

Teoría del Enlace de Orbitales Moleculares (TOM)

Conceptos Fundamentales: **C**ombinación **L**ineal de **O**rbitales **A**tómicos:
CLOA

Moléculas diatómicas sencillas homonucleares:

OM enlazantes y antienlazantes.

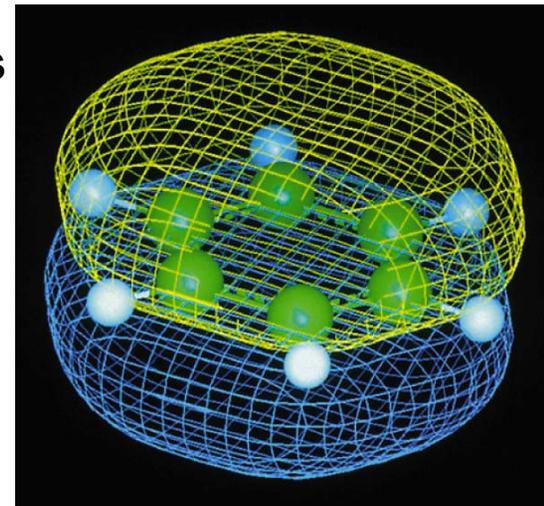
OM σ y π

Configuración electrónica molecular: reglas para su construcción.

Configuración electrónica molecular y diagrama de OM.

Aplicación a moléculas diatómicas sencillas heteronucleares.

Aplicación a moléculas poliatómicas: OM multicéntricos
y no enlazantes.



Conceptos Fundamentales

Orbitales Moleculares

Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA)

Las moléculas se describen en términos de **Orbitales Moleculares** análogos a los orbitales atómicos.

Los orbitales moleculares (OM) se construyen por **Combinación Lineal (sumas y restas) de Orbitales Atómicos (CLOA)** de orbitales atómicos de los átomos que forman la molécula.

Todos los electrones de la molécula (incluidos los de un determinado enlace) **pertenecen a toda la molécula.**

¿Por qué surgió la TOM?

(1) Supone una **extensión natural** de la mecánica cuántica aplicada a sistemas químicos: **átomos** → **moléculas**

(2) Para **explicar ciertas** propiedades de algunas **moléculas** (p.ej. el comportamiento magnético)

Ej: O_2 $:\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}:$
Molécula diamagnética (electrones apareados)

Se observa experimentalmente que la molécula de O_2 presenta un paramagnetismo correspondiente a DOS electrones desapareados



Moléculas diatómicas homonucleares sencillas:

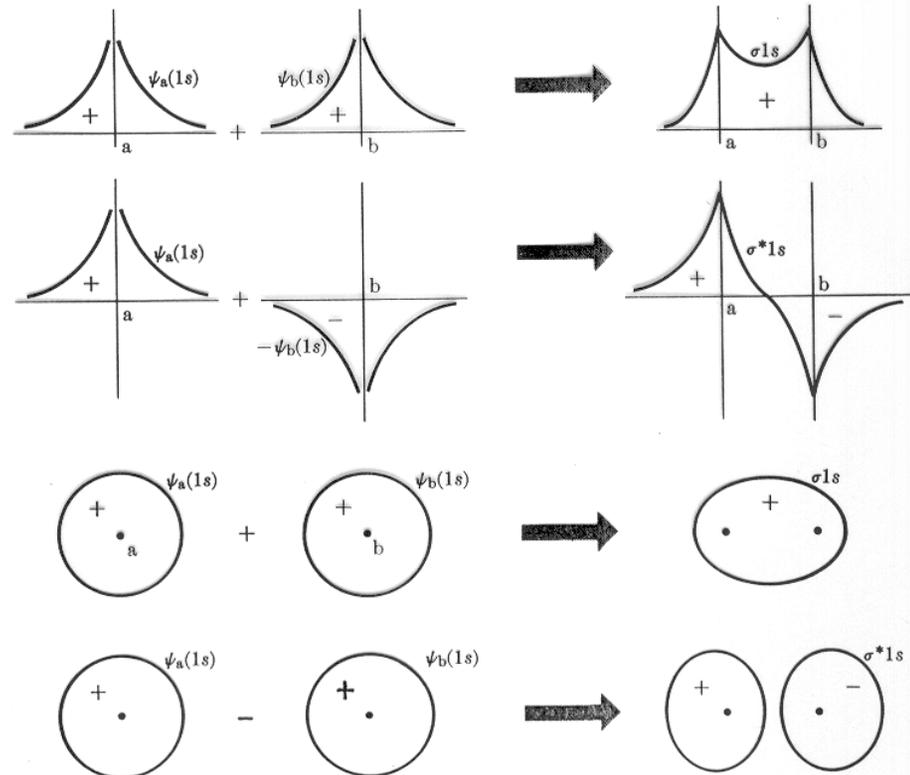
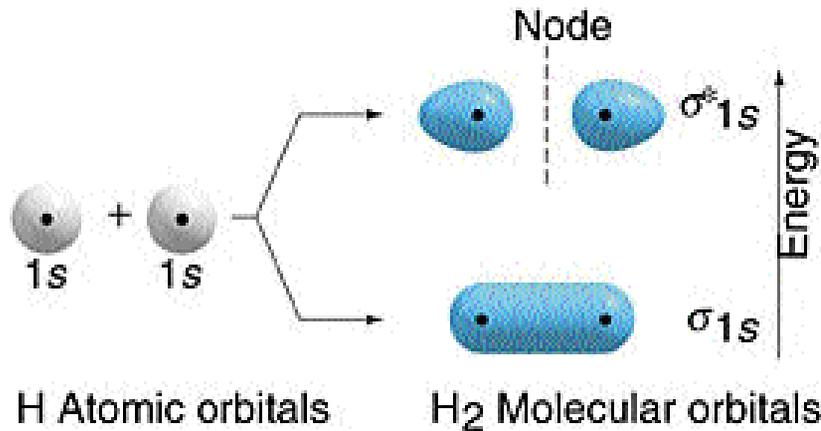
OM enlazantes y antienlazantes

La función de onda que describe un orbital molecular se obtiene por combinación lineal (suma o resta) de la función de onda del orbital atómico de un átomo con la función de onda del orbital atómico del otro átomo.

Ejemplo: H_2

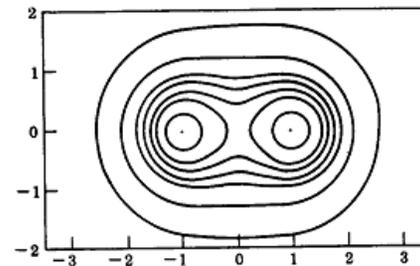
H: $1s^1$

CLOA de los orbitales de los dos átomos de H produce DOS orbitales moleculares (enlazante y antienlazante)



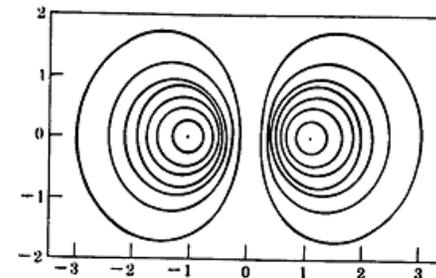
ORBITAL MOLECULAR ENLAZANTE (σ_{1s})

Al sumar $\psi_a(1s)$ y $\psi_b(1s)$ se produce **acumulación de densidad electrónica entre los núcleos** y **disminuye la energía** potencial coulombica del sistema.



ORBITAL MOLECULAR ANTIENTLAZANTE (σ_{1s}^*)

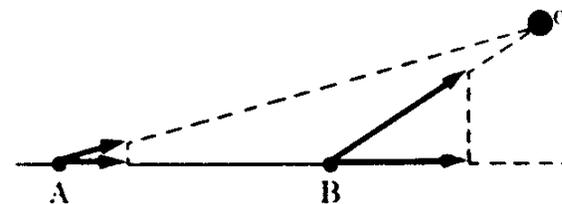
Al restar $\psi_a(1s)$ y $\psi_b(1s)$ se produce **deficiencia de densidad electrónica entre los núcleos** y **aumenta la energía** potencial coulombica del sistema.



¿Por qué un orbital es enlazante o antienlazante?

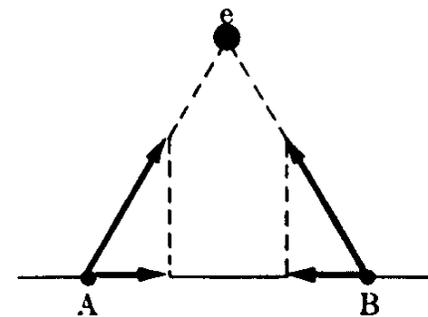
Ejemplo: H_2^+ Considerando las **fuerzas** que ejerce el **electrón** sobre los dos **núcleos** tenemos:

(a) cuando el electrón está en una región **fuera de la zona internuclear**, la **fuerza resultante** tiende a **separar los núcleos** (anti enlace)



(a)

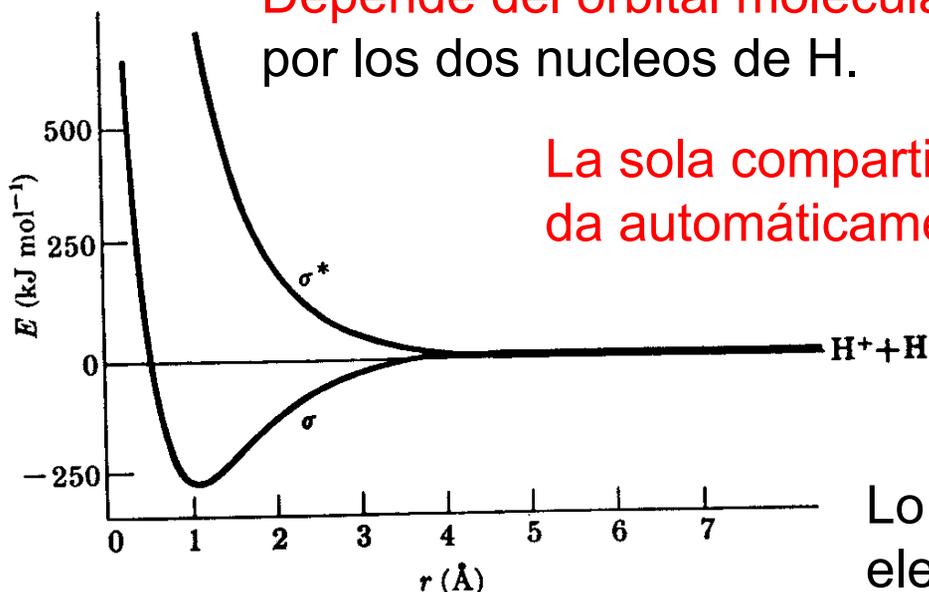
(b) el electrón en el **espacio internuclear** ejerce fuerzas sobre los núcleos que tienden a **aproximarlos (enlace)**



(b)

¿Cómo varía la energía total del sistema H_2^+ ?

Depende del orbital molecular que ocupe el electrón compartido por los dos núcleos de H.



La sola compartición de electrones por dos núcleos NO da automáticamente lugar a la formación de un enlace.

Lo importante es que la compartición de electrones se haga de tal manera que la **energía total del sistema disminuya**.

OM σ y π

En moléculas A_2 formadas por **átomos del segundo período y sucesivos** hay que considerar **orbitales atómicos distintos de los 1s**. Para orbitales **ns** el tratamiento es **análogo al de los 1s**

Se forman dos tipos de O.M. Según la simetría que tienen se denominan

σ y π

La nomenclatura σ indica que el O.M. tiene **simetría de revolución** (de rotación) sobre el **eje que une los núcleos** de los átomos enlazados.

Un O.M. σ **no tiene plano nodal**; la nomenclatura es análoga a la de O.A. (“ σ ” corresponde a “s”)

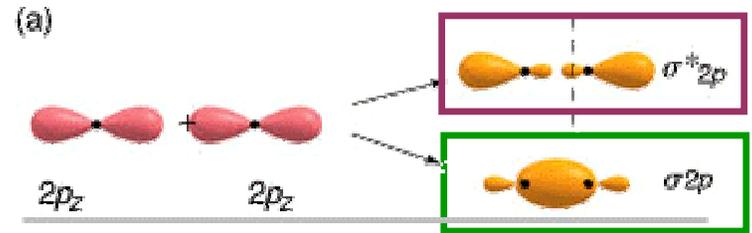
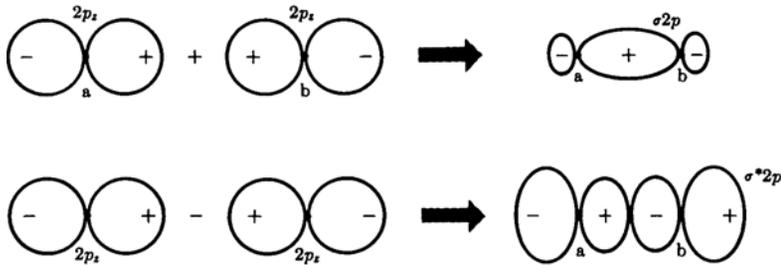
La nomenclatura π indica que el O.M. concentra la densidad electrónica por encima y por debajo de la línea de unión entre los núcleos de los átomos enlazados.

Un O.M. π **tiene un plano nodal que contiene a los dos núcleos; tiene dos lóbulos**. Nomenclatura análoga a la de O.A. (“ π ” corresponde a “p”)

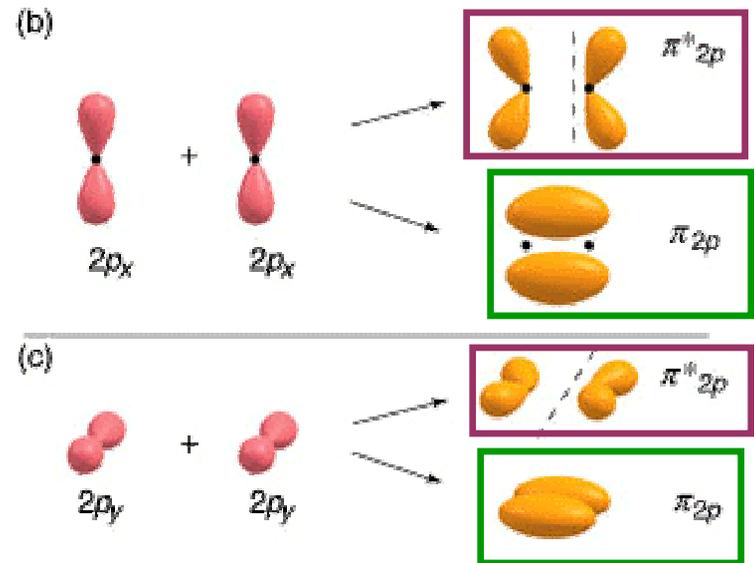
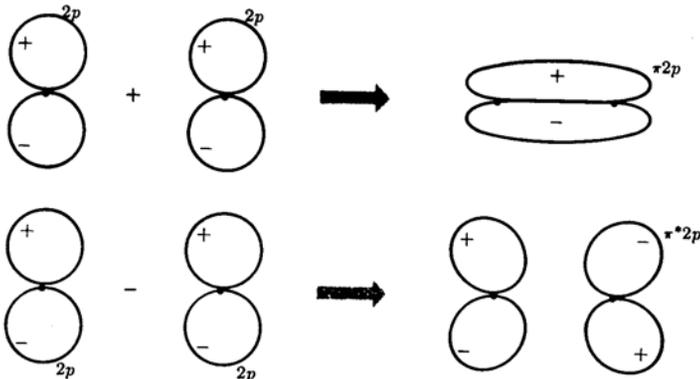
CLOA de orbitales atómicos np

Existen **dos posibilidades** en función de las propiedades de **simetría** y **orientación** de los orbitales atómicos

Solapamiento Frontal Formación de OM tipo σ (**enlazante** y **antienlazante**)



Solapamiento Lateral formación de OM tipo π (**enlazante** y **antienlazante**)



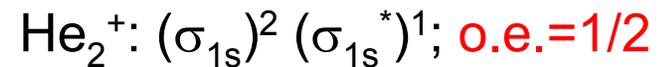
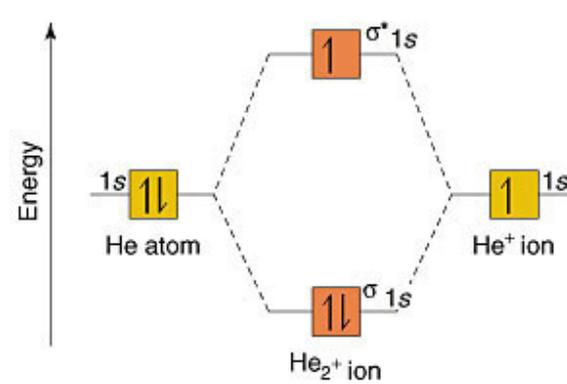
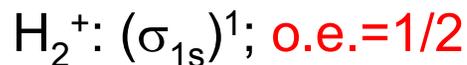
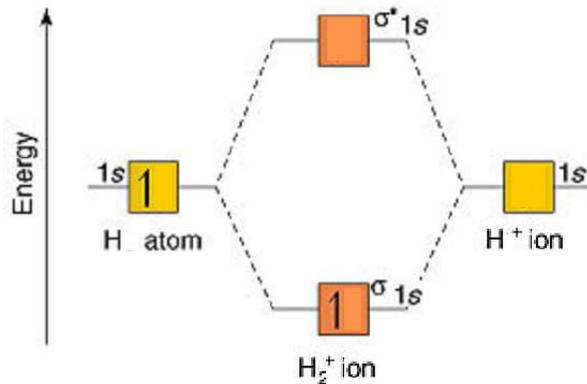
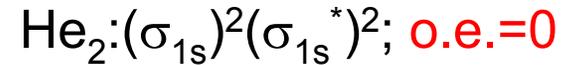
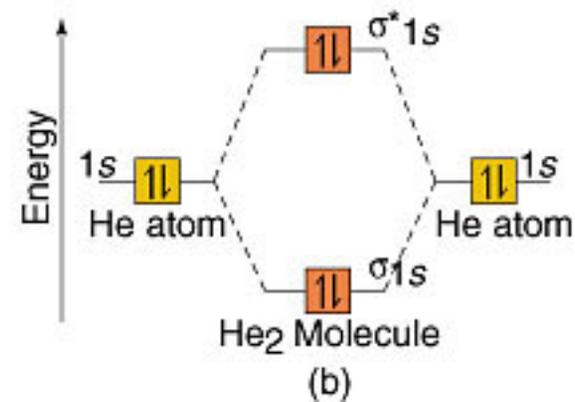
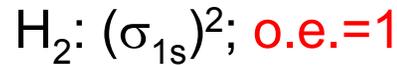
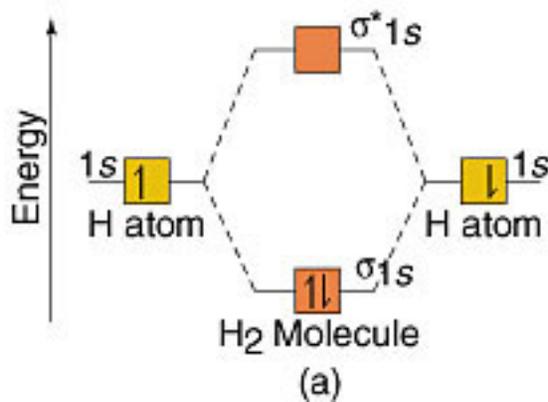
Configuración electrónica molecular: Reglas para su construcción.

De manera análoga a como se escriben las configuraciones electrónicas atómicas, se pueden escribir configuraciones electrónicas de las moléculas.

- (1) **Número de O.M.** es igual al **número de O.A.** que usamos para CLOA.
- (2) Un **O.M.** se construye por **CLOA de OA** de **similar energía y simetría adecuada.**
- (3) **El centro de gravedad de energía de los OA se conserva al realizar la CLOA.**
Cuanto más estable es un OM enlazante más inestable es el OM antienlazante correspondiente. La combinación de OA es tanto más eficaz cuanto más próximos en energía estén los OA que combinamos.
- (4) Para **distribuir los electrones**, los **OM** deben colocarse en un diagrama en **orden creciente de energía.**
- (5) En una **molécula estable** el número de **electrones** en OM **enlazantes** es siempre **mayor** que el número de **electrones** en OM **antienlazantes.**
- (6) Cada OM acomoda dos electrones con spines opuestos (**Principio de Pauli**).
- (7) Cuando se sitúan electrones en OM degenerados, la distribución más estable es la que permite mayor desapareamiento de spines (**Regla de Hund**)
- (8) El **número de electrones** en los OM **de la molécula** es igual a la suma de los **electrones de los átomos** que la forman.

Configuración electrónica molecular y diagrama de OM.

Son dos maneras equivalentes de representar la misma información sobre el enlace.



Orden de enlace

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\text{n.º de } e^- \text{ en OM enlazantes} - \text{n.º de } e^- \text{ en OM antienlazantes}}{2}$$

Sirve para predecir la estabilidad de una molécula:

En una **molécula estable** el número de **electrones** en OM **enlazantes** es siempre **mayor** que el número de **electrones** en OM **antienlazantes**.

Ej: He₂: (σ_{1s})² (σ_{1s}^{*})²; o.e.=0

El enlace no tiene estabilidad
y la molécula no puede existir

Es una medida cualitativa de la fuerza de un enlace:

Mayor orden de enlace supone **enlace más fuerte**.

Ej:

Orden de estabilidad relativa: H₂ > H₂⁺ > He₂⁺ > He₂
o.e. H₂⁺ = o.e. He₂⁺; en H₂⁺ hay menor repulsión e⁻-e⁻

Diagramas de O.M. de moléculas diatómicas homonucleares de elementos del 2º Periodo

Para moléculas con más de 8 electrones es necesario considerar también los O.A. 2p

La interacción σ_{2p} es más eficaz que la π_{2p}

(O.M. σ enlazante de menor energía y antienlazante de mayor energía que los π)

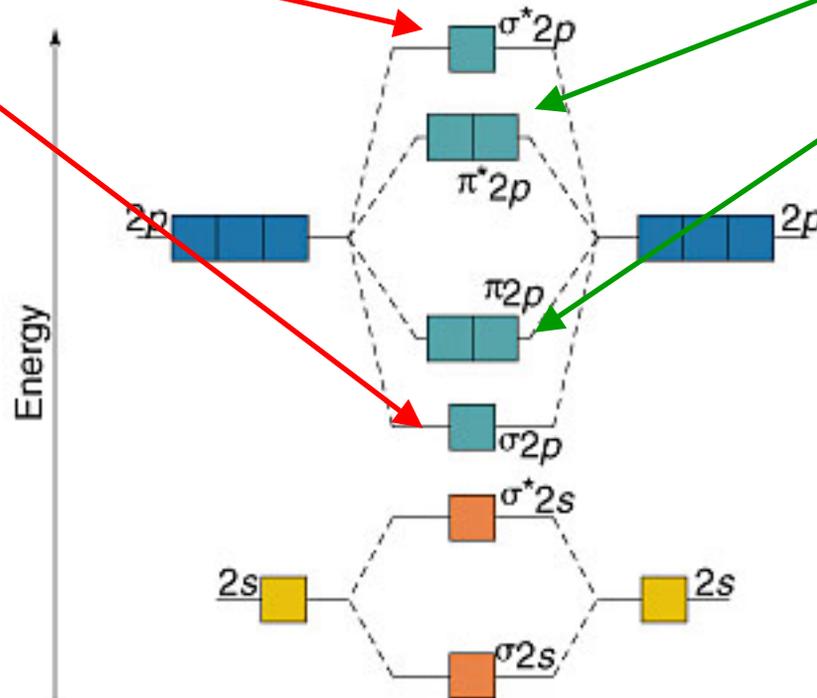
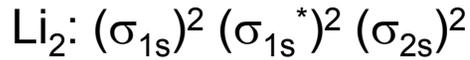
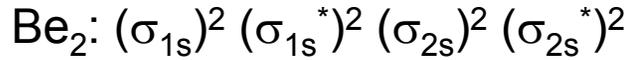


Diagrama de O.M. esperado

1) Li₂ y Be₂



o.e.=1, molécula estable y diamagnética



o.e.=0, no existe la molécula Be₂

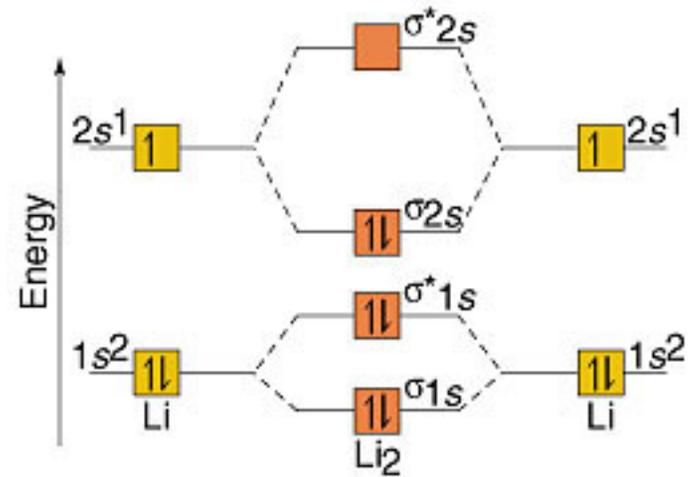
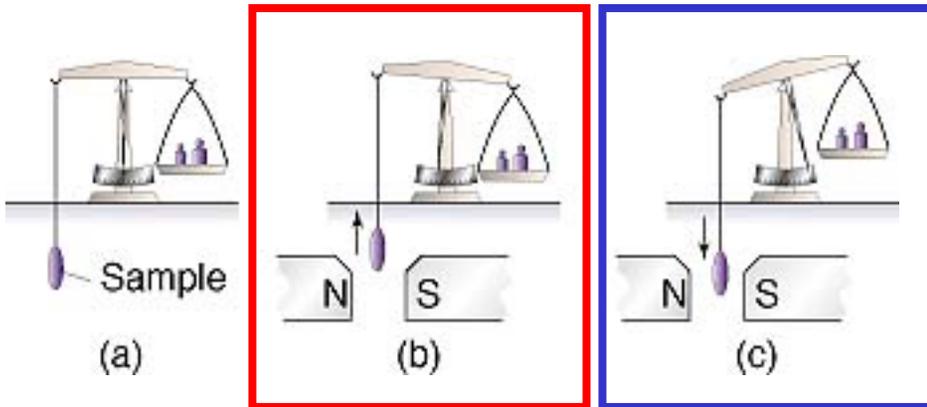


Diagrama O.M. de la molécula Li₂

Comportamiento magnético

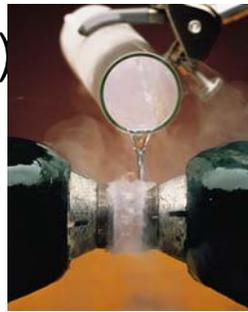


Sustancias diamagnéticas:

repelen el campo magnético
(NO tienen electrones desapareados)

Sustancias paramagnéticas:

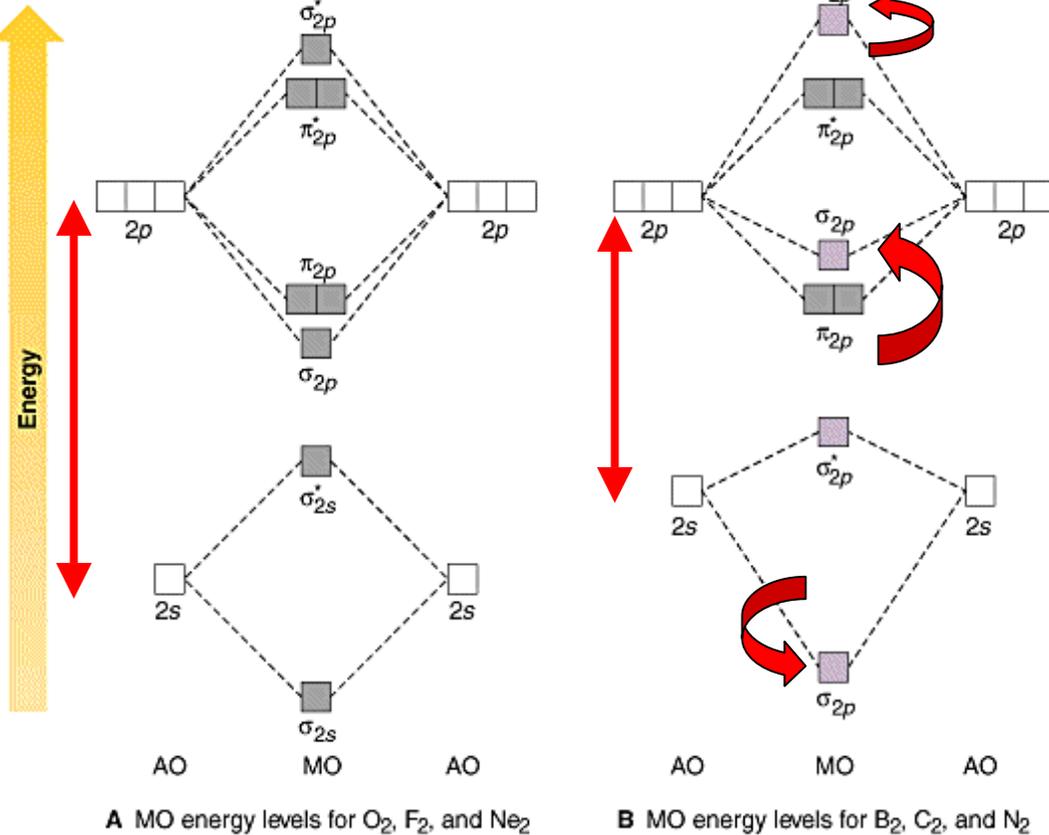
son atraídas por el campo magnético
(tienen electrones desapareados)



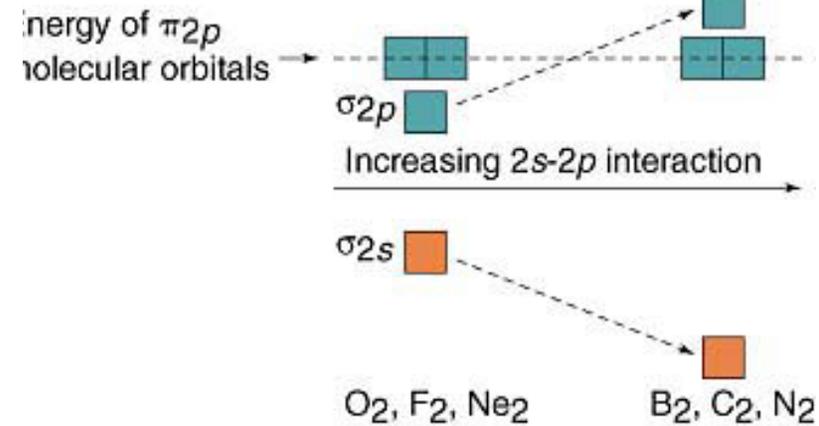
2) B_2 , C_2 , N_2 , O_2 y F_2 Es necesario considerar también los O.A. 2p

Without 2s - 2p mixing

With 2s - 2p mixing



¿Por qué se da la inversión entre los O.M. σ_{2pz} y π_{2p} ?



Diagramas de O.M. de moléculas diatómicas homonucleares de elementos del 2º Periodo

| | Large 2s-2p interaction | | | Small 2s-2p interaction | | |
|----------------------|---|---|---|---|---|---|
| | B ₂ | C ₂ | N ₂ | O ₂ | F ₂ | Ne ₂ |
| $\sigma^* 2p$ | <input type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> |
| $\pi^* 2p$ | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> |
| $\sigma 2p$ | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> |
| $\pi 2p$ | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> |
| $\sigma^* 2s$ | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> |
| $\sigma 2s$ | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> | <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> <input style="border: 1px solid black;" type="checkbox"/> |
| Bond order | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Bond energy (kJ/mol) | 290 | 620 | 941 | 495 | 155 | — |
| Bond length (Å) | 1.59 | 1.31 | 1.10 | 1.21 | 1.43 | — |
| Magnetic behavior | Paramagnetic | Diamagnetic | Diamagnetic | Paramagnetic | Diamagnetic | — |

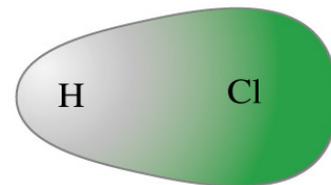
Diagramas de O.M. de moléculas diatómicas heteronucleares (AB)

Los O.M. en moléculas heteronucleares **NO** poseen carácter **simétrico** en cuanto a la **compartición de los electrones por los núcleos** enlazados.

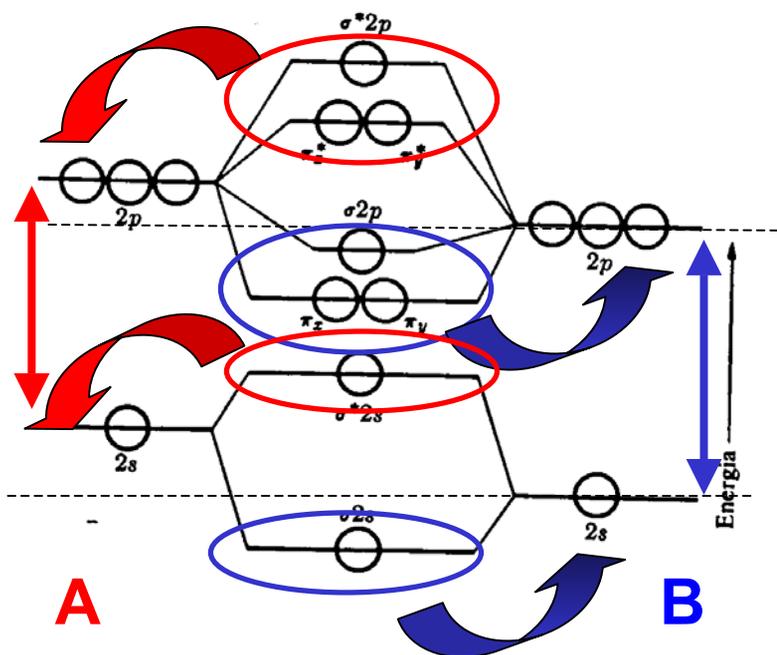
Nonpolar covalent bond



Polar covalent bond



En moléculas AB constituidas por átomos de número atómico pequeño y similares (ej. BN, NO, CN) es posible utilizar un modelo similar al de moléculas A₂



Los O.M. enlazantes están energéticamente **más próximos** a los O.A. del átomo más electronegativo (**B**) (mayor Z^*); y los O.M. antienlazantes están **más próximos** a los O.A. del átomo menos electronegativo (**A**) (menos Z^*)

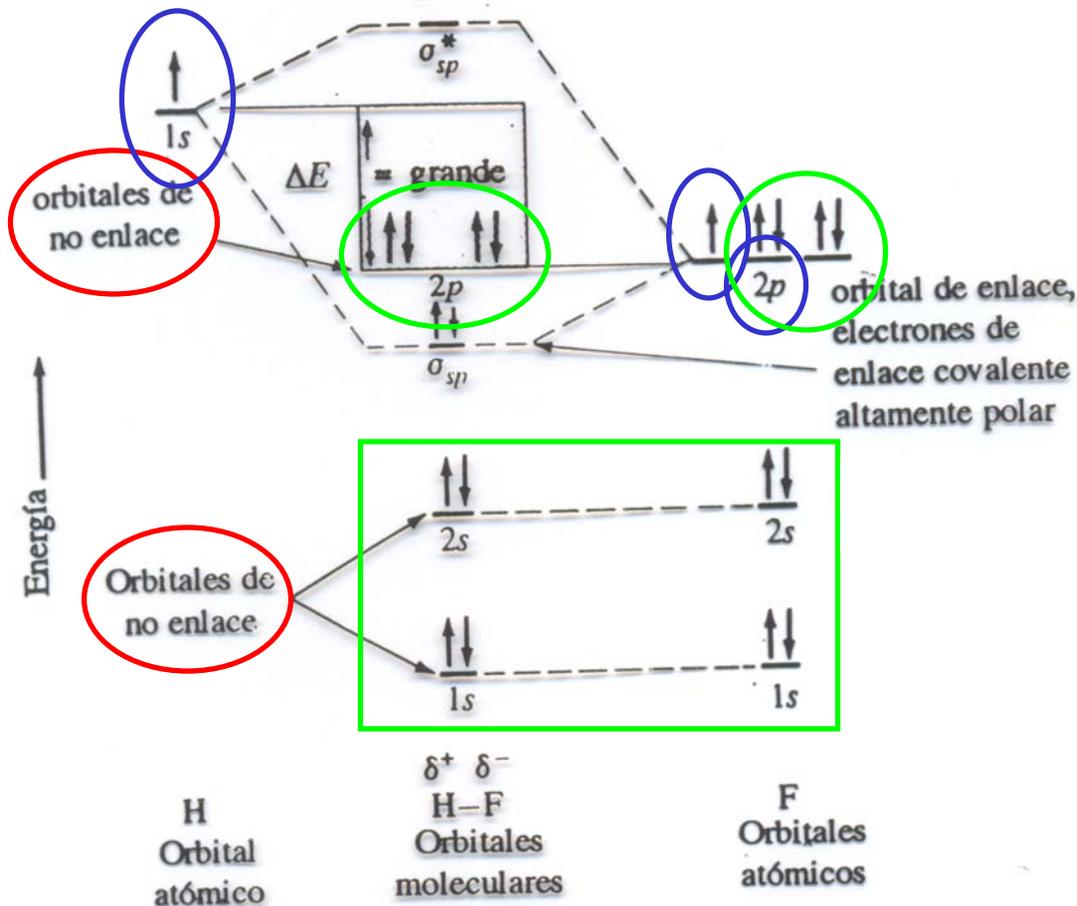
La **densidad electrónica** de los O.M. enlazantes está **más concentrada** sobre el átomo más electronegativo mientras que la de los O.M. antienlazantes lo está sobre el menos electronegativo

$$\chi(B) > \chi(A)$$

Distribución asimétrica de la densidad electrónica

Un **O.M.** se construye por **CLOA de OA de similar energía y simetría adecuada.**

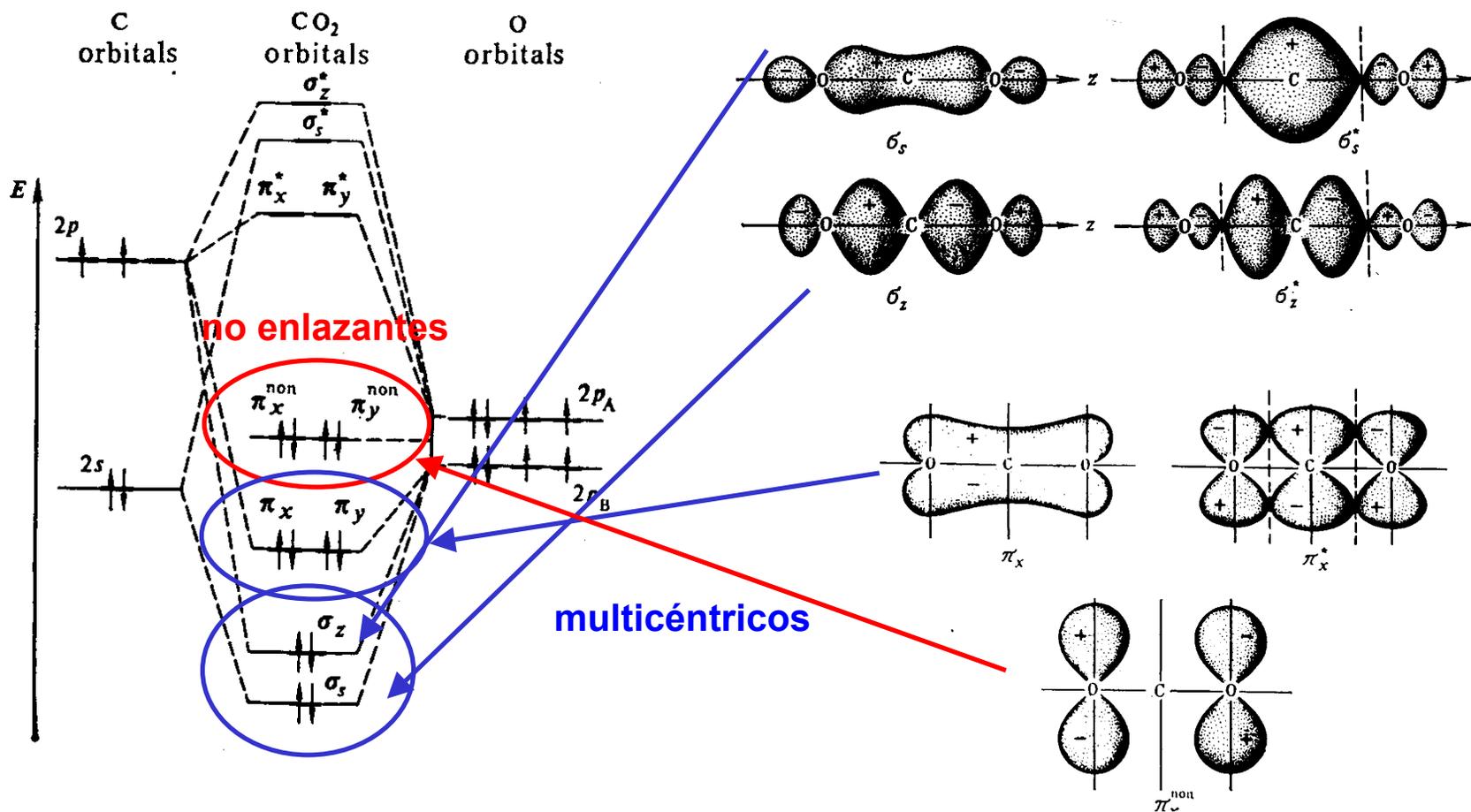
Cuando la diferencia entre los números atómicos de A y B es muy grande, los orbitales que dan lugar a los Orbitales Moleculares **NO** son del mismo tipo (s, p, etc..)



Aplicación a moléculas poliatómicas:

OM multicéntricos y OM no enlazantes

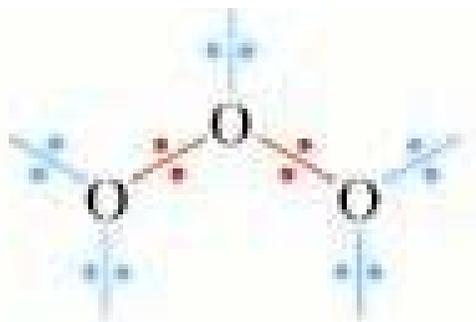
Ej: Molécula lineal CO_2



Ej: Molécula angular O_3 (Ozono)

enlaces $\sigma \rightarrow$ **ESQUELETO** (geometría)

enlaces $\pi \rightarrow$ **REFORZAMIENTO** enlace



(a) Esqueleto de enlaces σ



(b) Orbital molecular π deslocalizador

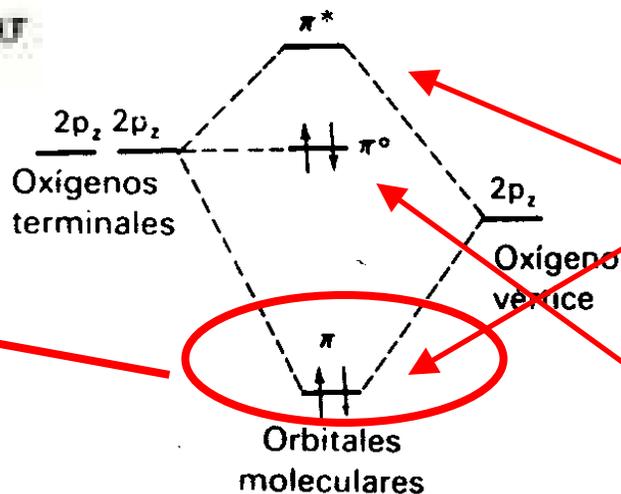
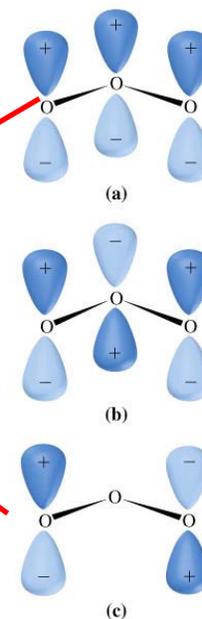
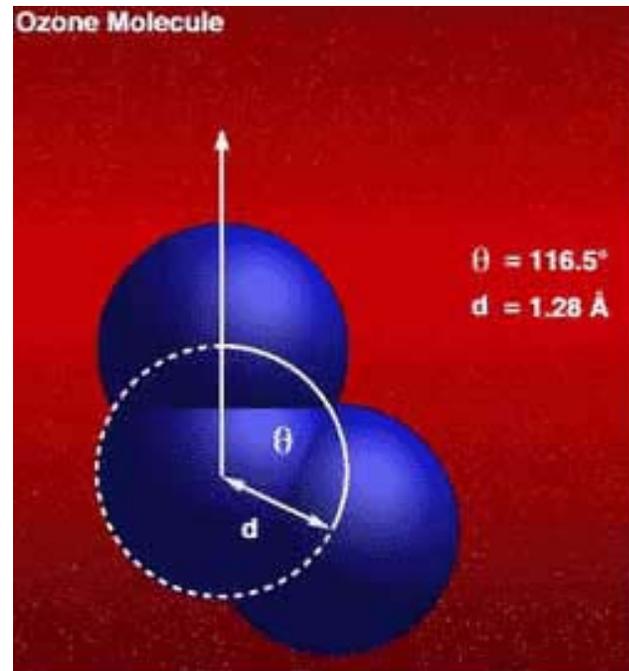
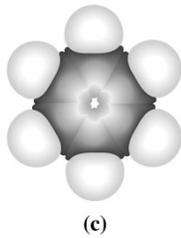
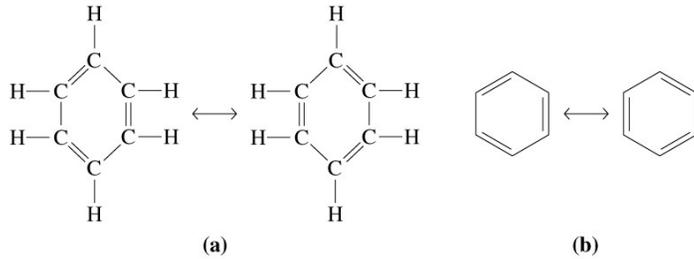


FIG. 7-6. Diagrama de niveles de energía en el O_3



Ej: Electrones deslocalizados



Benceno

