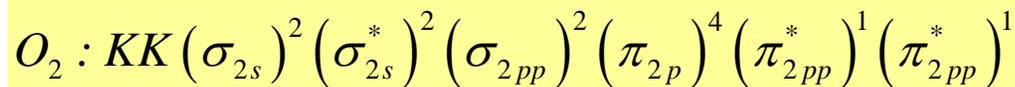
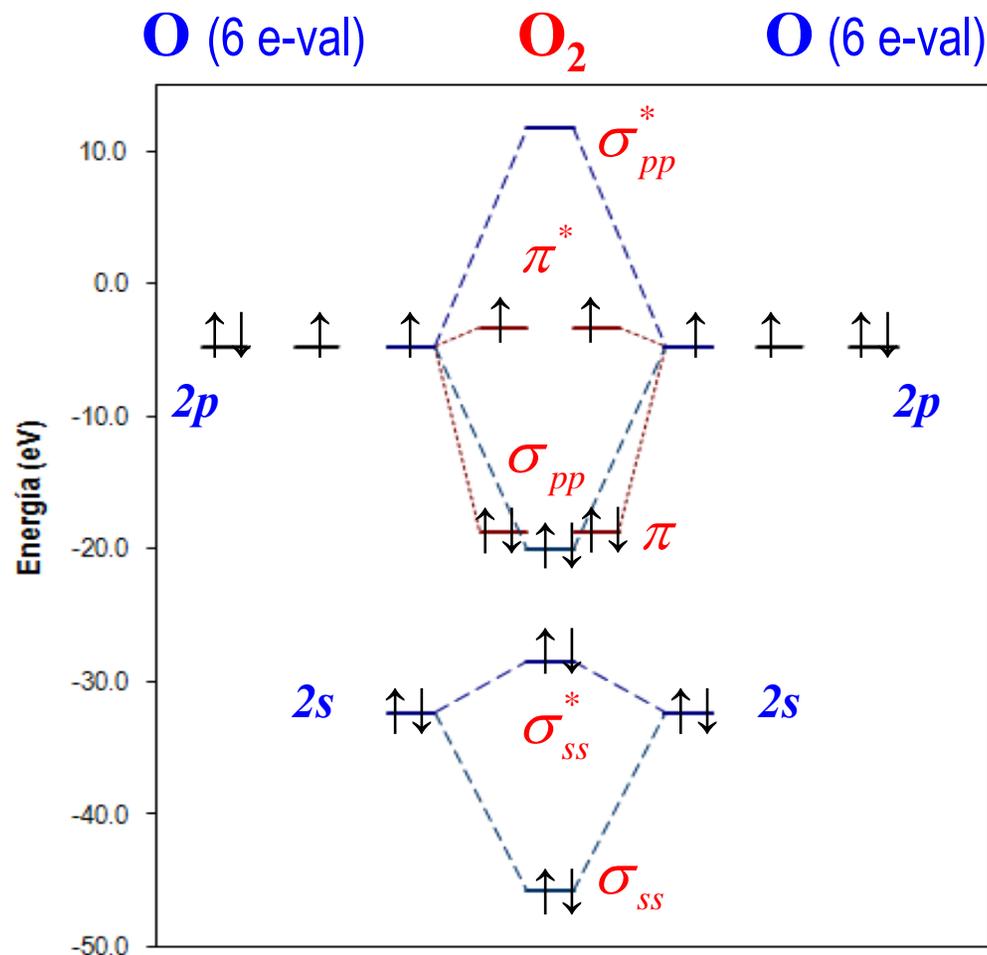
$$OE \approx \frac{8-2}{2} = 3 \quad N_2 : KK (1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2$$

Teoría de Orbitales Moleculares

Molécula O₂

Enlace Químico

E (eV) +11.77		σ_{pp}^* <i>LUMO</i>
-3.33		π^* <i>HOMO</i>
-18.77		π
-20.05		σ_{pp}
-28.52		σ_{ss}^*
-45.80		σ_{ss}



$$OE \approx \frac{8-4}{2} = 2$$

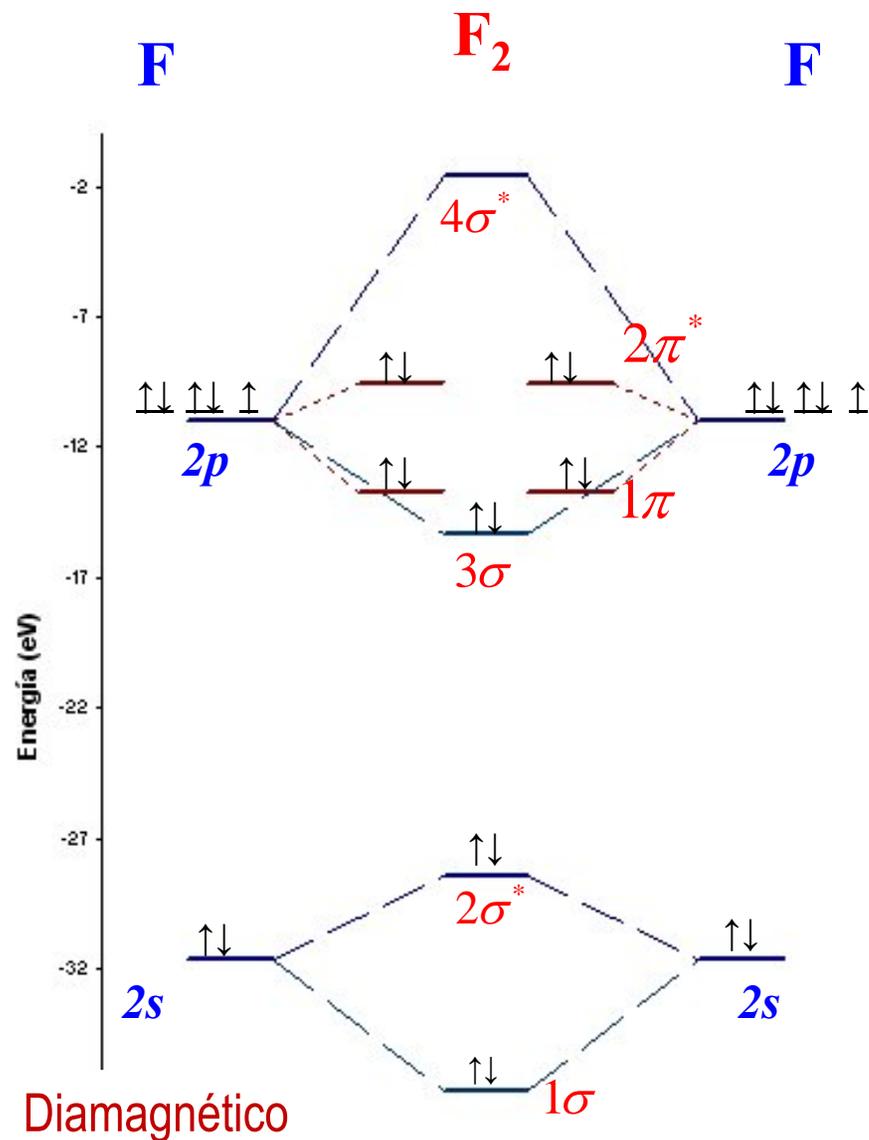
Paramagnético

Molécula F_2

F: 9 electrones
7 en la capa de valencia

F ($1s^2 2s^2 2p^5$)

-1.63		σ_{pp}^*	LUMO
-9.58		π^*	HOMO
-13.75		π	
-15.35		σ_{pp}	
-28.43		σ_{ss}^*	
-36.66		σ_{ss}	



$$OE \approx \frac{8-6}{2} = 1 \quad F_2 : KK (1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4 (2\pi^*)^4$$

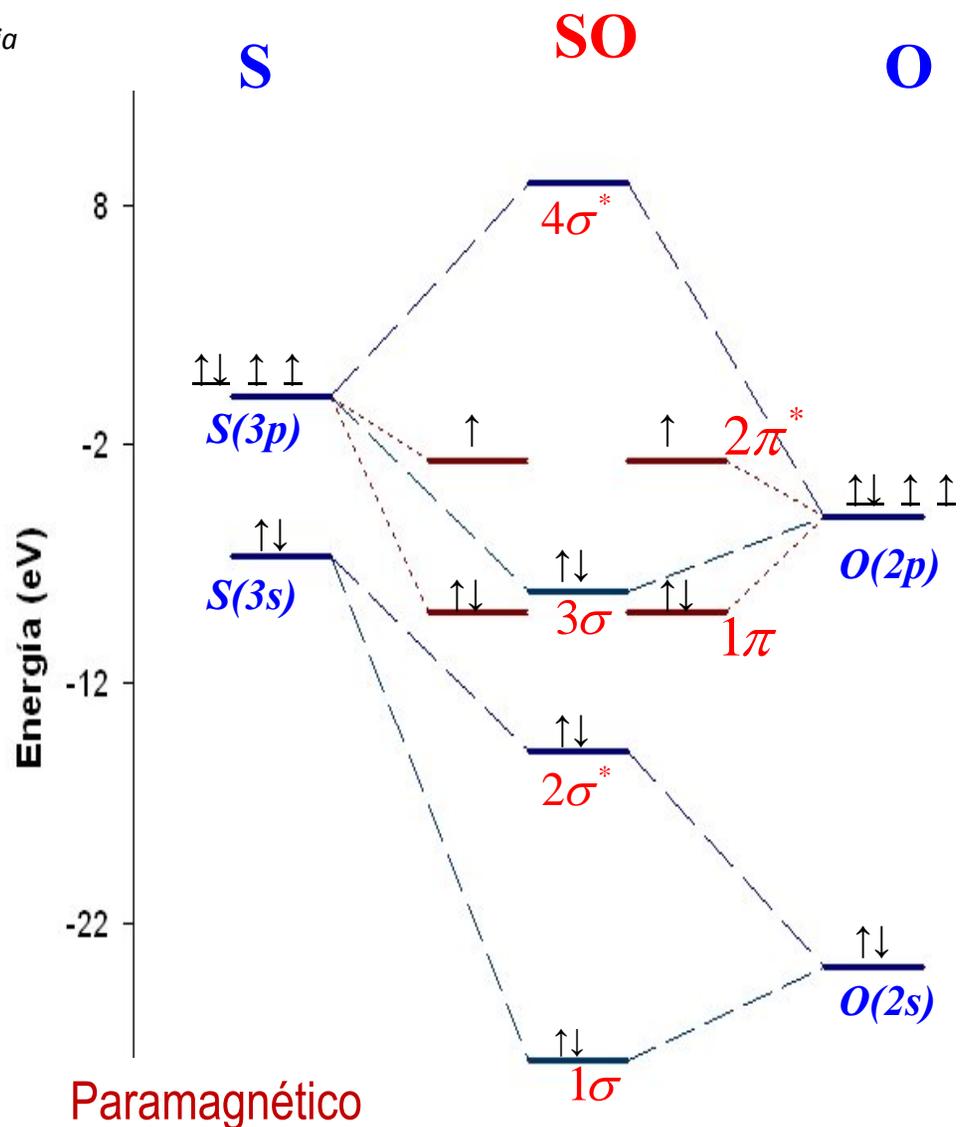
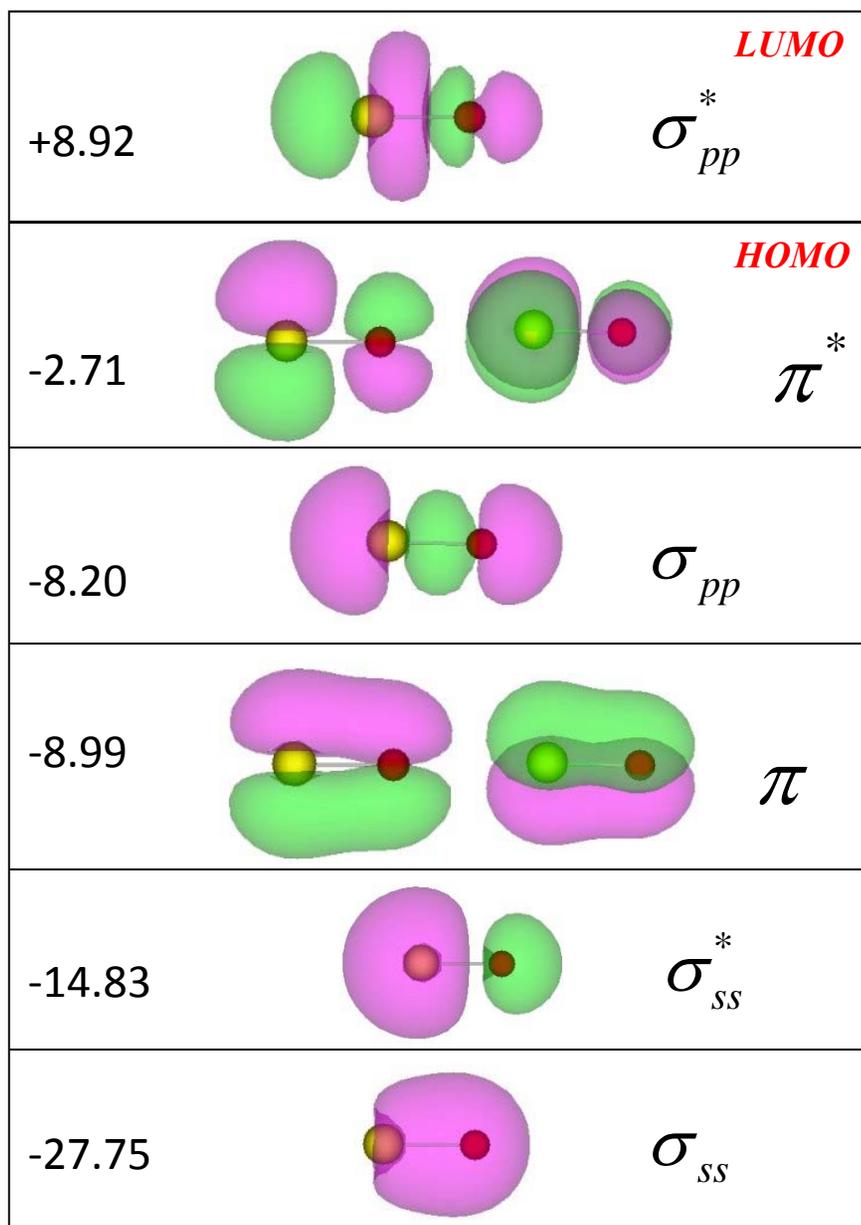
Teoría de Orbitales Moleculares

Molécula SO

Enlace Químico

S: 16 electrones
6 en la capa de valencia

O: 8 electrones
6 en la capa de valencia



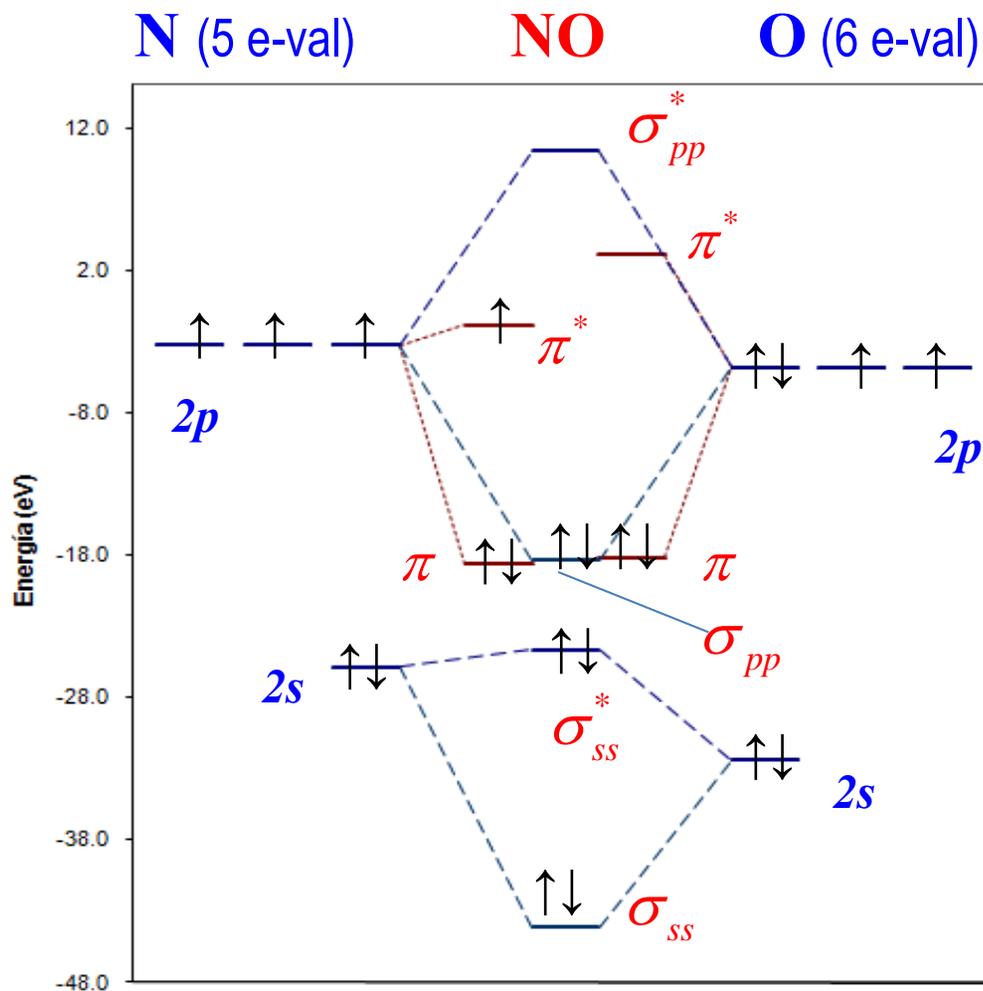
$$OE \approx \frac{8-4}{2} = 2 \quad CO : KK (1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2 (2\pi^*)^2$$

Teoría de Orbitales Moleculares

E (eV) +10.38		σ_{pp}^* <i>LUMO</i>
+3.08 -1.85		π^* <i>HOMO</i>
-18.36		σ_{pp}
-18.13 -18.64		π
-24.66		σ_{ss}^*
-44.12		σ_{ss}

Molécula NO

Enlace Químico



$$F_2 : KK (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2pp})^2 (\pi_{2pp}^*)^1$$

$$OE \approx \frac{8-3}{2} = 2.5$$

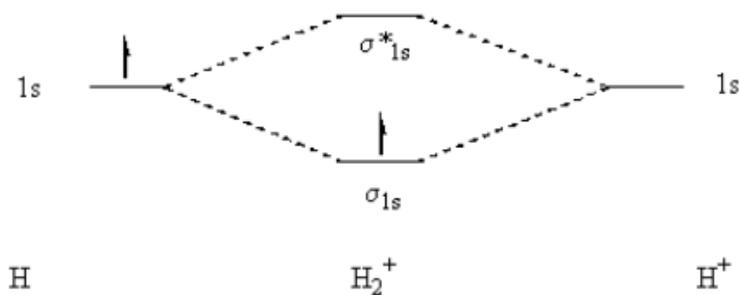
Paramagnético

Aspectos que explica la TOM y no otras teorías:

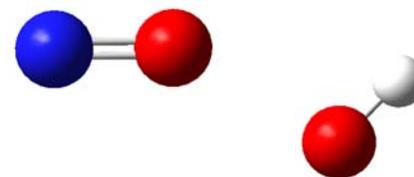
-Paramagnetismo de la molécula de oxígeno ($^3\text{O}_2$)



-Formación del ión molécula de hidrógeno (H_2^+)



-Formación de moléculas con número de electrones impar (Ej. $\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{OH}$)



Diferencias entre electrones σ y π :

- Están localizados en diferentes regiones del espacio: los electrones σ en el plano que contiene al enlace y los electrones π por encima y por debajo de este plano. Esto se debe a que los orbitales π tienen un plano nodal que coincide con el plano que contiene al enlace.
- Sin embargo existe superposición entre las densidades electrónicas σ y π .
- Los electrones π están más débilmente enlazados que los electrones σ ya que la nube electrónica σ está más cerca de los núcleos que la π .
- Esto hace que los electrones π sean más fácilmente polarizables.
- También que sean químicamente más reactivos.
- La separación energética entre orbitales enlazantes y su correspondiente antienlazante es mayor para orbitales σ que para orbitales π .
- Los electrones σ forman enlaces “localizados” mientras que los electrones π forman enlaces deslocalizados. Esto permite conjugación entre enlaces π cercanos.

Estas diferencias son la base de la aproximación conocida como separación σ/π en la cual los sistemas electrónicos σ y π se consideran independientes y se tratan separadamente.

Un ejemplo es el método de Hückel.

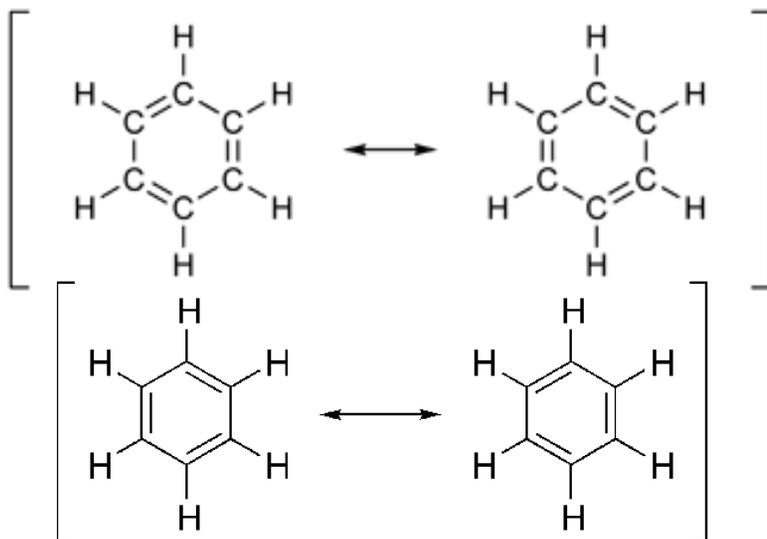
<http://agalano.com/Cursos/Enlace/HMO.pdf>

Teoría de Orbitales Moleculares

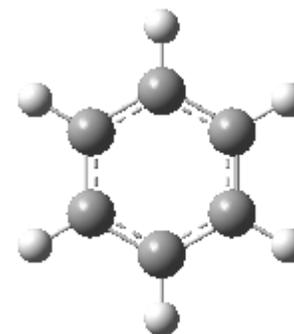
Enlace Químico

Molécula de Benceno (C_6H_6)

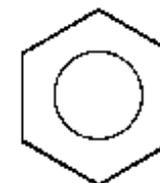
Estructuras Resonantes:



Sistema conjugado
Dobles y simples enlaces
alternados

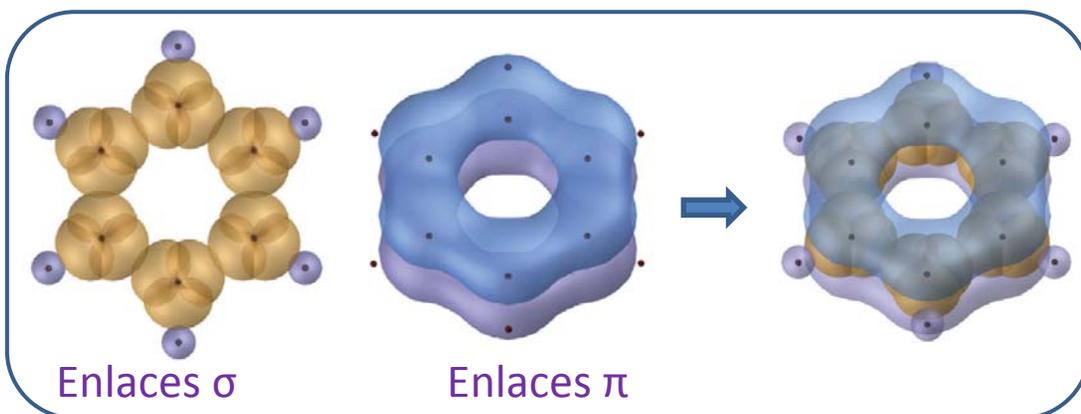


Representación simplificada:



Enlaces delocalizados

Enlaces:



Separación σ/π :

En total 30 e- de valencia.

24 de ellos en enlaces σ (6 enlaces σ_{C-C} y 6 enlaces σ_{C-H})

Los 6 restantes (en OA $2p$) forman el sistema de electrones π .

Reactividad química y orbitales moleculares

- El último orbital molecular ocupado (HOMO), o sea el OM ocupado de mayor energía, y el primer orbital molecular vacío (LUMO), o sea el OM vacío de menor energía son conocidos como orbitales frontera.
- La reactividad química puede explicarse, en muchos casos, con base en los orbitales frontera.
- Mientras mayor sea la energía del HOMO menor será la energía de ionización.
- Mientras menor sea la energía del LUMO mayor será la afinidad electrónica.
- Las especies con HOMO de mayor energía serán más reactivas con electrófilos.
- Las especies con LUMO de menor energía serán más reactivas con nucleófilos.
- La región de mayor densidad electrónica del HOMO se corresponde a sitios que reaccionarán más fácilmente con electrófilos.
- La región de mayor localización del LUMO se corresponde a sitios que reaccionarán más fácilmente con nucleófilos.
- La reactividad entre dos especies se incrementa en la medida en que el HOMO de una de ellas y el LUMO de la otra sean más cercanos.



Ejercicios

1. Para las moléculas di-atómicas homo-nucleares H_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 Obtenga las energías de sus orbitales moleculares con los métodos HF y B3LYP, y los conjuntos de funciones de base:

- a) 6-311G
- b) 6-311G(d,p)
- c) 6-311++G(d,p)

Construya los diagramas de orbitales moleculares correspondientes y discuta los resultados.

2. Para su molécula de trabajo obtenga los valores de energía de los OM a nivel B3LYP/6-311++G(d,p). Haga lo mismo para las especies CH_3^+ , Br_2 , ClO^- , y OH^- . Prediga la reactividad de estas especies hacia la molécula de trabajo en base a las energías de orbitales frontera.

3. Para su molécula de trabajo grafique la densidad electrónica del HOMO y la región de mayor localización del LUMO. Clasifique a estos OM según su distribución espacial y proponga (según esto) los sitios más reactivos hacia nucleófilos y electrófilos.