

Para la formación de orbitales moleculares

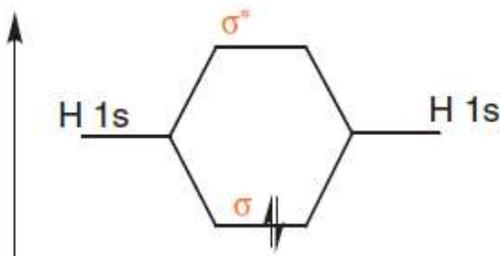
- Simetría. Traslape positivo
- Las energías de los orbitales participantes deben ser similares

1

1

El caso más sencillo

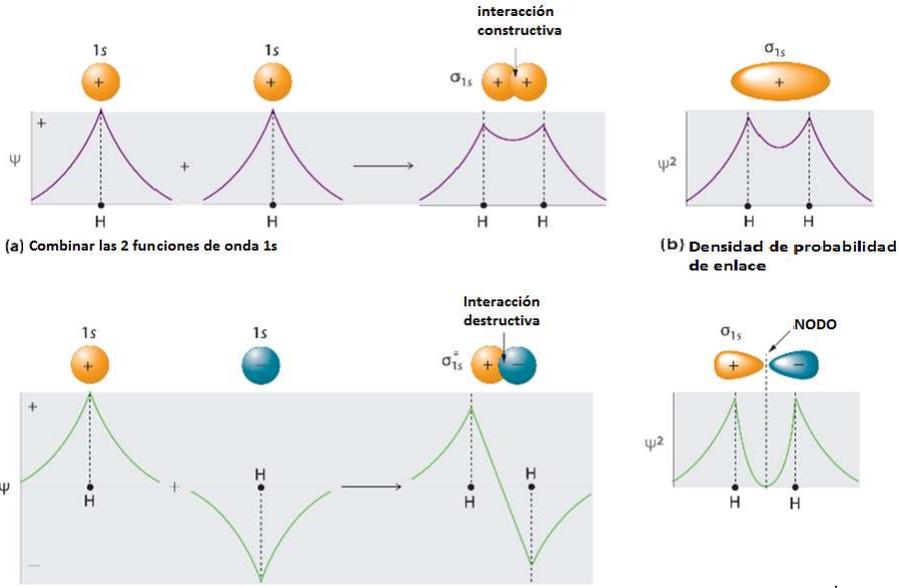
Orbitales esféricos s del hidrógeno (mismo elemento)



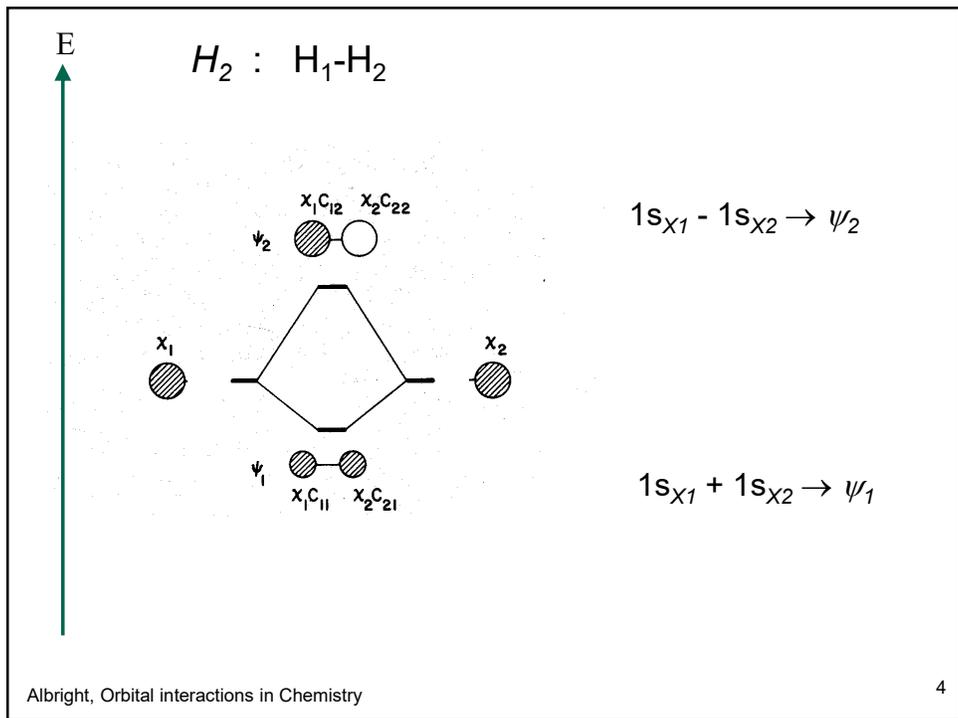
2

2

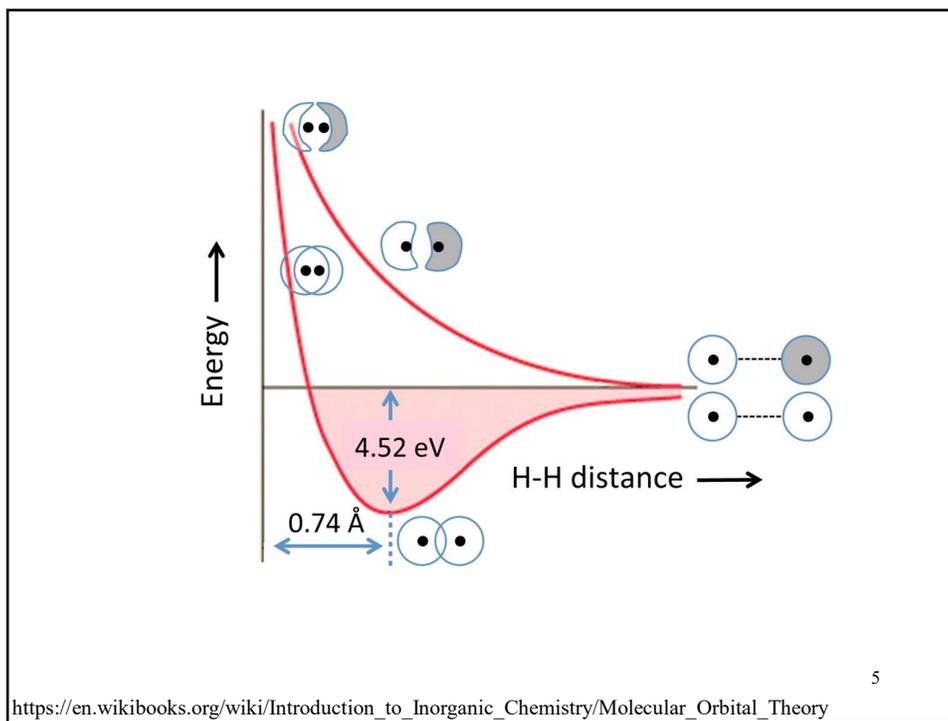
El caso más sencillo



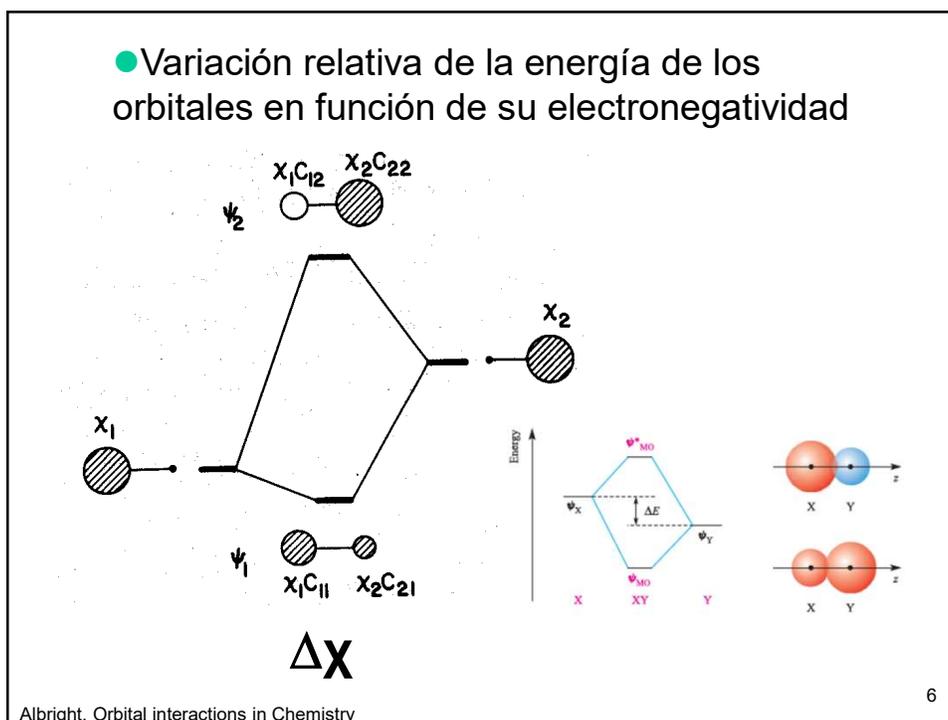
3



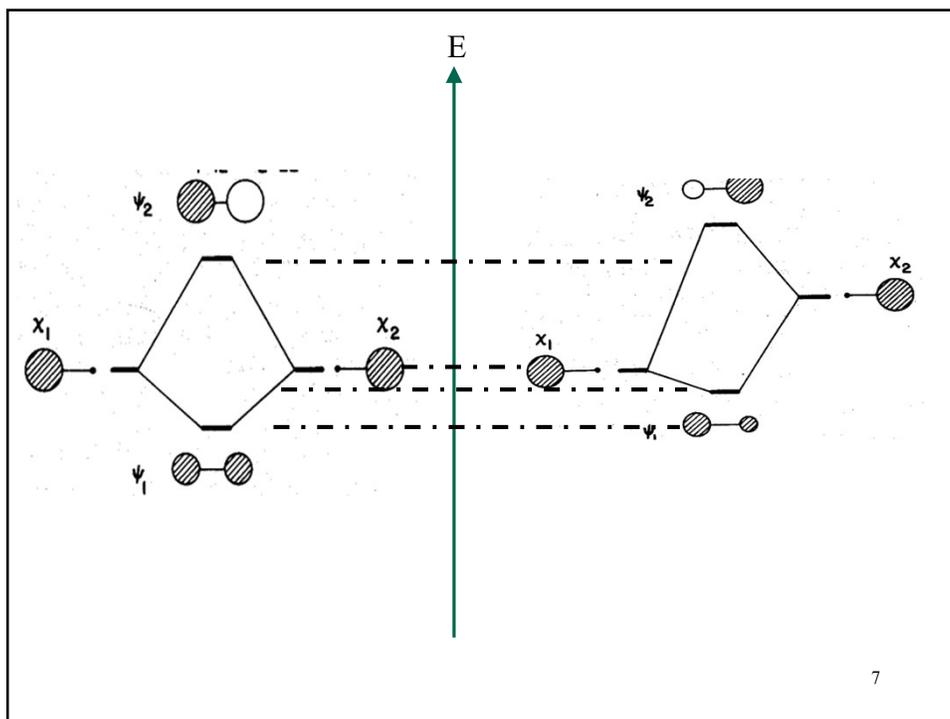
4



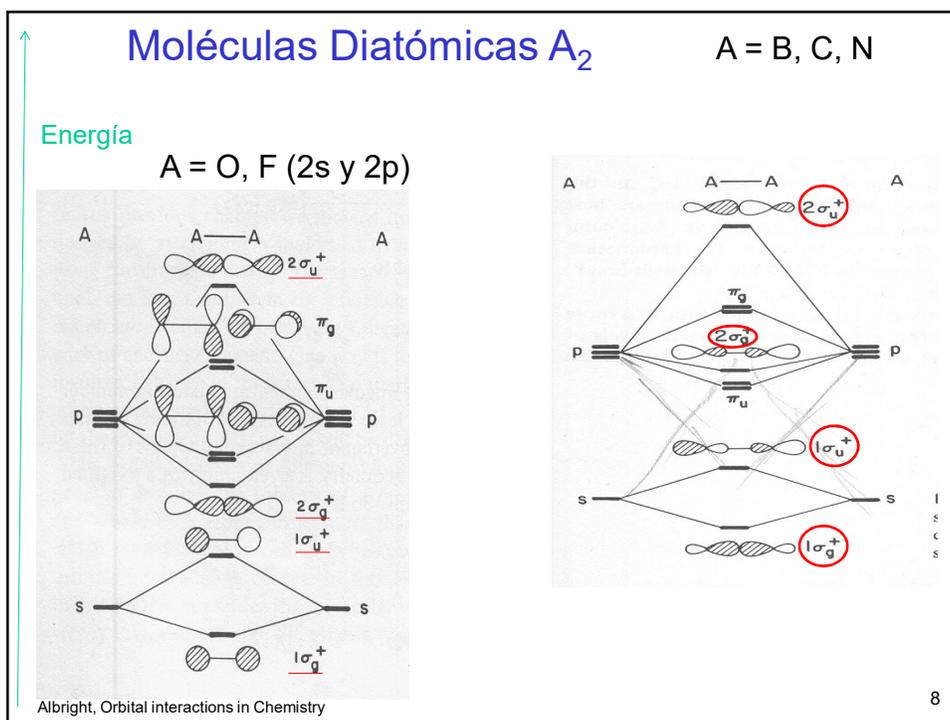
5



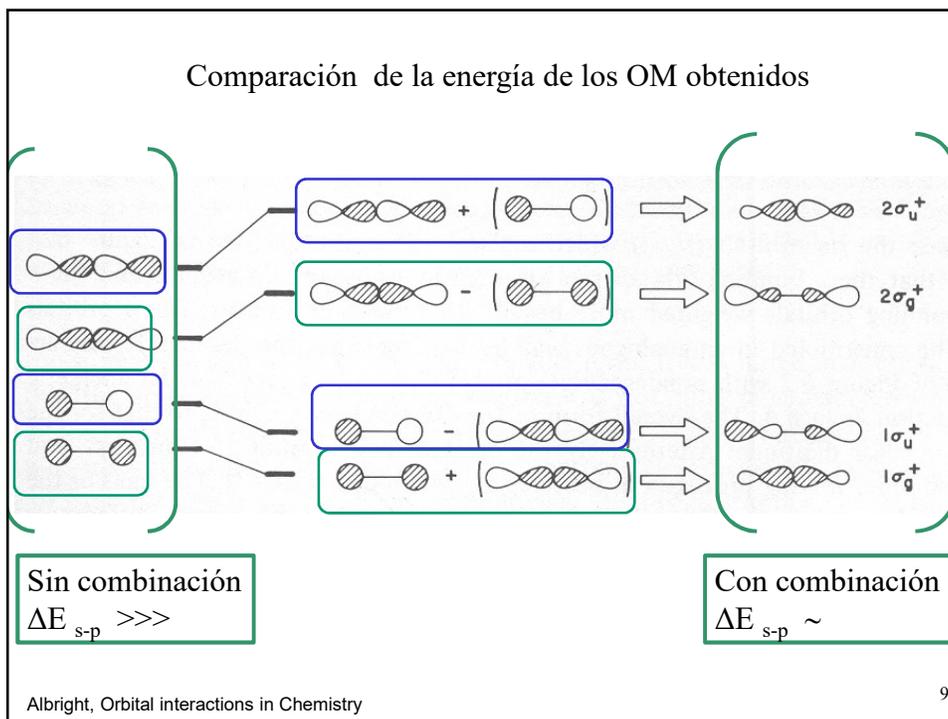
6



7



8



9

Moléculas Diatómicas

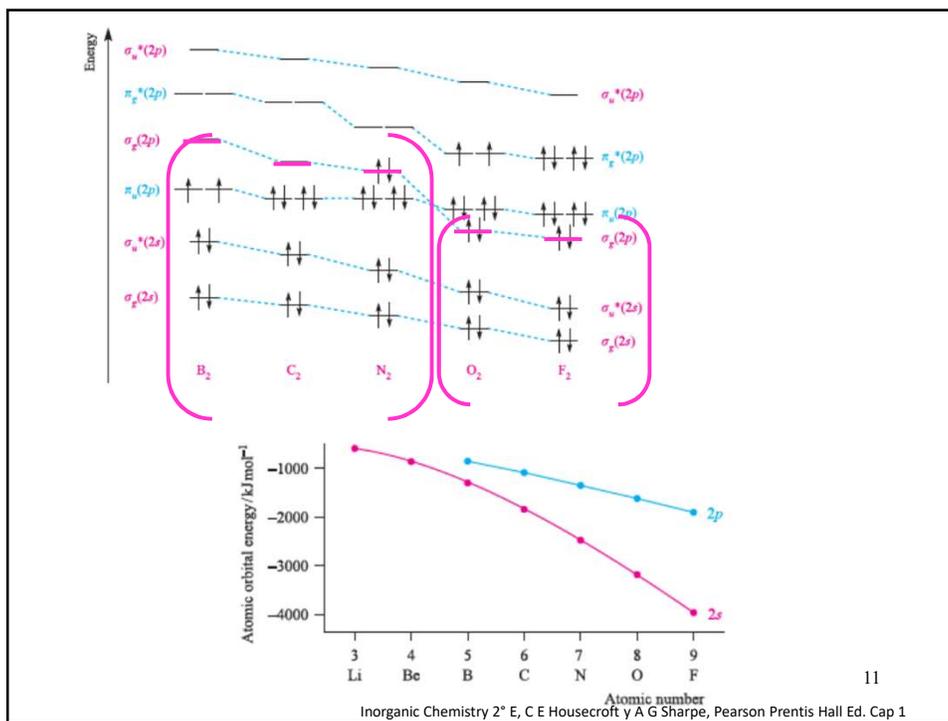
Atomic Orbital Energies and Symmetry Properties

	Energy (au)				Symmetry	
	H	Li	C	F		
1s	-0.5	-2.48	-11.33	-26.38		σ
2s		-0.20	-0.71	-1.57		σ
2p			-0.43	-0.73		σ and π

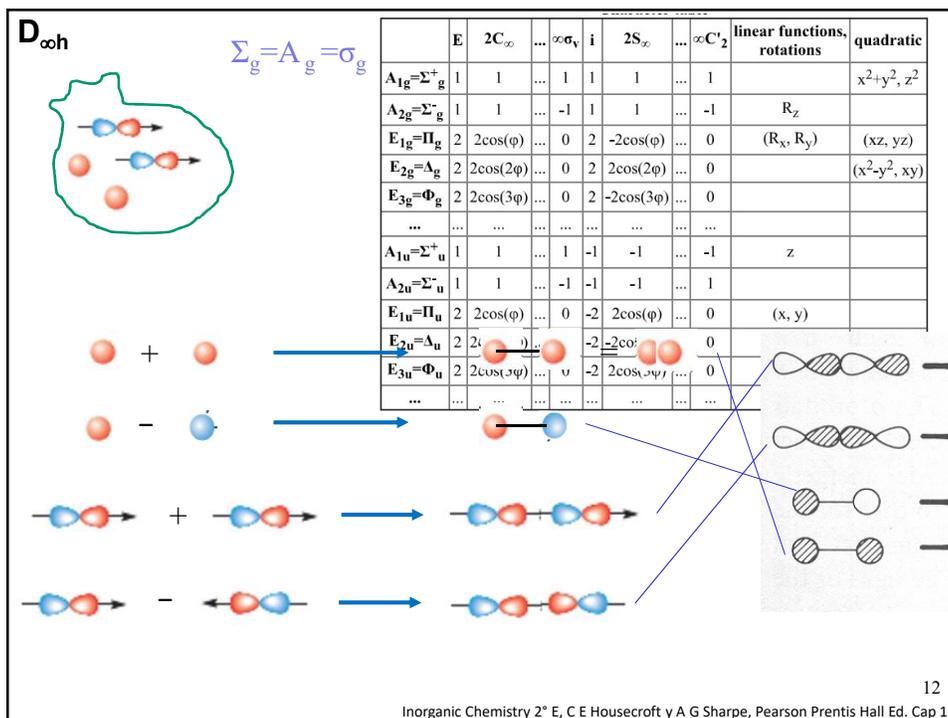
Numerical Hartree-Fock AO energies (a.u., minus sign omitted):

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	2.4777	4.7327	7.6953	11.3384	15.6664	20.6809	26.3827	32.7724
2s	0.1963	0.3093	0.4947	0.7121	0.9637	1.2504	1.5725	1.9304
2p			0.3099	0.4069	0.5087	0.6162	0.7300	0.8504

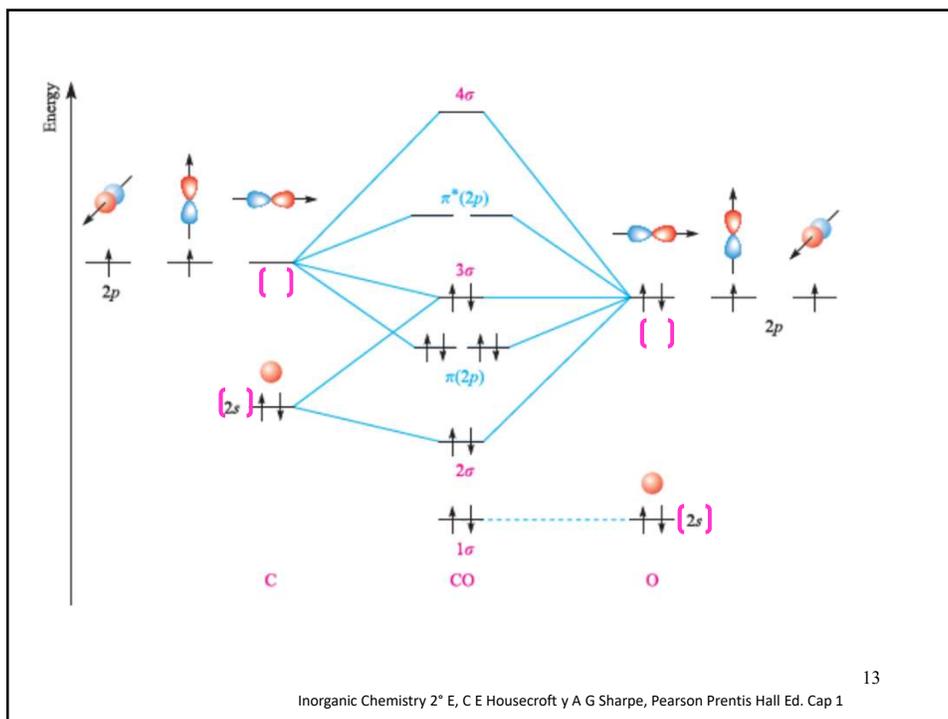
10



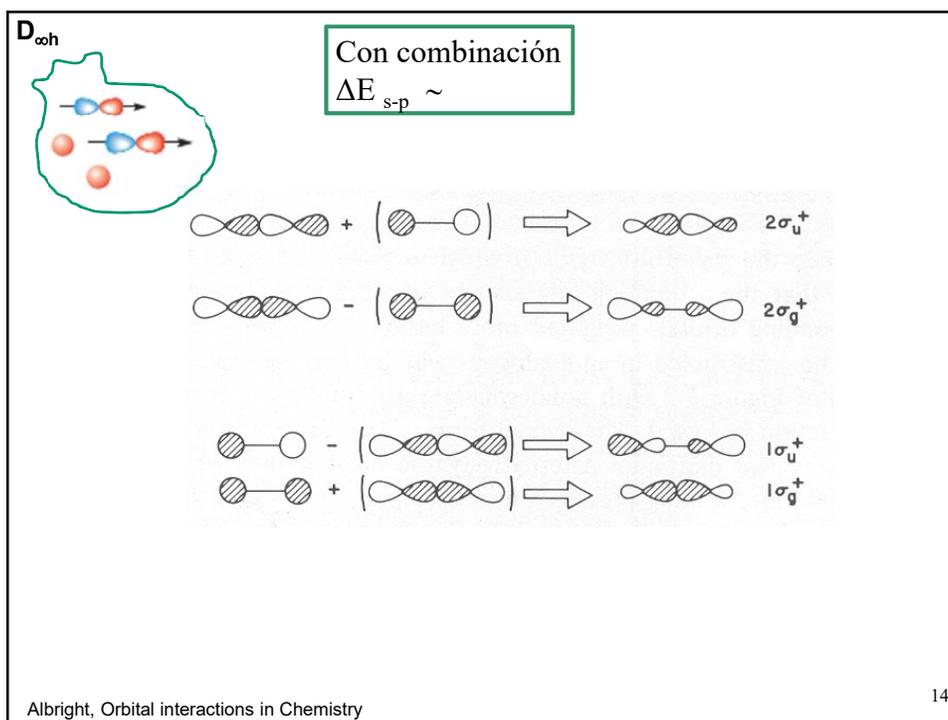
11



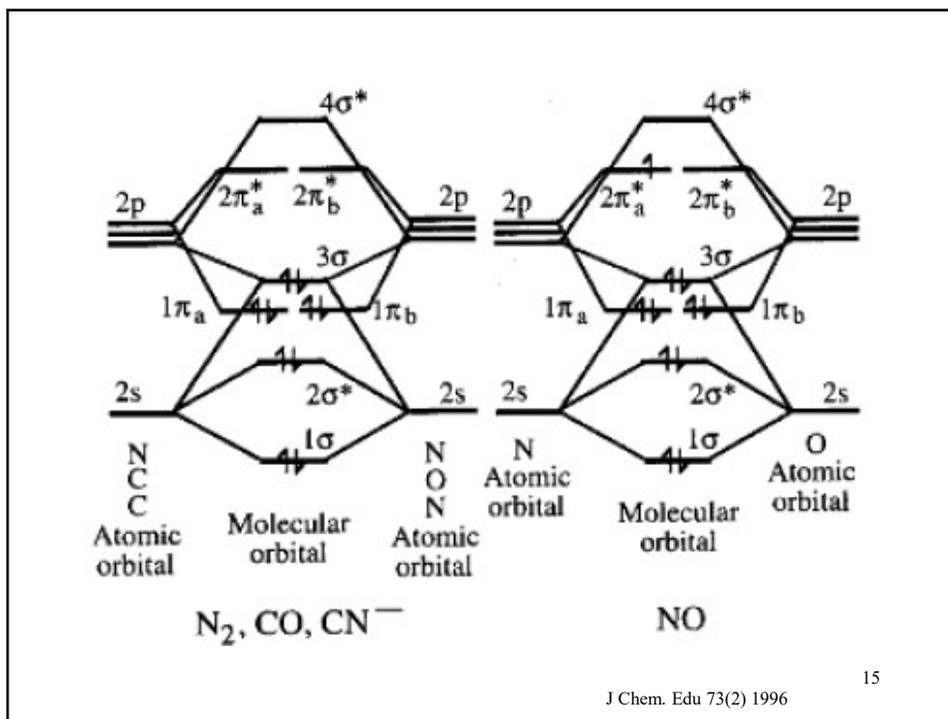
12



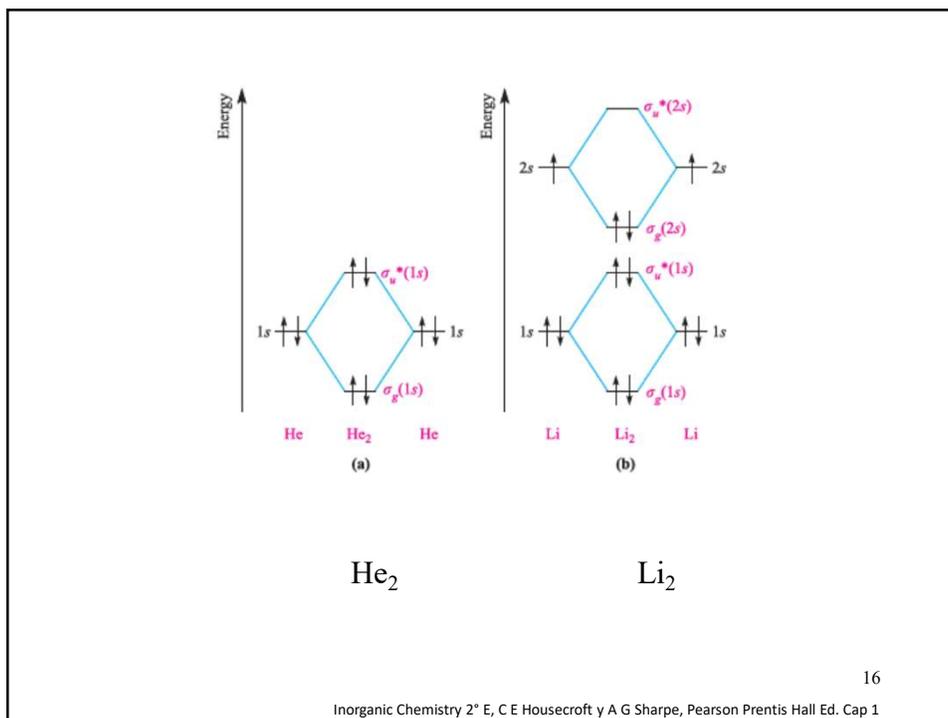
13



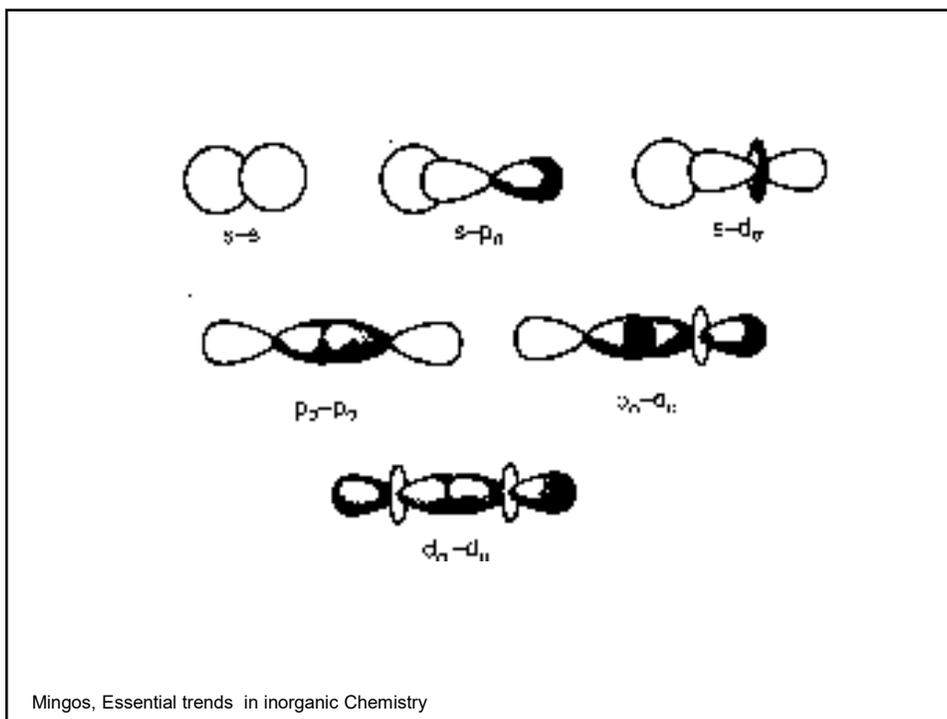
14



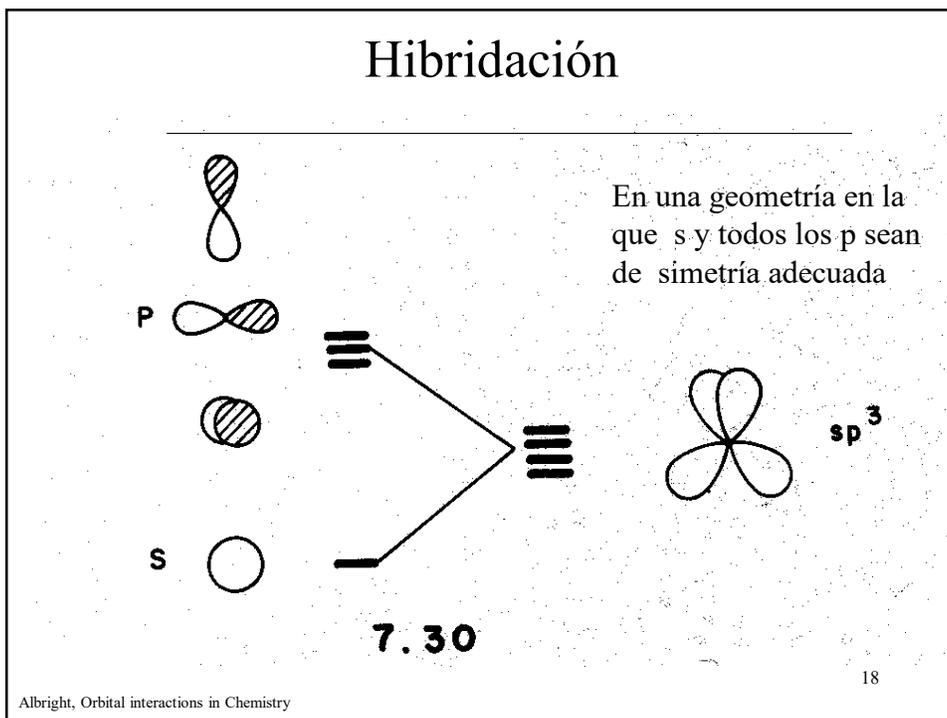
15



16



17



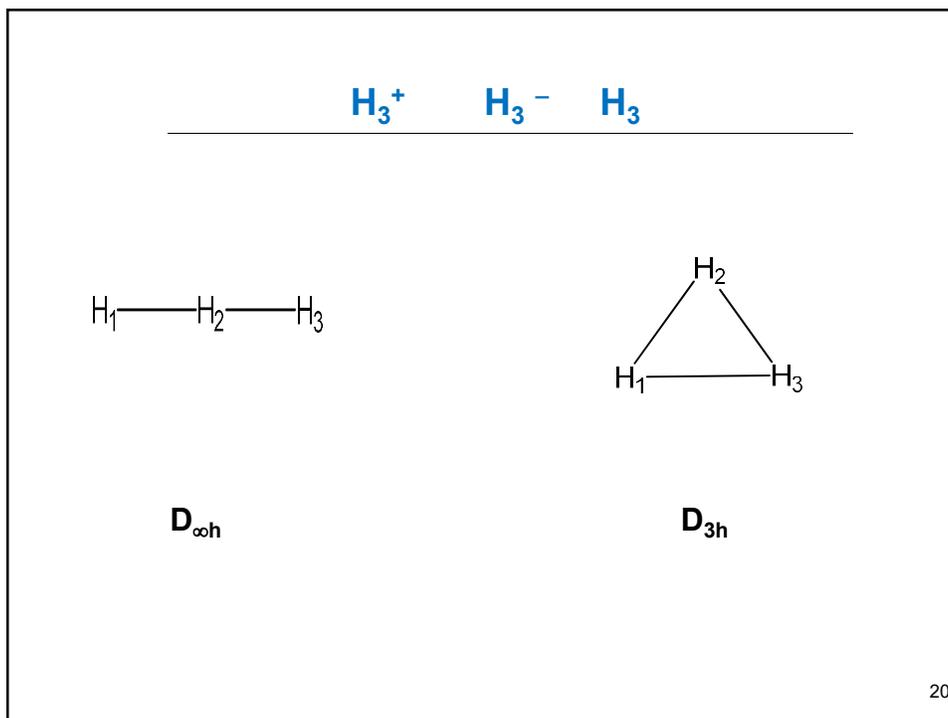
18

(pm)	R_{cov}	$r_{\text{max ns}}$	$r_{\text{max np}}$
C	77	65	64
Si	117	95	115
Ge	122	95	119
Sn	140	110	137
Pb	144	107	140

	C
1s	-11.33
2s	-0.71
2p	-0.43
	Energy (au)

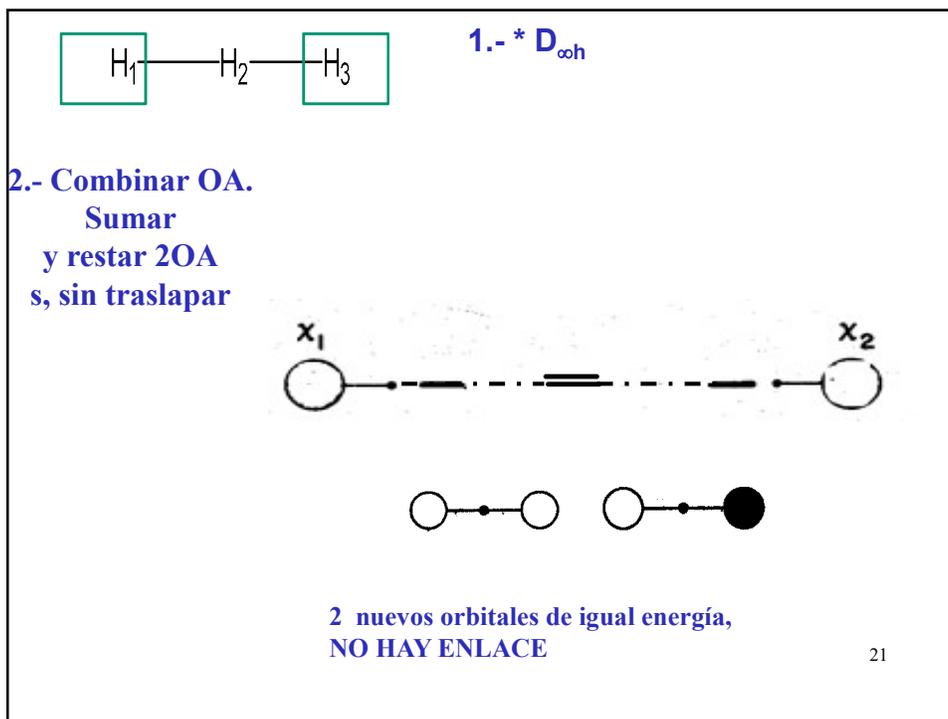
19

19

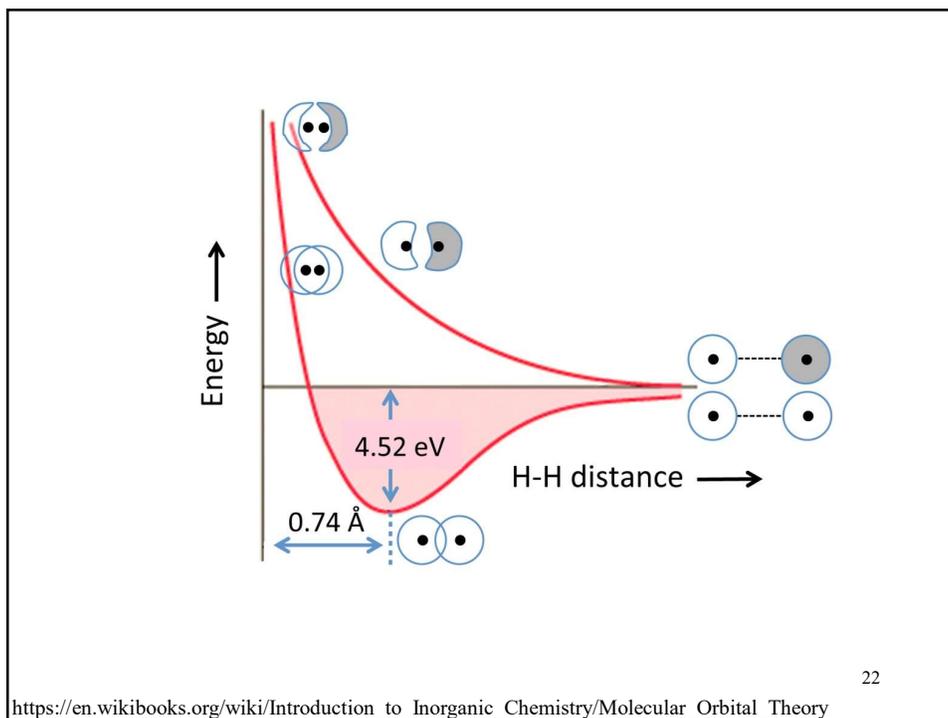


20

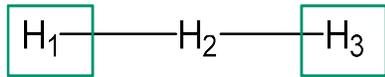
20



21

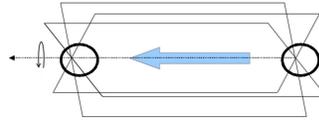
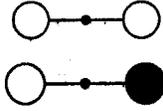


22



3.- Asignar simetría a los nuevos orbitales

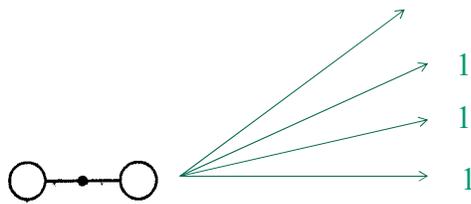
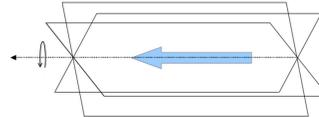
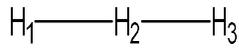
2 orbitales de igual energía,
NO HAY ENLACE



$\Sigma = A = \sigma$

	E	$2C_{\infty}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}$...	∞C_2	linear functions, rotations	quadratic
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1		x^2+y^2, z^2
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_z	
$E_{1g} = \Pi_g$	2	$2\cos(\varphi)$...	0	2	$-2\cos(\varphi)$...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_{2g} = \Delta_g$	2	$2\cos(2\varphi)$...	0	2	$2\cos(2\varphi)$...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_{3g} = \Phi_g$	2	$2\cos(3\varphi)$...	0	2	$-2\cos(3\varphi)$...	0		
...		
$A_{1u} = \Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
$A_{2u} = \Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
$E_{1u} = \Pi_u$	2	$2\cos(\varphi)$...	0	-2	$2\cos(\varphi)$...	0	(x, y)	
$E_{2u} = \Delta_u$	2	$2\cos(2\varphi)$...	0	-2	$-2\cos(2\varphi)$...	0		
$E_{3u} = \Phi_u$	2	$2\cos(3\varphi)$...	0	-2	$2\cos(3\varphi)$...	0		
...		

23



$\Sigma_g^+ \circ \sigma_g^+ \circ A_{1g}$

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$...	∞C_2
A_{1g}	1	1	...	1	1	1	...	1

24

24

$\Sigma u^+ \sigma_u^+ \circ A_{1u}$

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$...	∞C_2
A_{1u} σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1

El anterior fue: $\Sigma g^+ \sigma_g^+ \circ A_{1g}$

$\Sigma g^+ \sigma_g^+ \circ A_{1g}$

25

25

$H_3^+ \circ H_3^-$

$H_1 \rightarrow H_3$ $H_1 - H_2 - H_3$ H_2
($D_{\infty h}$)

$\psi_3 (2\sigma_g^+)$

$\psi_2 (\sigma_u^+)$

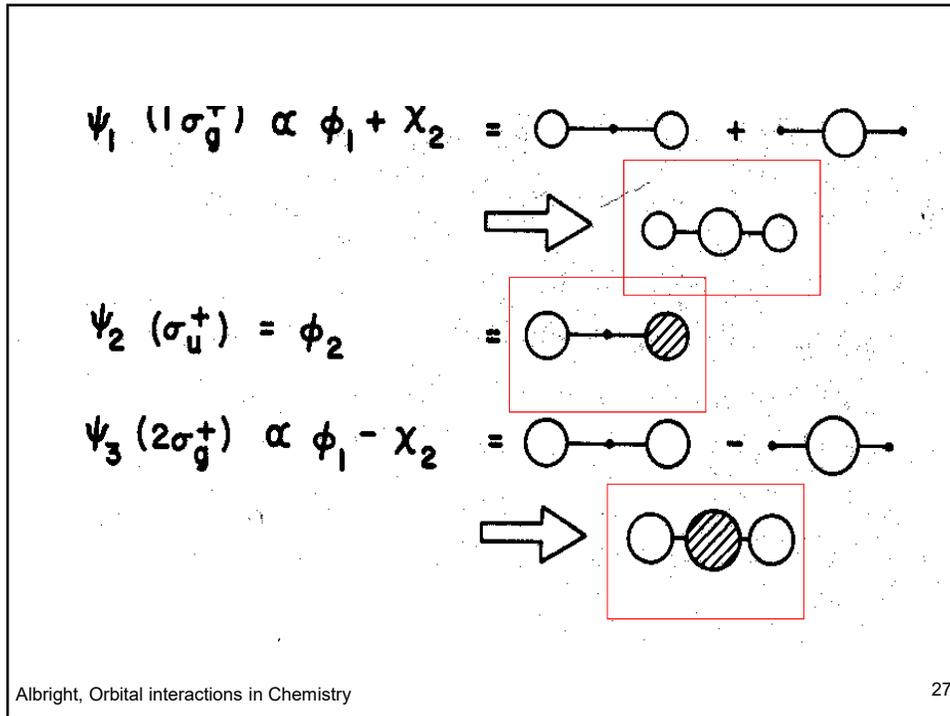
$\psi_1 (1\sigma_g^+)$

σ_u^+ σ_g^+ X_2

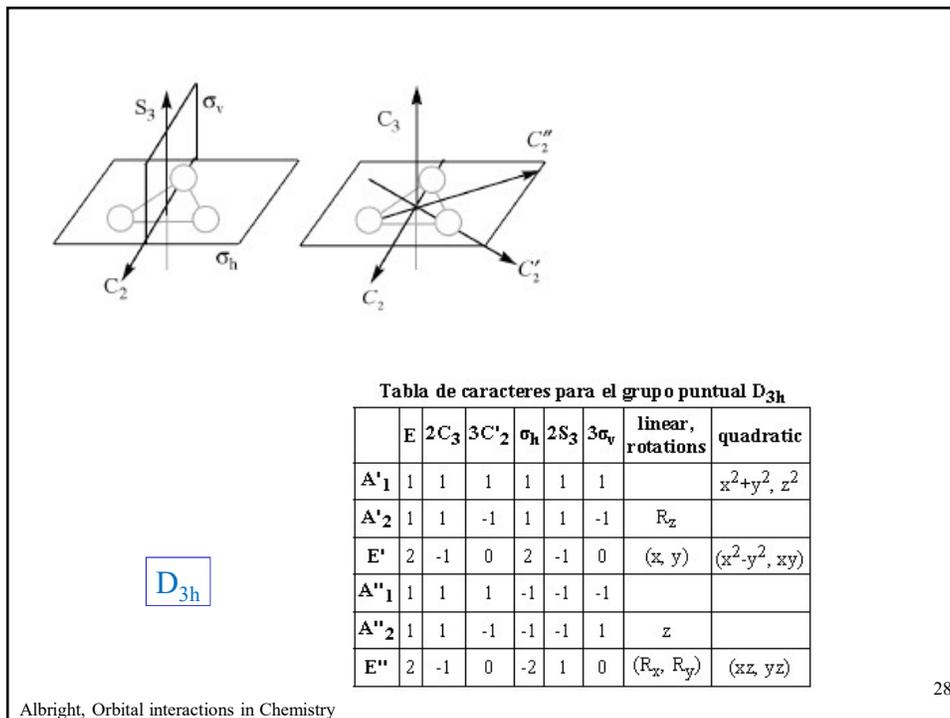
2 OM A_{1g} 1 OA: s

26
Albright, Orbital interactions in Chemistry

26



27



28

Conduir paso a paso el OM, no es posible porque la más sencilla combinación no pertenece al grupo puntual D_{3h} :

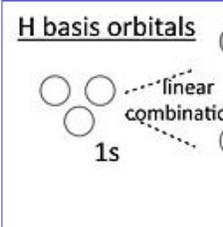
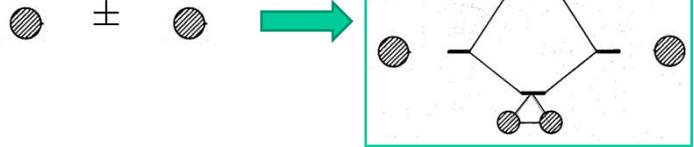


Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

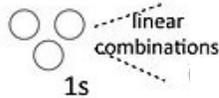
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Albright, Orbital interactions in Chemistry

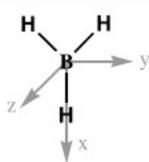
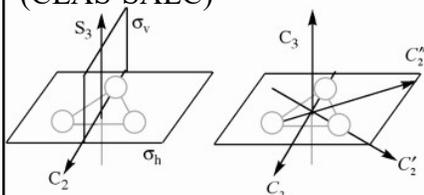
29

29

H basis orbitals



Combinación Lineal Adaptada por Simetría (CLAS-SALC)



Generar la representación irreducible

$\Gamma: 3$ E $2C_3$ $3C_2$ σ_h $2S_3$ $3\sigma_v$

Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Obtener el carácter de los 3 orbitales frente a cada operación del grupo::

Si el s cambia de posición al aplicar la operación , le corresponde 0

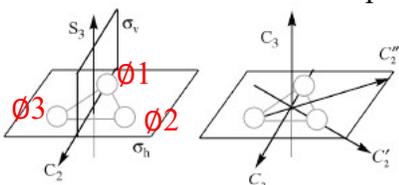
Si permanecen invariables aportan un 1

Si se invierten entonces aportan un -1

30

30

Combinación Lineal Adaptada por Simetría (CLAS-SALC)



señalo como ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{3H}	3	0	1	3	0	1

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0

$$A'_1 = 1/12(1*3*1+2*0*1+3*1*1+1*3*1+2*0*1+3*1*1) = 12/12=1 A'_1$$

$$A'_2 = 1/12(1*3*1+2*0*1+3*1*-1+1*3*1+2*0*1+3*1*-1) = 0/12=0 A'_2$$

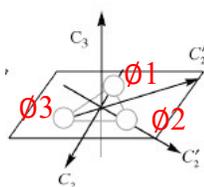
$$E' = \frac{1}{12}(1*3*2 + 2*0*-1 + 3*1*0 + 1*3*2 + 2*0*-1 + 3*1*0) = 1 E'$$

$$\Gamma_{3H} = A'_1 + E' \quad \longrightarrow \quad n_i = \frac{1}{h} \sum g_r X_r(R) X_i(R)$$

Albright, Orbital interactions in Chemistry

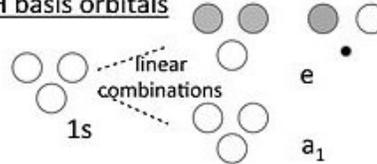
31

31



$$\Gamma_{3H} = A'_1 + E'$$

H basis orbitals



Operador de Proyección

D_{3h}	E	C_3^1	C_3^{-1}	C_2^1	C_2^2	C_2^3	σ_h	S_3	S_3^{-1}	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3
Φ_1	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_1	Φ_2	Φ_3
a_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

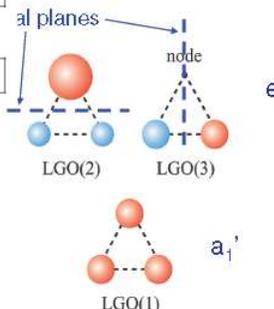
$$a_1 = 4(\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3)$$

e'	2	-1	-1	0	0	0	2	-1	-1	0	0	0
------	---	----	----	---	---	---	---	----	----	---	---	---

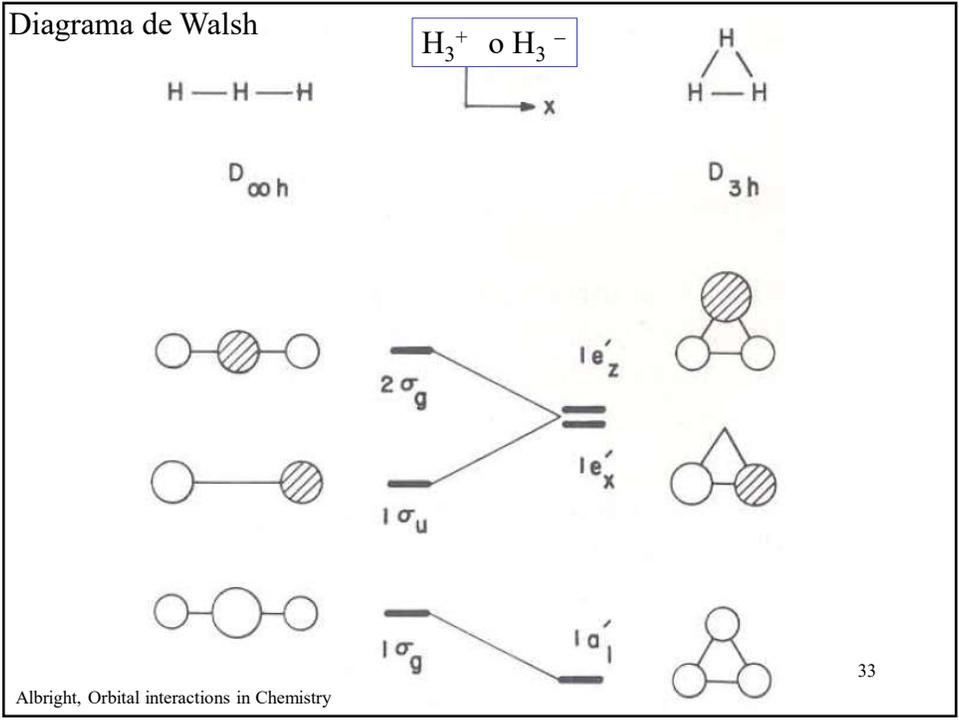
$$e' = 2(2\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3)$$

Como es bidimensional debe tener dos representaciones

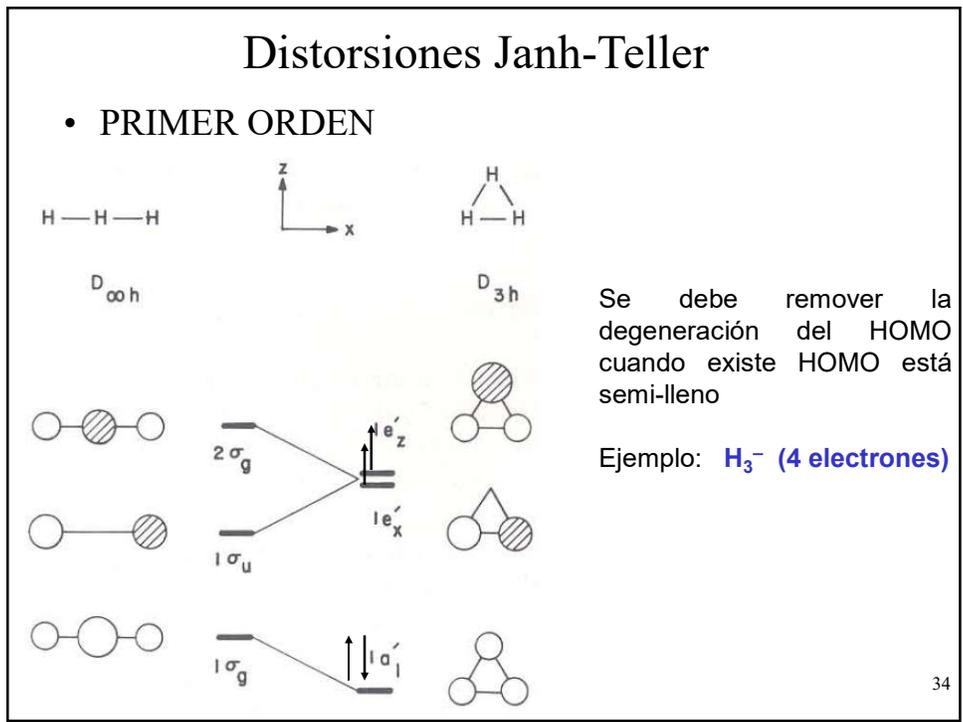
$$\frac{C_3(2\Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3) - (-\Phi_1 + 2\Phi_2 - \Phi_3)}{3\Phi_1 - 3\Phi_2 - 0} = \frac{3(\Phi_1 - \Phi_2)}{3(\Phi_1 - \Phi_2)}$$



32

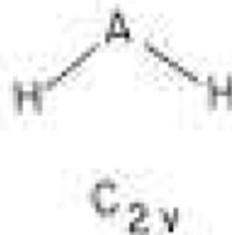
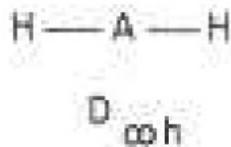


33



34

AH₂



Albright, Orbital interactions in Chemistry

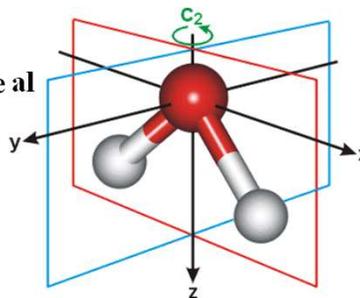
35

35

MOLÉCULA DE AH₂

Debe determinarse el grupo puntual de la geometría propuesta
una molécula triatómica angular pertenece al grupo puntual: C_{2v}

El eje C₂ se elige como eje z.

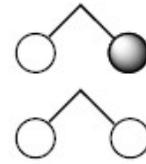


C _{2v}	E	C ₂	σ _v (xz)	σ _{v'} (yz)		
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	yz

Albright, Orbital interactions in Chemistry

36

Los orbitales s de los hidrógenos, tomados como un par,
 Determinar el conjunto de caracteres del conjunto
 ensayando con las operaciones de simetría del grupo
 designado (C_{2v}).



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

37

Lo mismo se hace con cada uno de los orbitales del O
 Se determinará el conjunto de caracteres del conjunto,
 ensayando con las operaciones de simetría del grupo
 designado (C_{2v}). **Por ejemplo para p_x**

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Albright, Orbital interactions in Chemistry

38

38

P_z

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

39

39

Los orbitales atómicos o grupos de orbitales con la misma simetría se combinan para dar los correspondientes orbitales moleculares

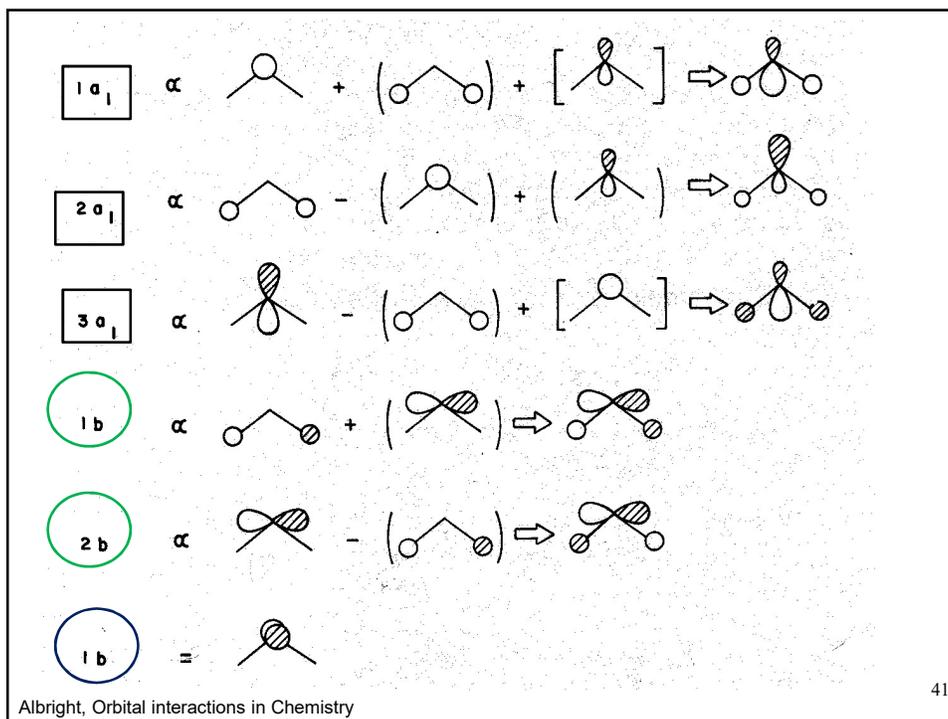
El grupo de orbitales de los hidrógenos A_1 se combina con los orbitales s y p_z del oxígeno para formar tres orbitales moleculares uno enlazante, Ψ_1 , otro prácticamente no enlazante, Ψ_3 y otro antienlazante Ψ_5 .

El grupo de orbitales de los hidrógenos B_1 se combina con el orbital p_x del oxígeno para dar dos orbitales moleculares uno enlazante, Ψ_2 , y otro antienlazante Ψ_6 .

El orbital p_y del oxígeno no se combina y permanece como no enlazante Ψ_4

40

40



41

41

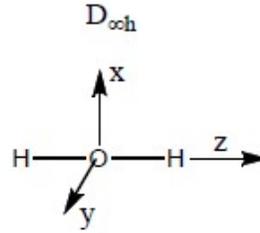
2 orbitales de igual energía,
NO HAY ENLACE

	E	$2C_{\infty}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}$	∞C_2	linear functions, rotations	quadratic
$A_{1g}=\Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	...	1	x^2+y^2, z^2
$A_{2g}=\Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	...	-1	R_z
$E_{1g}=\Pi_g$	2	$2\cos(\varphi)$...	0	$2-2\cos(\varphi)$...	0	(R_x, R_y) (xz, yz)
$E_{2g}=\Delta_g$	2	$2\cos(2\varphi)$...	0	$2+2\cos(2\varphi)$...	0	(x^2-y^2, xy)
$E_{3g}=\Phi_g$	2	$2\cos(3\varphi)$...	0	$2-2\cos(3\varphi)$...	0	
...	
$A_{1u}=\Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	...	-1	z
$A_{2u}=\Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	...	1	
$E_{1u}=\Pi_u$	2	$2\cos(\varphi)$...	0	$2+2\cos(\varphi)$...	0	(x, y)
$E_{2u}=\Delta_u$	2	$2\cos(2\varphi)$...	0	$2-2\cos(2\varphi)$...	0	
$E_{3u}=\Phi_u$	2	$2\cos(3\varphi)$...	0	$2+2\cos(3\varphi)$...	0	
...	

42

42

Para una **molécula lineal** (BeH_2) que pertenece al grupo puntual es $D_{\infty h}$. Pero por simplicidad de cálculo se toma el grupo D_{2h}



D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$				
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1			R_y	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			R_x	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		yz		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1				
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		z		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		y		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		x		

Los orbitales 2s de los hidrógenos, tomados como un par, se ensayan con las operaciones de simetría del grupo. $\Gamma = A_g + B_{1u}$

D_{2h}	E	$C_{2(z)}$	$C_{2(y)}$	$C_{2(x)}$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	2	2	0	0	0	0	2	2
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1

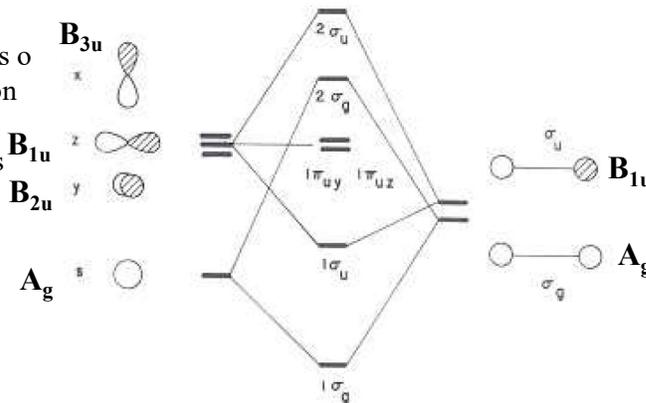
43

43

El mismo tipo de análisis se puede aplicar a los orbitales del O. Cada orbital se trata independientemente, obteniéndose:

Orbital s: simetría A_g **Orbital p_z :** simetría B_{1u}
Orbital p_x : simetría B_{3u} **Orbital p_y :** simetría B_{2u}

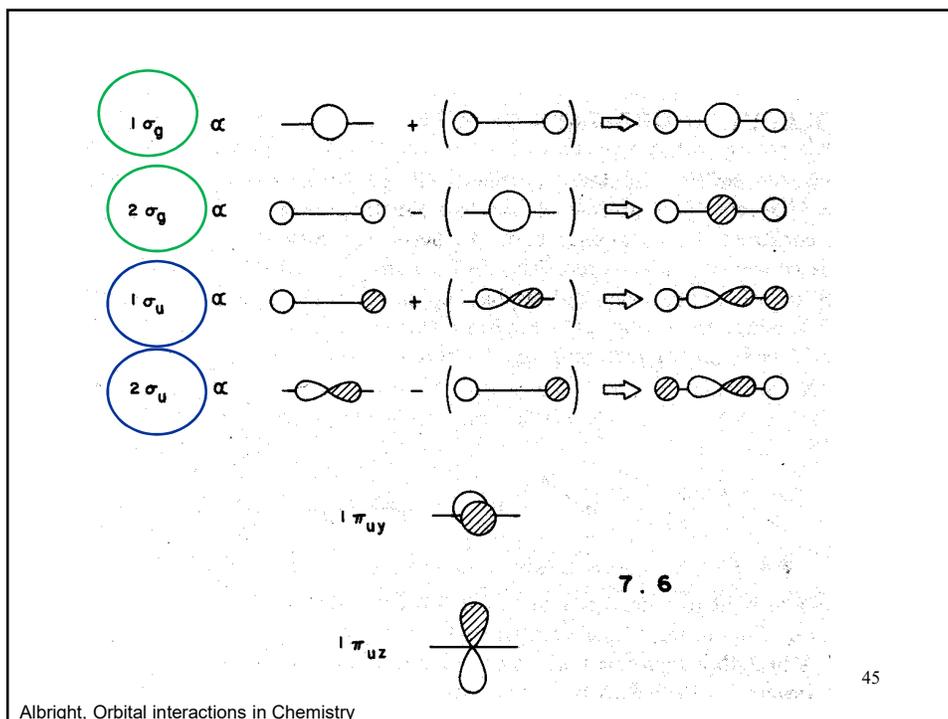
Los orbitales atómicos o grupos de orbitales con la misma simetría se combinan para dar los correspondientes orbitales moleculares.



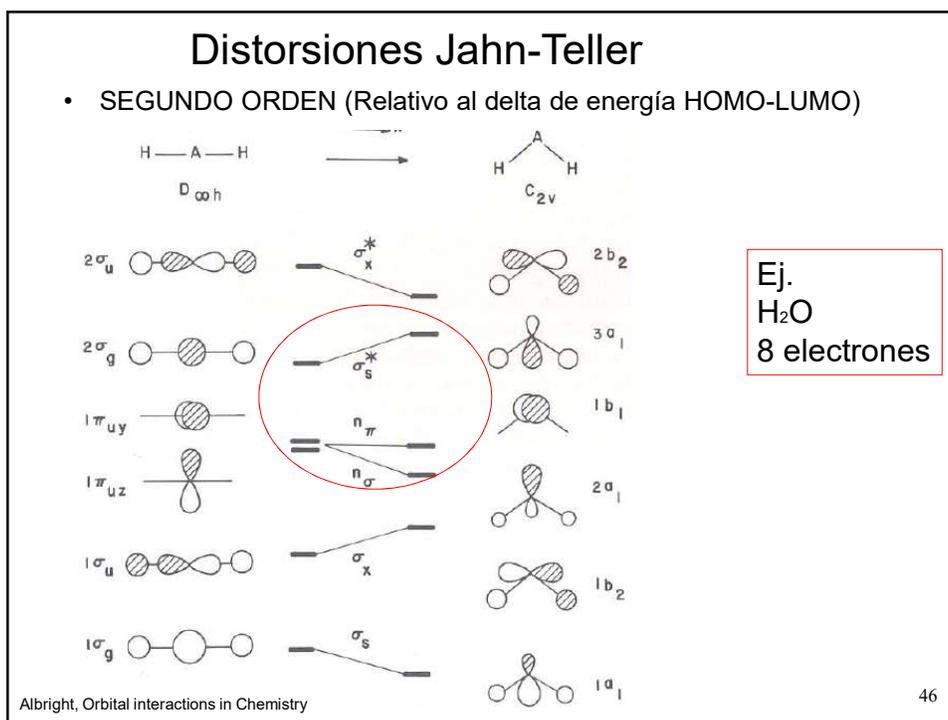
Los orbitales p_y y p_x del berilio no se combinan y permanecen como no enlazantes.

44

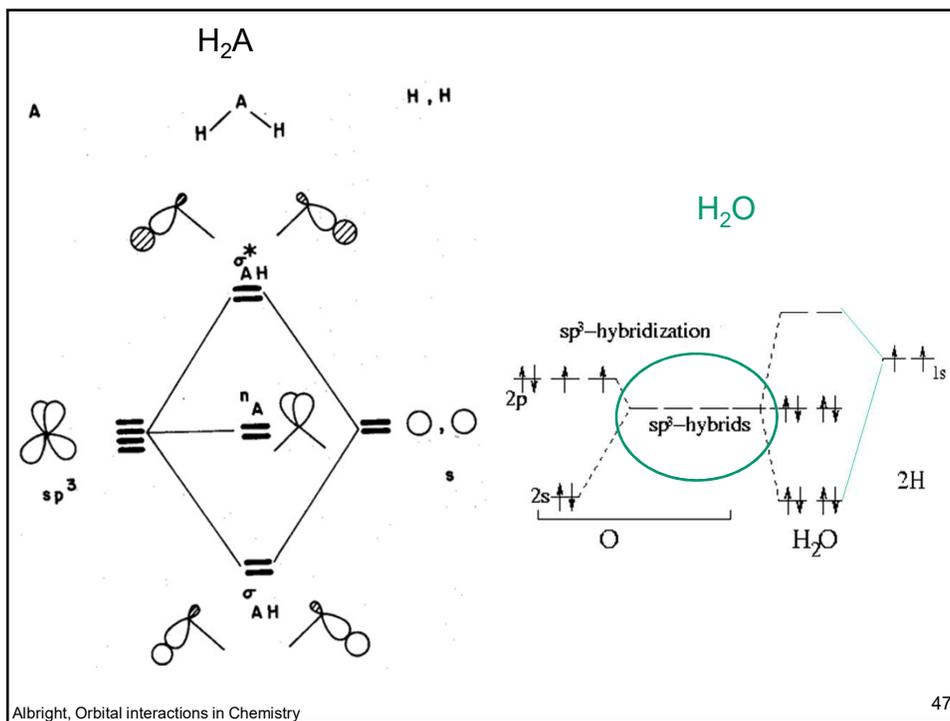
44



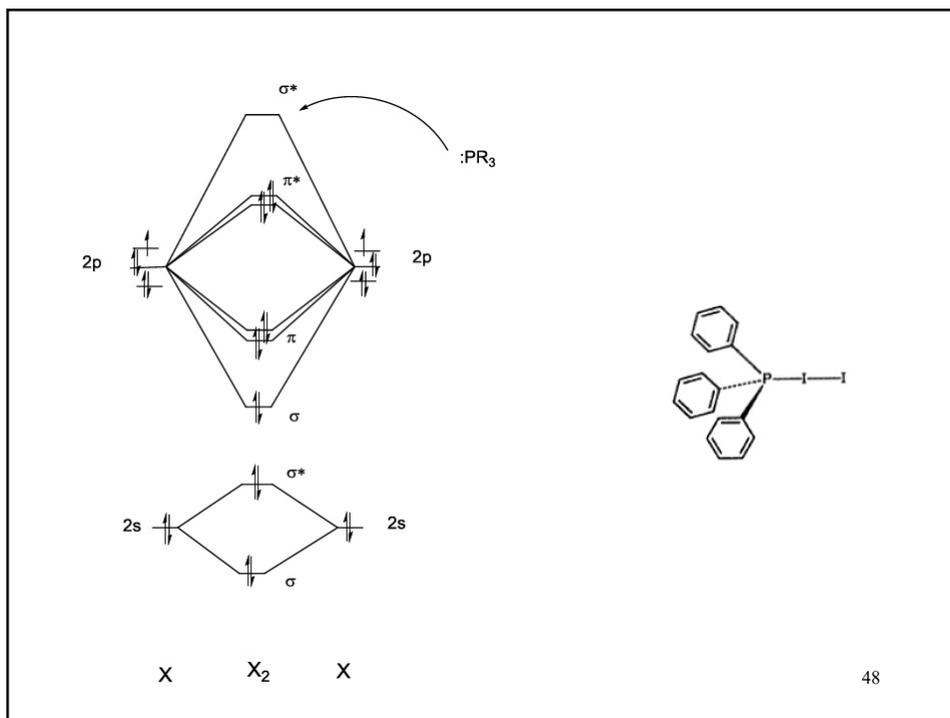
45



46



47



48

AH₃



D_{3h}



C_{3v}

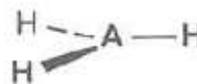
Albright, Orbital interactions in Chemistry

49

49

Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

	E	2C ₃	3C' ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v	linear, rotations	quadratic
A' ₁	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1	R _z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x ² -y ² , xy)
A'' ₁	1	1	1	-1	-1	-1		
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)



D_{3h}

Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{3v}

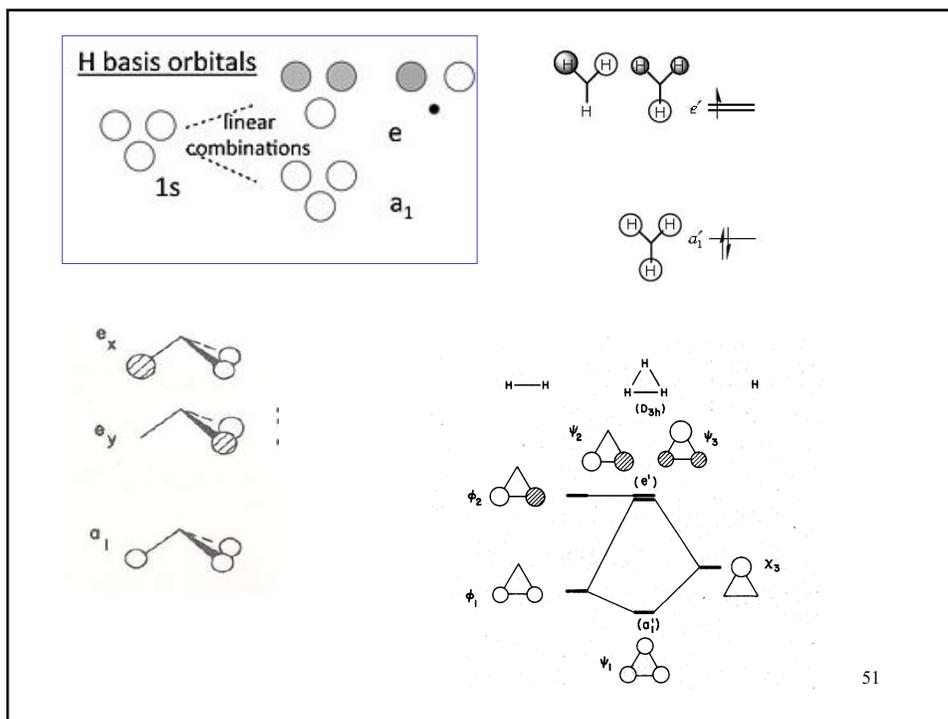
	E	2C ₃ (z)	3σ _v	linear, rotations	quadratic
A ₁	1	1	1	z	x ² +y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	R _z	
E	2	-1	0	(x, y) (R _x , R _y)	(x ² -y ² , xy) (xz, yz)



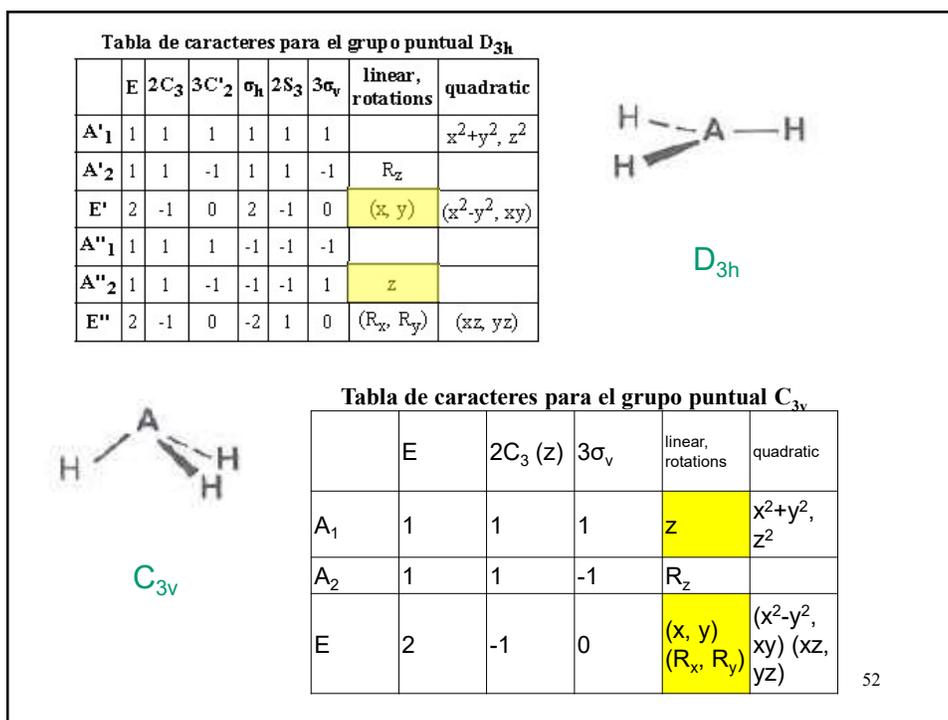
C_{3v}

50

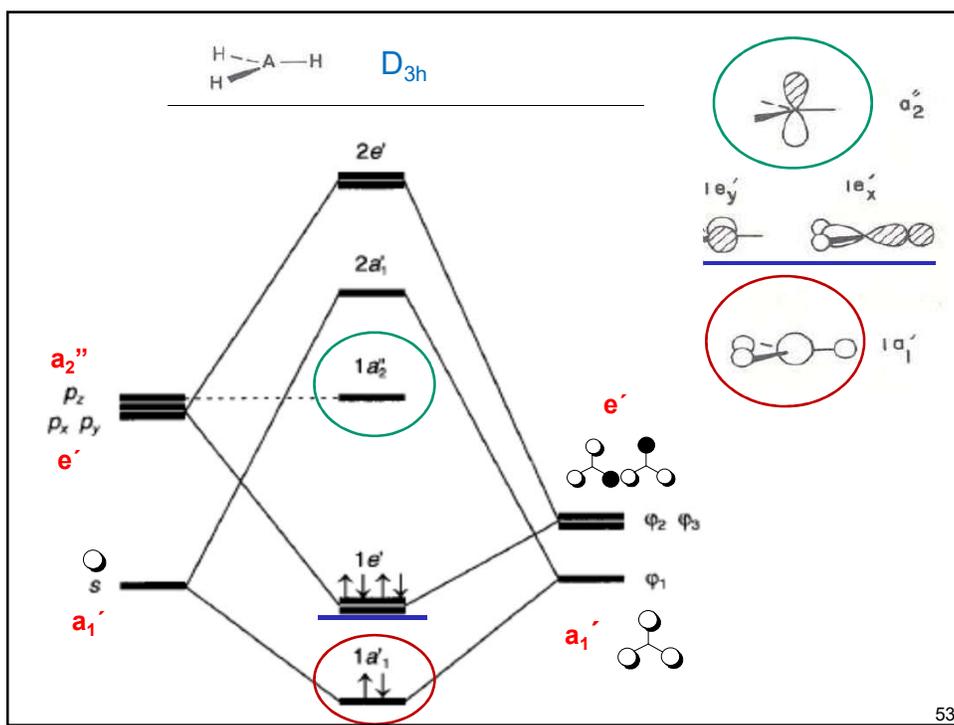
50



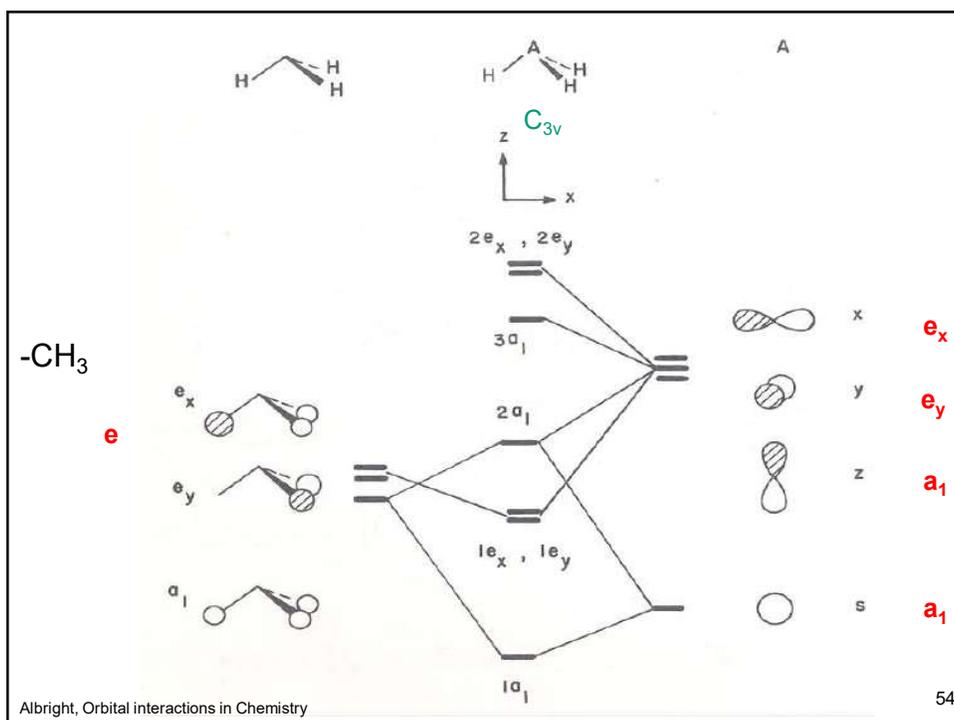
51



52

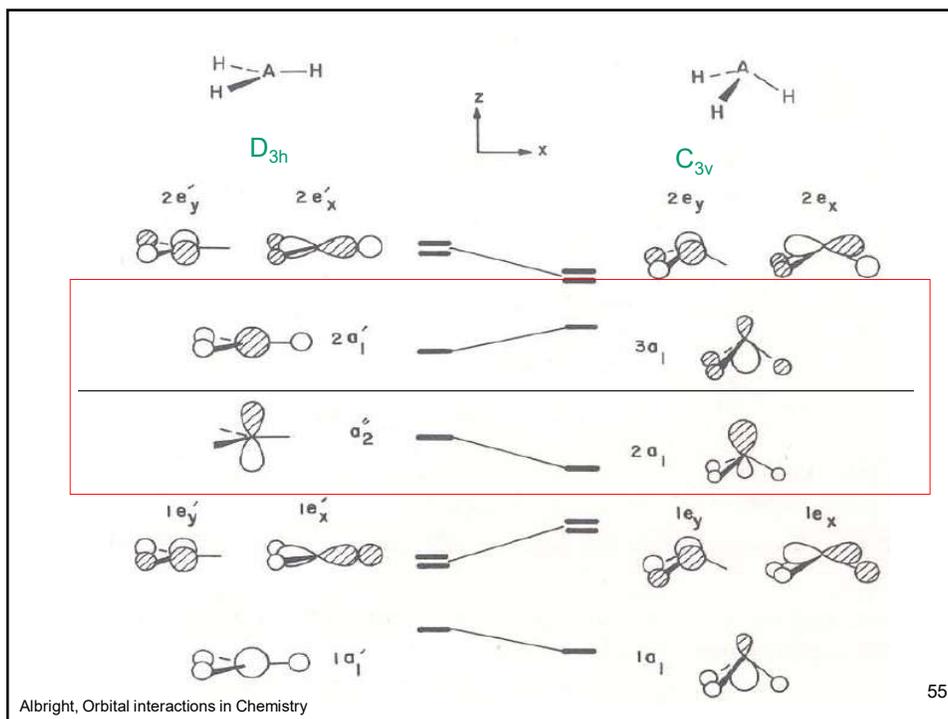


53



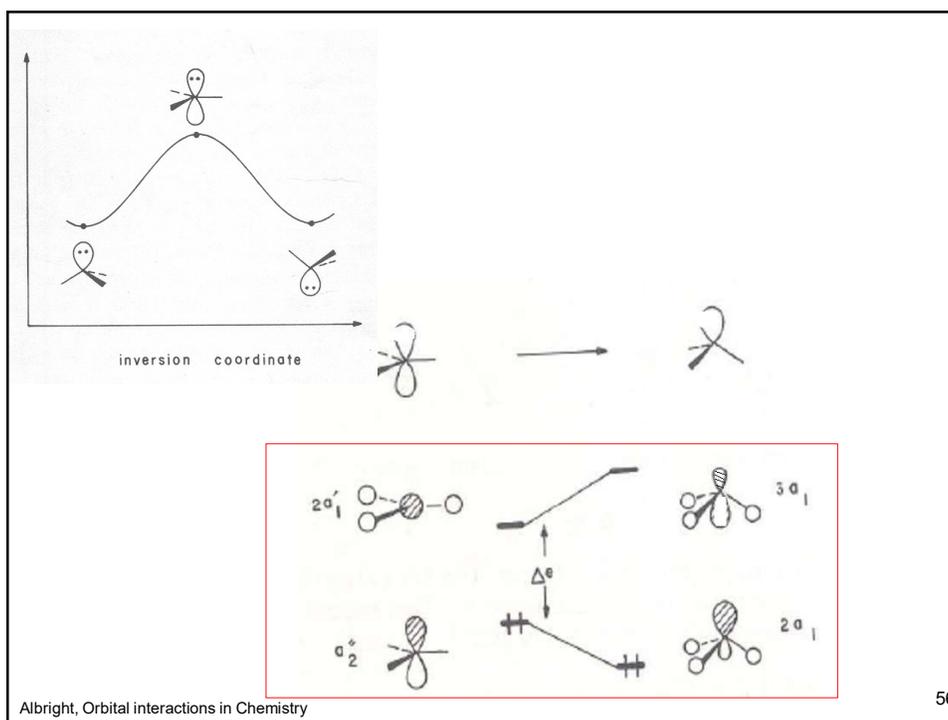
Albright, Orbital interactions in Chemistry

54



55

55



56

56

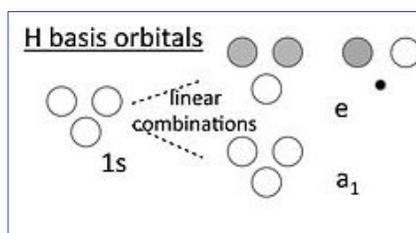
BH₃

Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v	linear, rotations	quadratic
A' ₁	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1	R _z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x ² -y ² , xy)
A'' ₁	1	1	1	-1	-1	-1		
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)



D_{3h}

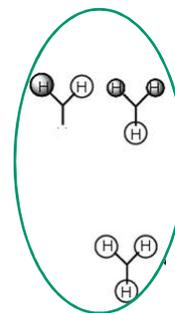
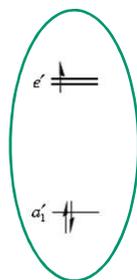
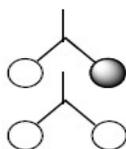
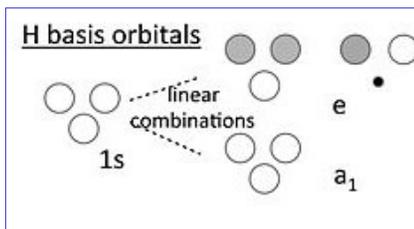


57

57

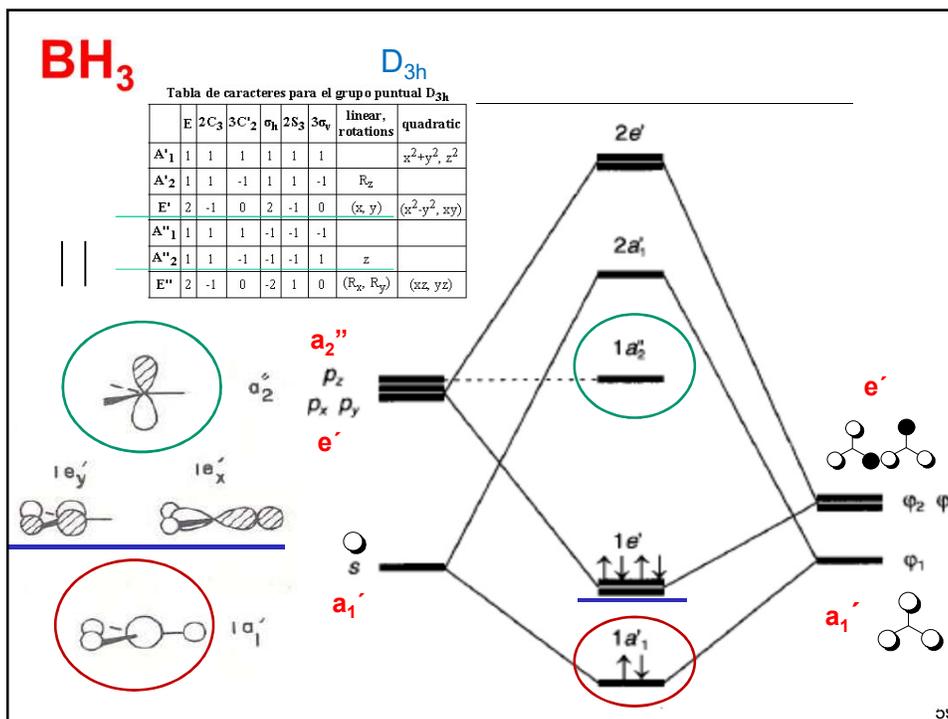
BH₃

H basis orbitals

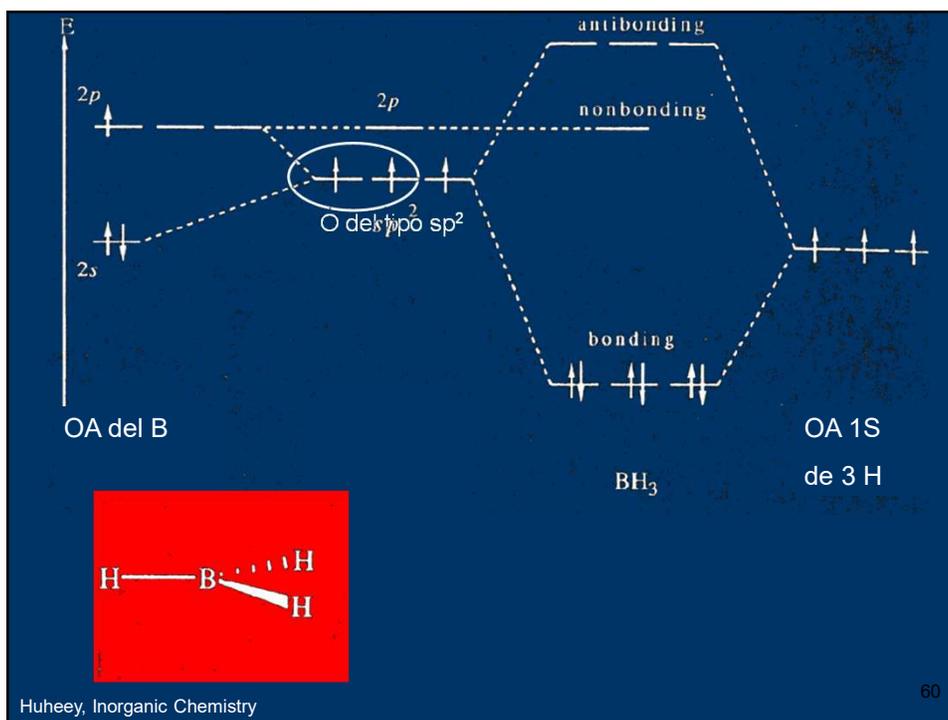


58

58



59



60

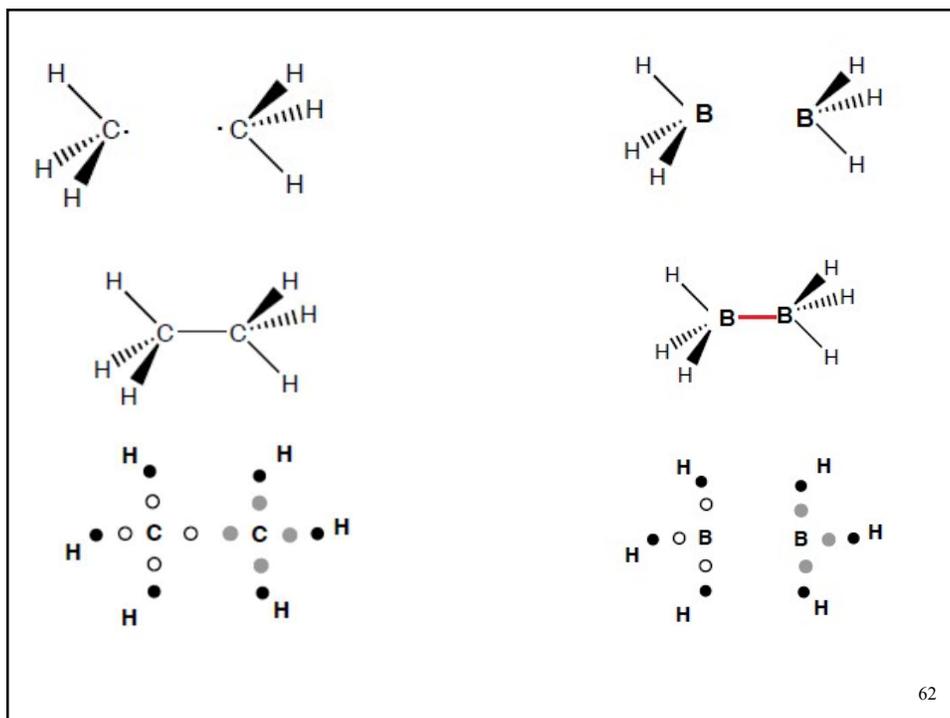
BH₃ es un ácido de Lewis,
tan reactivo que dimeriza para
utilizar todos los orbitales del B



Huheey, Inorganic Chemistry

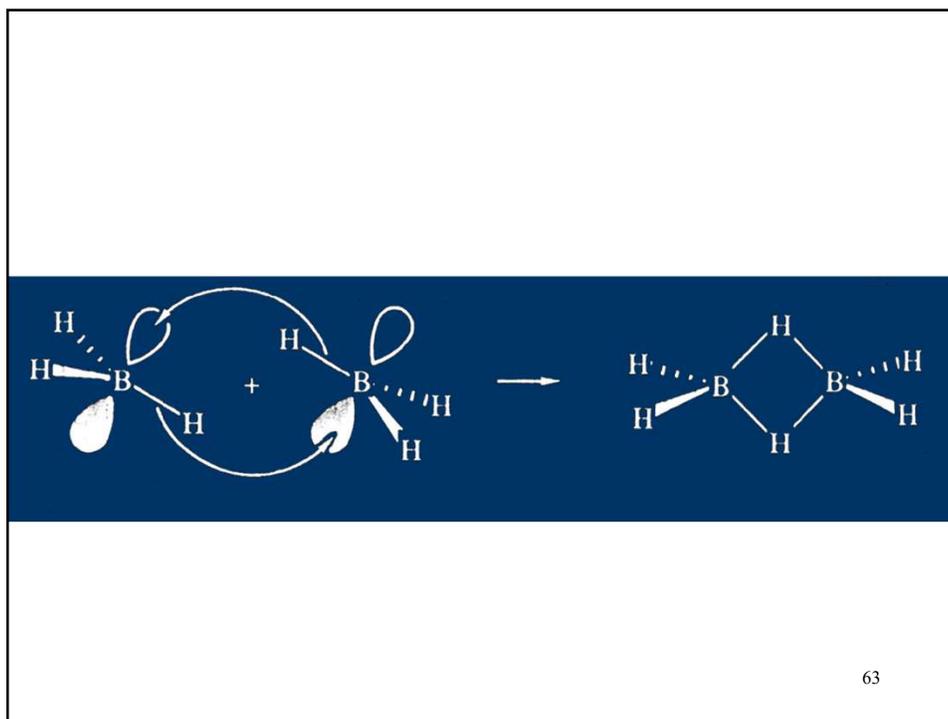
61

61

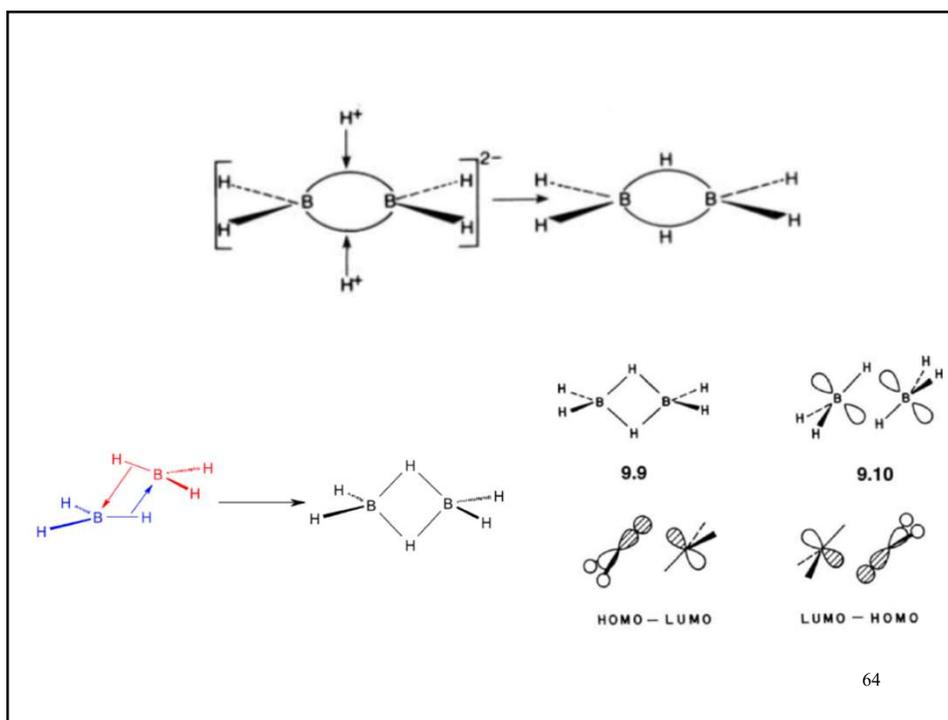


62

62

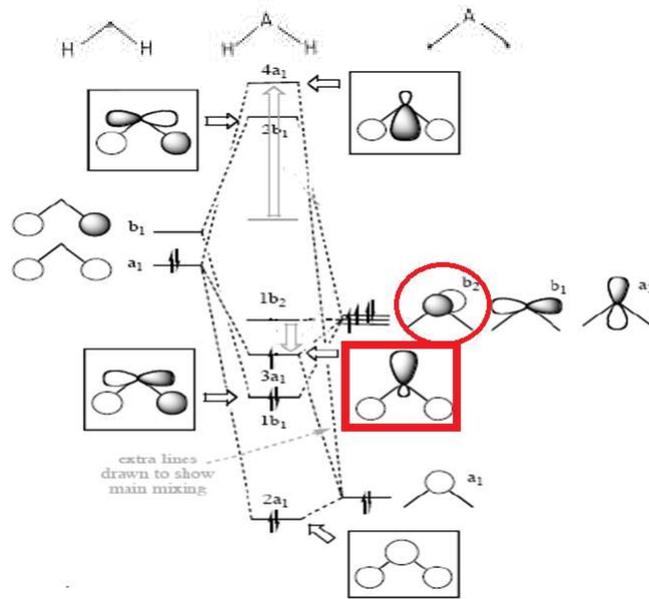


63



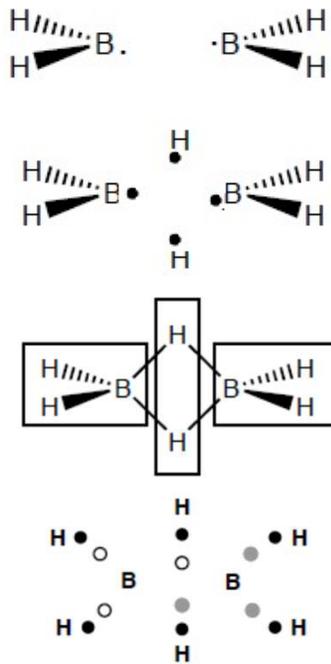
64

BH₂



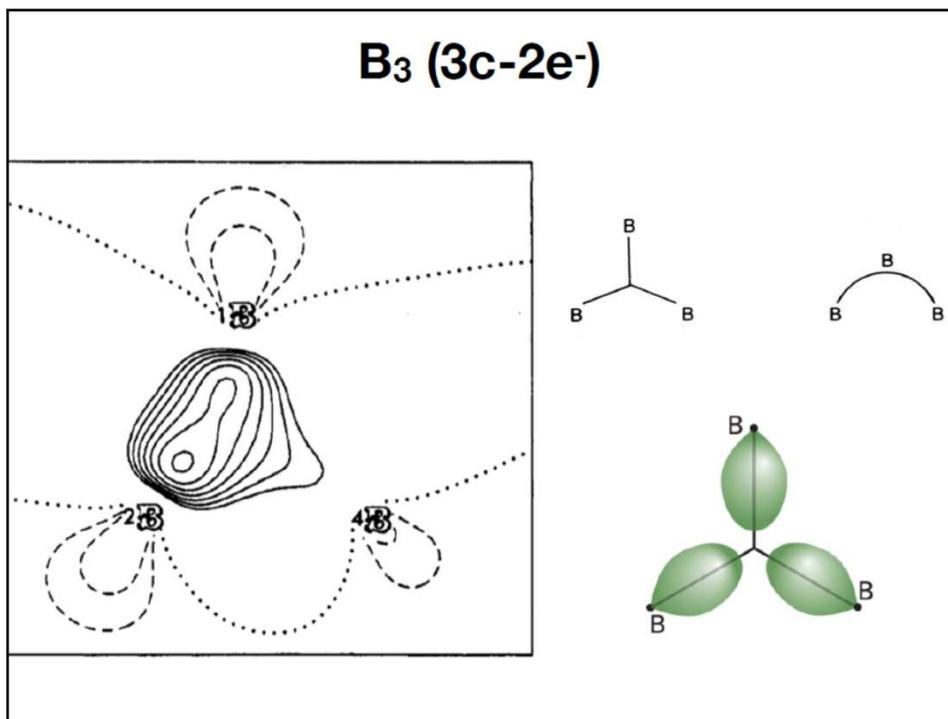
65

65

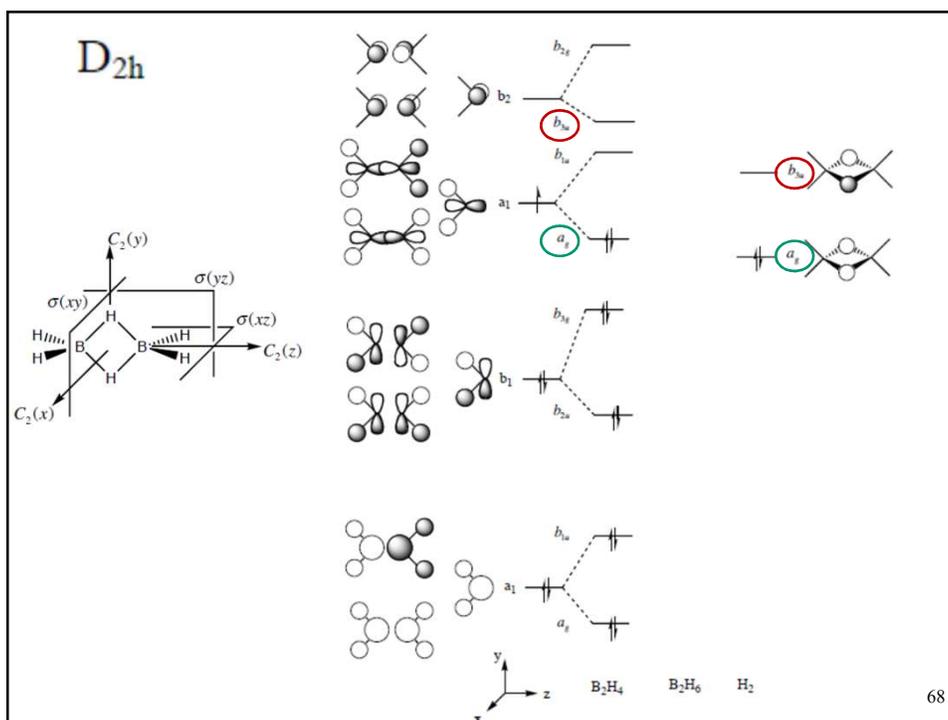


66

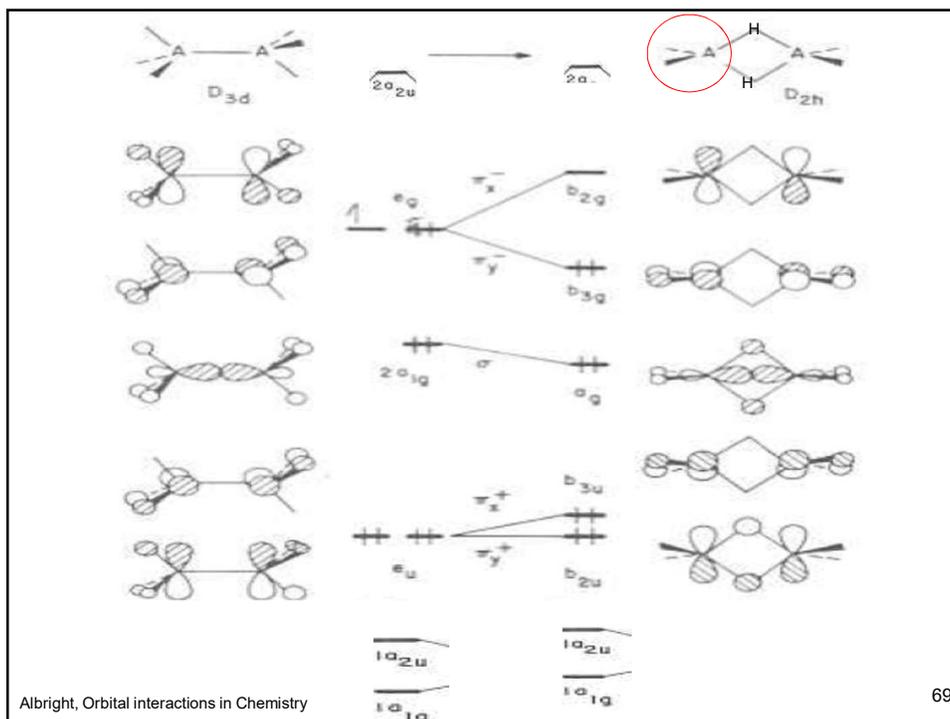
66



67



68



69

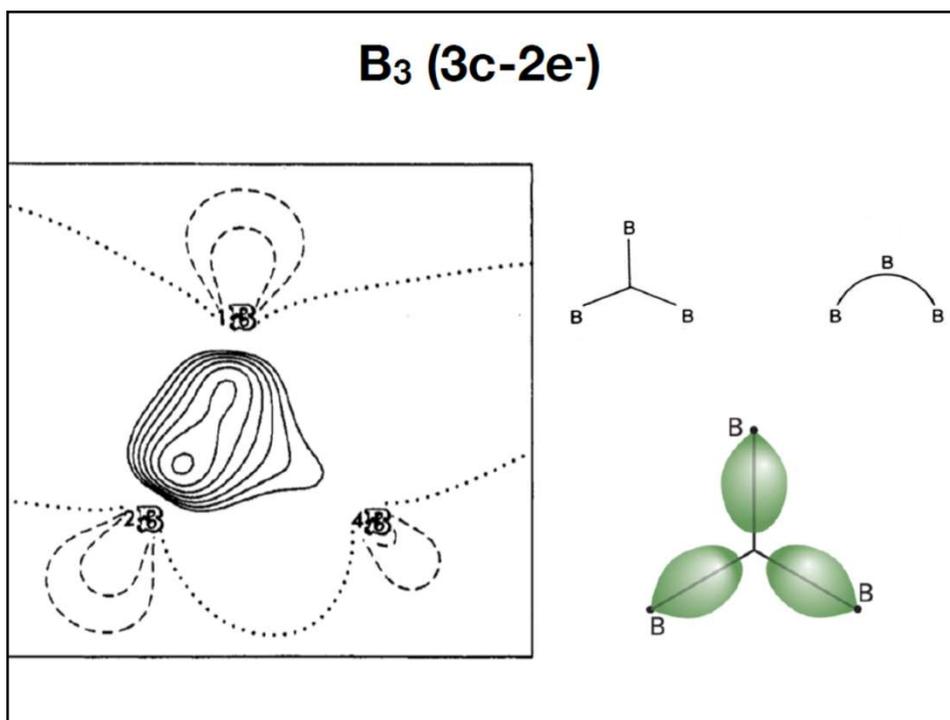
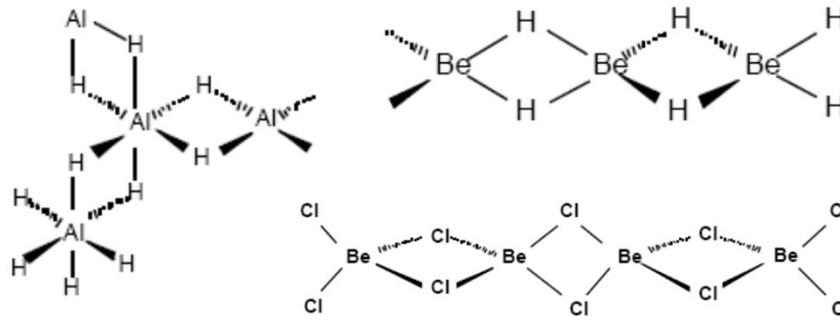


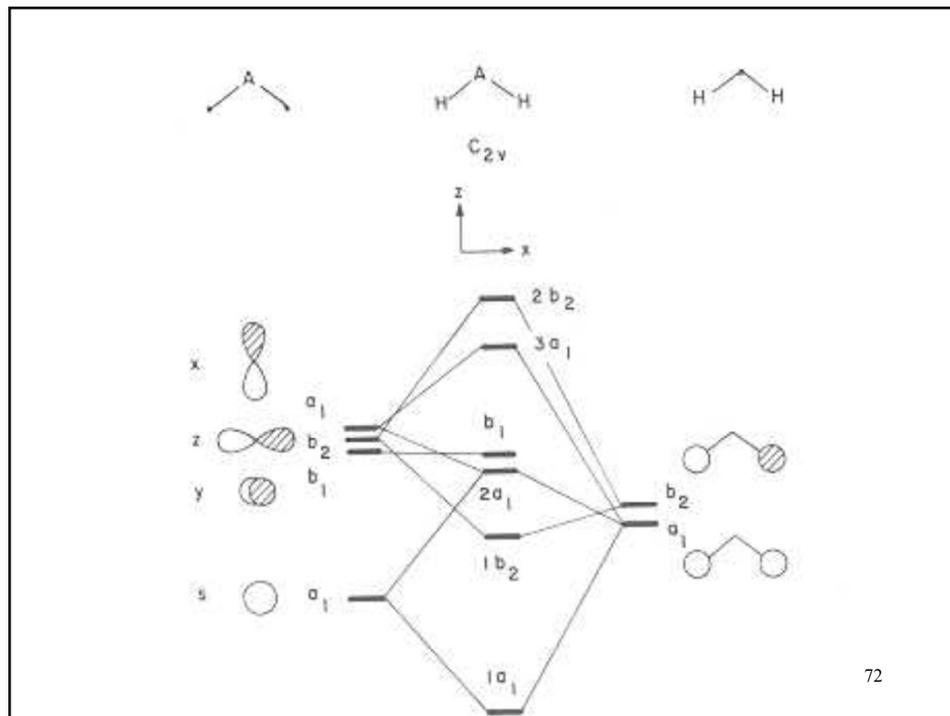
Tabla 3.- Clasificación de hidruros de los bloques s y p

1	2	13	14	15	16	17
LiH	(BeH ₂) _n	(BH ₃) _n	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂	(AlH ₃) _n	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
KH	CaH ₂	"GaH ₃ "	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
RbH	SrH ₂		SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI
CsH	BaH ₂		PbH ₄	BiH ₃		
Iónicos		Poliméricos		Covalentes moleculares		



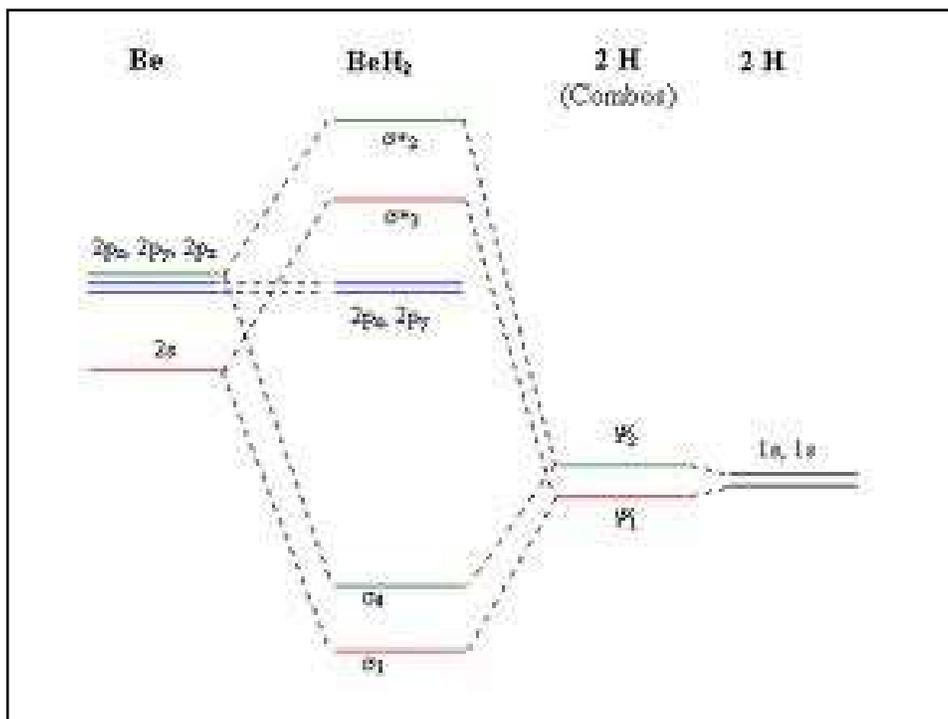
71

71



72

72



73

Distorsiones Jahn-Teller

- SEGUNDO ORDEN (Relativo al delta de energía HOMO-LUMO)

$\text{H} - \text{A} - \text{H}$
 $D_{\infty h}$

\longrightarrow

$\text{H} \begin{matrix} \text{A} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{matrix}$
 C_{2v}

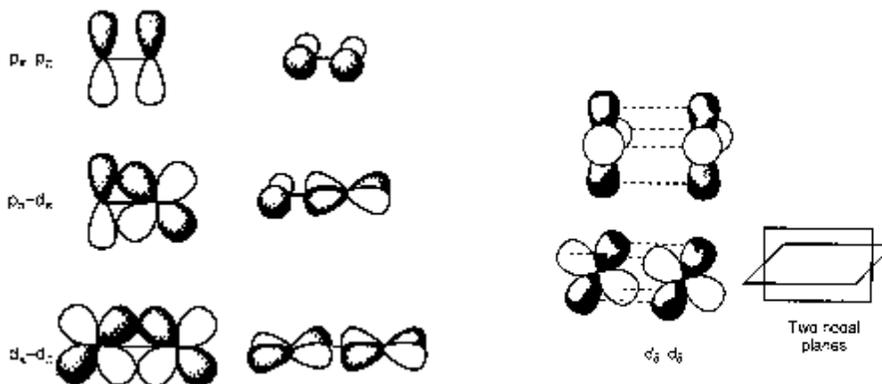
$2\sigma_u$		$2b_2$
$2\sigma_g$		$3a_1$
$1\pi_{uy}$		$1b_1$
$1\pi_{uz}$		$2a_1$
$1\sigma_u$		$1b_2$
$1\sigma_g$		$1a_1$

Ej.
 BeH_2
 4 electrones

Albright, Orbital interactions in Chemistry 74

74

Enlaces Múltiples



Mingos, Essential trends in inorganic Chemistry

75

75

Factores que afectan la estabilidad de los enlaces π

1. Los enlaces π son interacciones laterales por lo que depende **críticamente** de la distancia de enlace
2. de que tan difuso o concentrado sean los orbitales involucrados. Lo más difuso y más alejado, lo más débil del enlace π
3. el enlace π decrece en fuerza al incrementarse la diferencia de electronegatividad χ entre los átomos involucrados. Una mayor diferencia χ significa una mayor diferencia energética entre los orbitales y por lo tanto un traslape menor.
4. Factores cinéticos: La disponibilidad de orbitales vacantes de baja energía en los átomos involucrados (**d** u orbitales de no enlace) reduce la estabilidad cinética haciendo al enlace más susceptible al ataque nucleofílico (los N: (nucléofilos) atacarán en los δ^+).
Una mayor polaridad en el enlace π (dif. de electronegatividad, δ^+ y δ^-) incrementara la susceptibilidad hacia el ataque nucleofílico

76

76

Por lo que el orden de estabilidad de los enlaces π sigue es:



$2p_{\pi} - 2p_{\pi}$	Mejor interacción, orbitales más concentrados y distancias más pequeñas (las más pequeñas). Ausencia de orbitales d o de la capacidad de expansión del octeto (no habrá energía de activación baja para el ataque Nu, proporcionando estabilidad cinética).
$2p_{\pi} - 3p_{\pi}$	Son más fuertes que los $3p_{\pi} - 3p_{\pi}$ a pesar de la diferencia de electronegatividad, ya que el factor 1 es más importante (menor distancia, enlaces cortos, 1 orbital 2p)
$3p_{\pi} - 3p_{\pi}$	Orbitales más difusos, distancias de enlace más largas, tienen orbitales d vacante y/o la capacidad para expandir octeto, por lo tanto susceptibilidad al ataques N

etc.

77

77

$2p_{\pi} - 2p_{\pi}$

Los orbitales 2p (B a F) son capaces de traslaparse muy efectivamente para formar enlaces múltiples. Por lo que los compuestos de estos elementos presentan algunos de los enlaces más fuertes en la Tabla periódica, ej. N_2 (945 kJ/mol) y CO (1076 kJ/mol)

N_2 vs P_2 N-N es débil por las repulsiones ente pares libres en la capa de valencia, pero $P \equiv P$ tiene repulsiones entre electrones del core, prefiere formar 4 enlaces sencillo (P_4)

Phosphorous



$$6 \times P-P = 6 \times 201 = 1206 \text{ kJ/mol}$$



$$2 \times P \equiv P = 2 \times 481 = 962 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta = 61 \text{ kJ/atom}$$

Nitrogen



$$6 \times N-N = 6 \times 247 = 1482 \text{ kJ/mole}$$



$$2 \times N \equiv N = 2 \times 942 = 1884 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta = -101 \text{ kJ/atom}$$

Mingos, Essential trends in inorganic Chemistry

78

78

Entalpías de disociación

Entalpías de disociación de algunos enlaces homonucleares múltiples (kJ/mol)

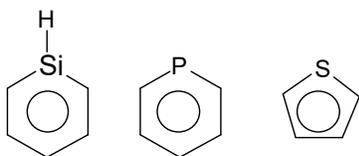
C=C 602	N=N 945	O=O 513
Si=Si 310	P=P 493	S=S 430
Ge=Ge 270	As=As 380	Se=Se 290
Sn=Sn 190	Sb=Sb 293	Te=Te 218

79

79

$2p_{\pi} - 3p_{\pi}$

El orden de estabilidad es $\text{Si}=\text{C} < \text{P}=\text{C} < \text{S}=\text{C}$ en



	χ		$\Delta\chi$
C	2.55	Si=C	0.8
S	2.58	P=C	0.4
Si	1.90	S=C	0.04
P	2.19		

Por la combinación de factores cinéticos y termodinámicos:

La polarización de los enlaces $\text{E}=\text{C}$ hace $\text{C}^{\delta-}$ (con Si y P), pero $\text{C}^{\delta+}$ con S ($\Delta\chi \approx 0.04$) lo que no favorece al ataque N (+ el C no tiene orbitales d).

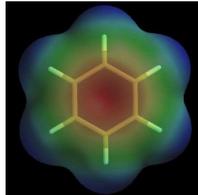
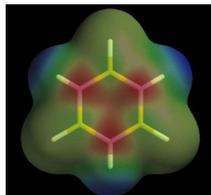
Termodinámicamente una mayor $\Delta\chi$ resulta en una mayor diferencia de energía entre los orbitales p involucrados y por lo tanto menor efectividad en el traslape.

80

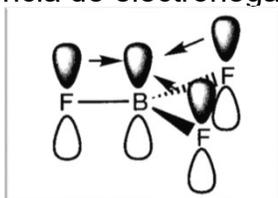
80

2p_π - 2p_π

La borazina contiene B=N que por tener átomos con diferente electronegatividad es más reactivo que el benceno (C=C), B^{δ+}=N^{δ-}, además no siendo de igual energía los orbitales p la deslocalización no es tan completa como en el benceno.



El BF₃ y el B(NMe₂)₃ forma enlaces π, en estos caso el de menor diferencia de electronegatividad será el más fuertemente enlazado



81

81

Halogenuros de Boro

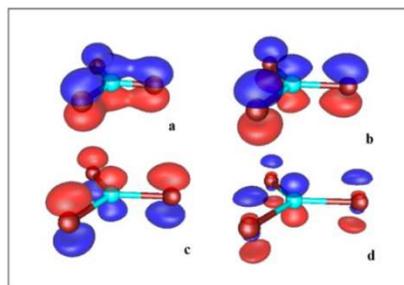
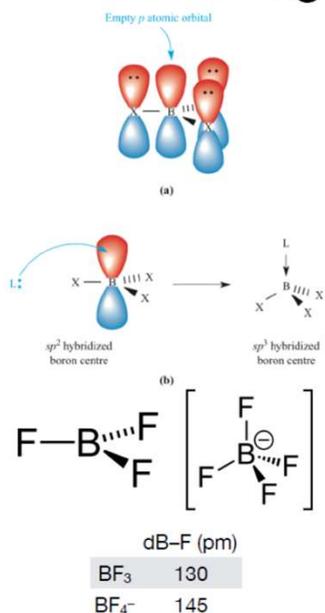
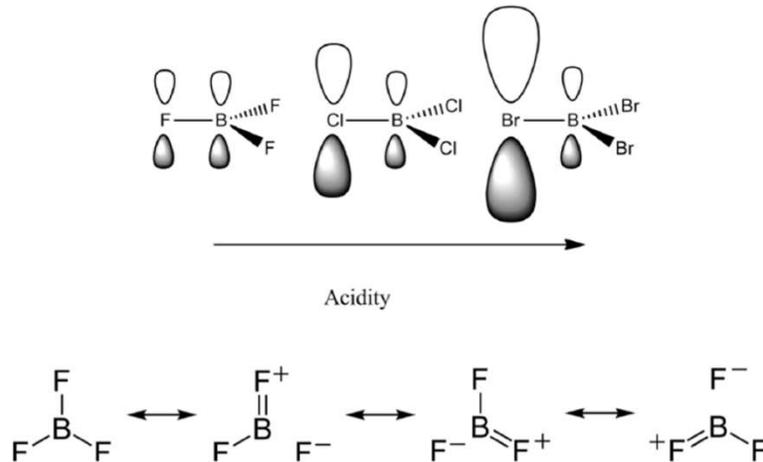


Figure 1. The HOMO - 5 of (a) BF₃, (b) BCl₃, (c) BBr₃ and (d) BI₃. An isovalue of 0.080 a.u. was used to construct the surfaces.

82

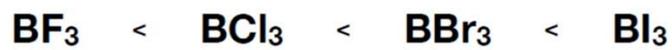
Halogenuros de Boro

Traslape $p\pi-p\pi$



83

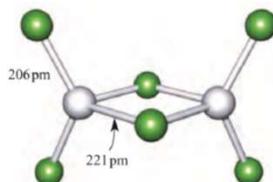
Halogenuros de Boro



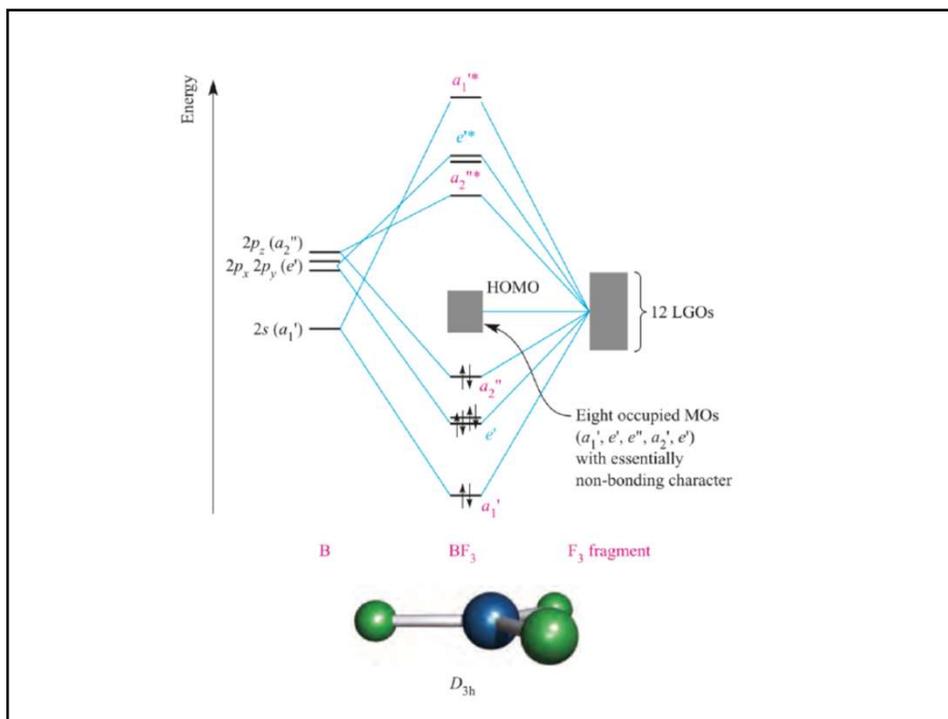
Acidez
Traslape $p\pi-p\pi$



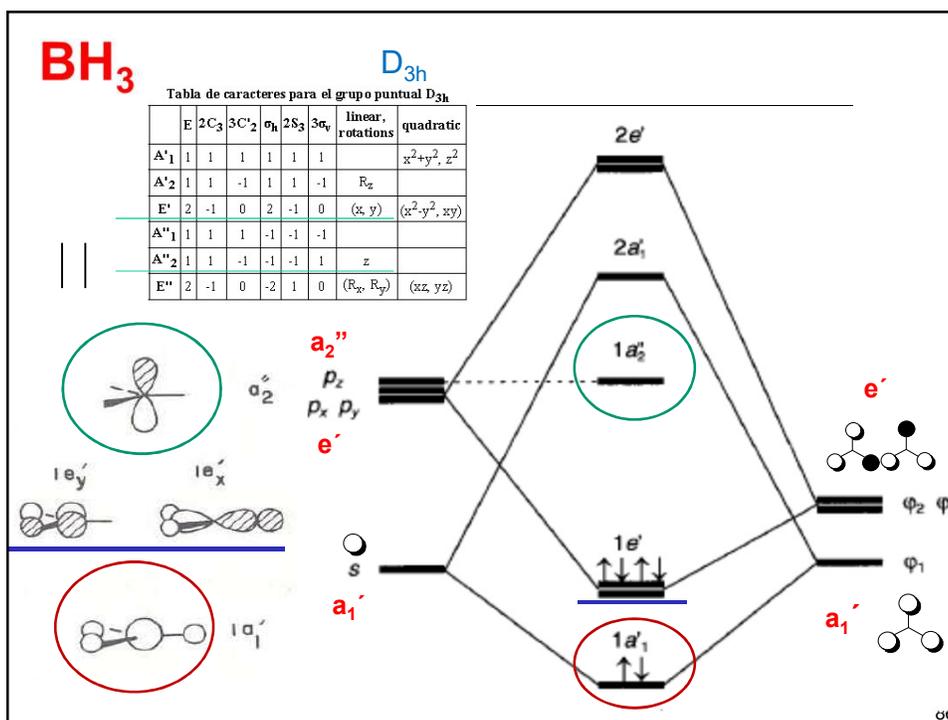
Acidez



84



85



86

$3p_{\pi}$ - $3p_{\pi}$ o mayores (Heteronucleares)

- Enlaces π débiles, susceptibles a la polimerización, capacidad para expandir octeto por lo que son susceptibles al ataque Nu, requieren muchas veces de R o sustituyentes muy grandes para impedir la polimerización o el ataque Nu (estabilización cinética).

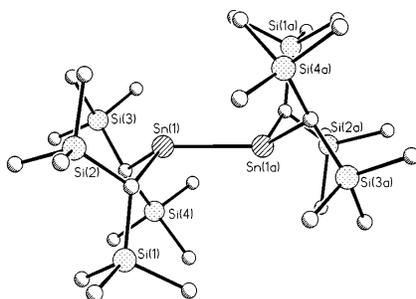


Es mejor dimerizar que tener enlaces π débiles

87

87

Lappert sintetizó el primer compuesto con posibilidad de enlace múltiple de uno de los elementos representativos pesados $[\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$.



Estructura dimérica con geometría piramidal con ángulo fuera de fase de 41° .

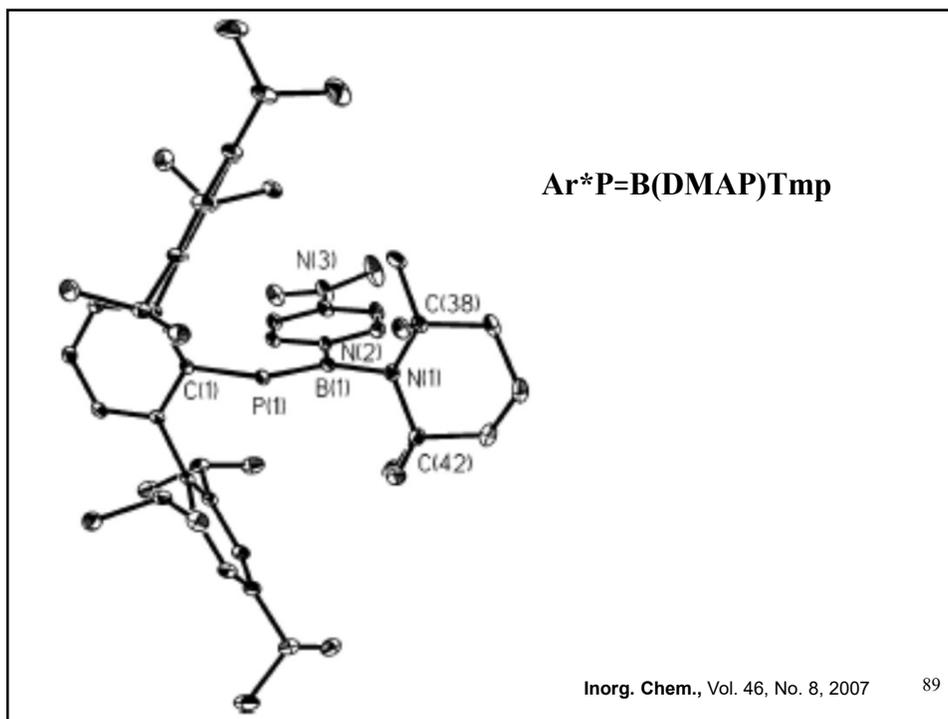
Distancia Sn-Sn 2.768Å (0.03 Å más pequeño que en el estaño elemental)

Entalpía de disociación de 12.8 kcal/mol.

P. J. Davidson and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 317.

88

88

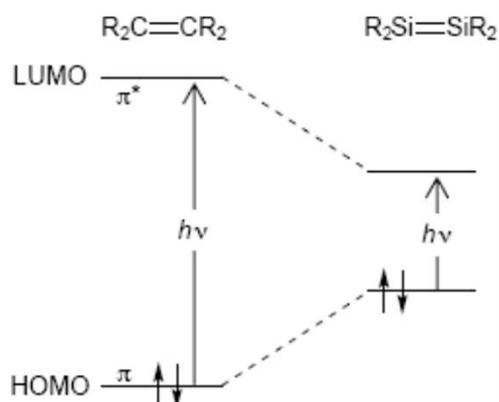


89

3p_π-3p_π o mayores (Homonucleares)

Enlaces π débiles, susceptibles a la polimerización (la E_{Dis} de $E=E$ es menor que 2 veces $E-E$, inestabilidad termodinámica), tienen capacidad para expandir octeto, por lo que son susceptibles al ataque N y necesitan R muy grandes para impedir la polimerización o el ataque N (estabilización cinética).

La mayor reactividad de estos análogos pesados del alquenos se debe a la mayor energía del HOMO y la menor del LUMO, disminución en el ΔE , en comparación con el carbono.

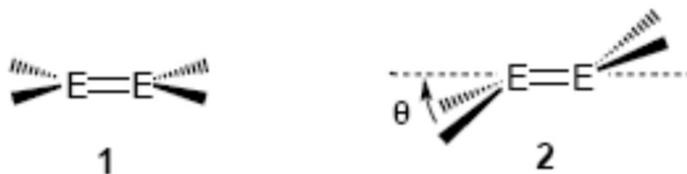


J Chem. Edu 82(1) 2005

90

90

Contrario a lo esperado, los análogos pesados no son planos (1) y exhiben la geometría trans-doblada o anti estructura 2. El grado de deformación se mide en términos del ángulo de piramidalización θ .



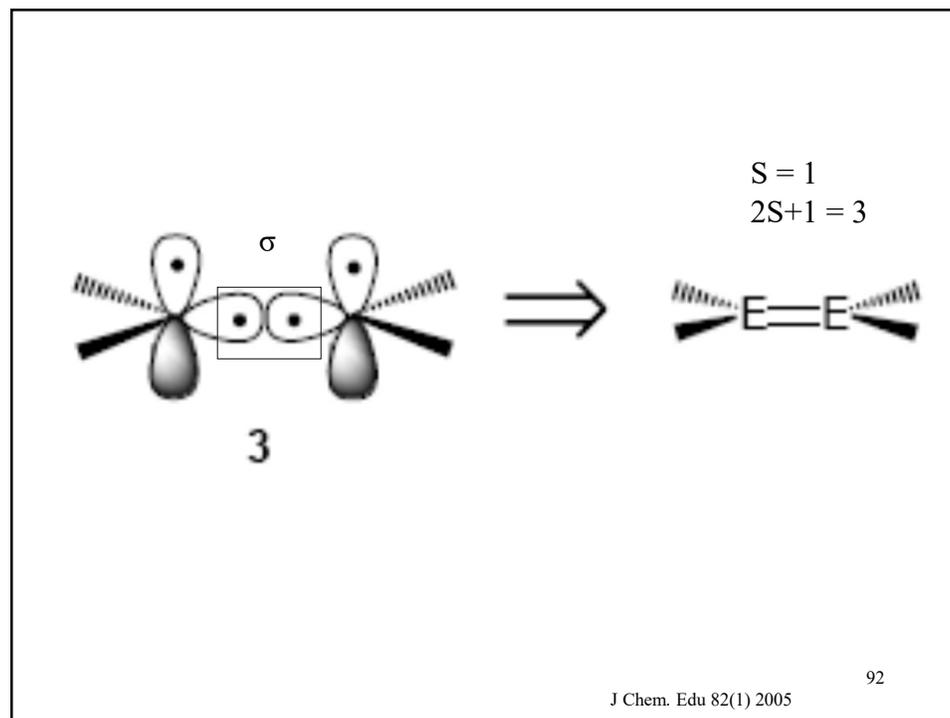
Explicación:

Enlace-Valencia: cuando la distancia de enlace E-E es pequeña el fragmento triplete ($2S+1$) es más estable, así que los orbitales sp^2 se traslapan para formar un enlace σ y uno π , pero cuando la distancia de enlace crece el estado singlete es más estable y entonces se forman dos enlaces dativos al traslapan los orbitales sp^2 llenos con un p vacío.

91

Mingos, Essential trends in inorganic Chemistry

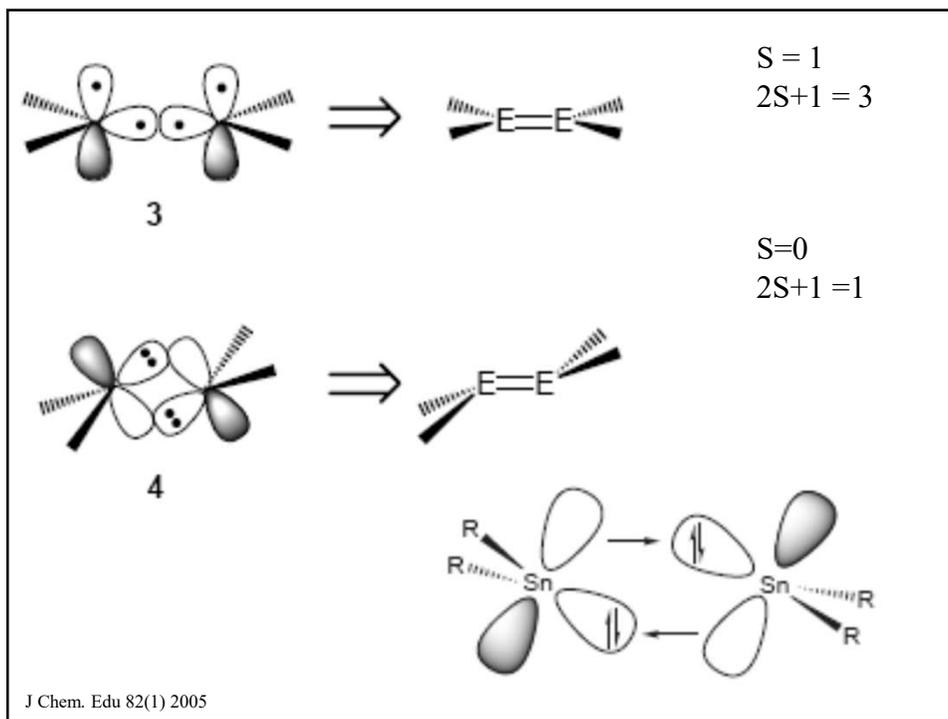
91



J Chem. Edu 82(1) 2005

92

92



93

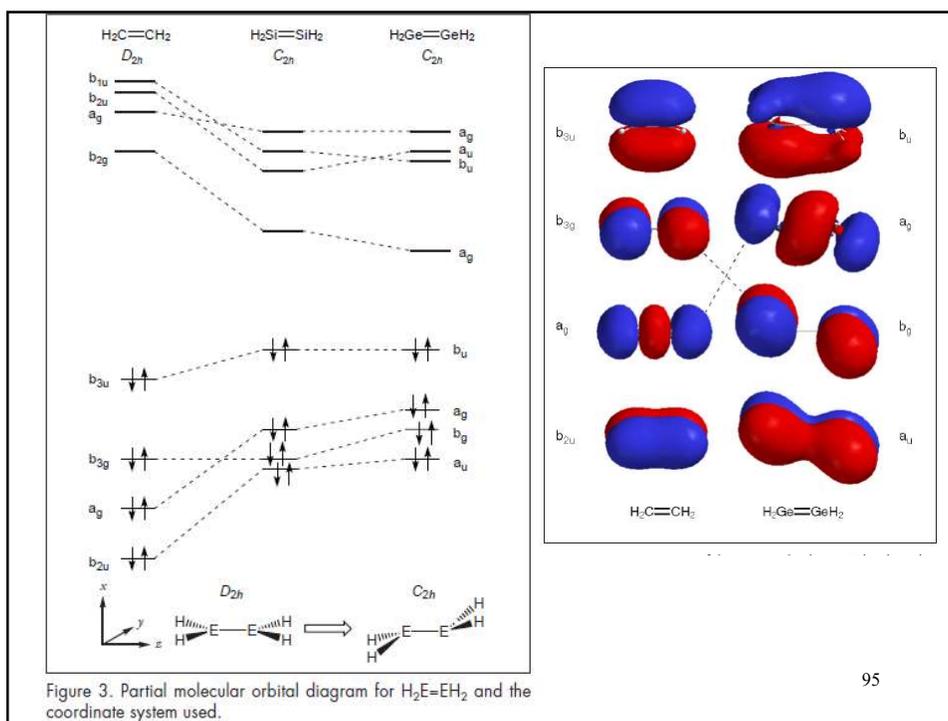
Por OM: la estructura se racionaliza basados en una distorsión de J-T de 2do orden. La debilitación del enlace π al descender en el grupo da menor eficiencia de traslape orbital y abre la probabilidad del mezclado de los orbitales $\sigma^*\pi^*$ ocasionado por un menor $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Así que sino puede formar un enlace π fuerte por culpa de la distancia interatómica larga, adopta la estructura anti o trans-doblada para minimizar la interacción HOMO-LUMO, obtener un mayor $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$

D_{2h} \rightarrow C_{2h}

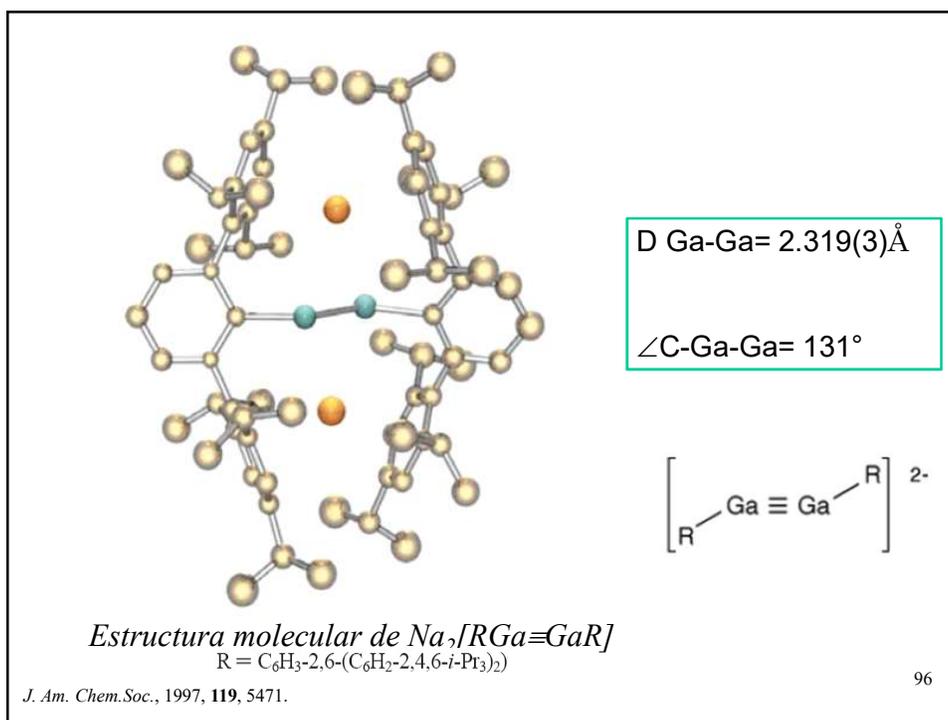
b..

94

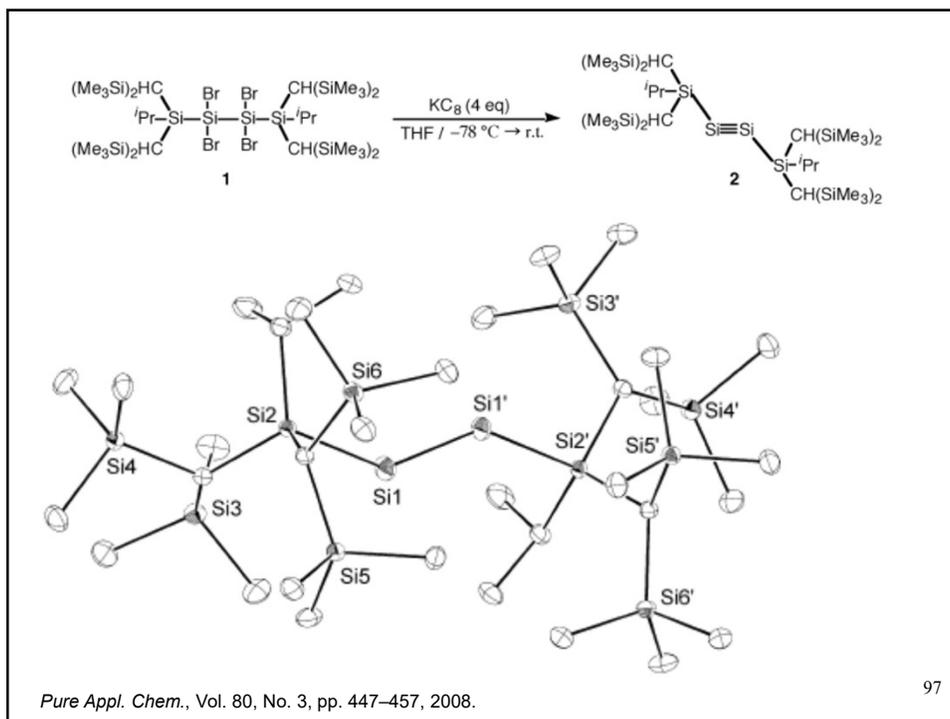
94



95



96



97

Table I. Selected Element Combinations Related to Alkenes from Groups 13–16 that May Feature Double Bonding Chem. Rev., 110(7)2010

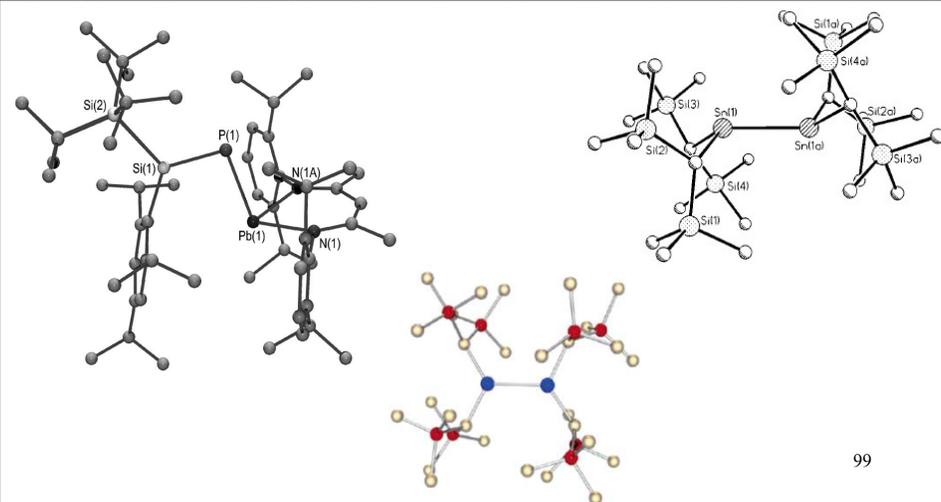
13-13	13-14	13-15	13-14	13-15	13-16	13-16	14-14	14-14	14-15	14-15	14-16	15-15	15-16
11(2)	13(1)	13(2)	ca 20(6)	ca 160 (100)	ca 75 (80)	ca 3	ca 180 (30)	ca 2	ca 250 (80)	ca 16 (10)	ca 70 (24)	ca 140 (36)	210

98

98

Table I. Selected Element Combinations Related to Alkenes from Groups 13–16 that May Feature Double Bonding

13-13	13-14	13-13	13-14	13-15	13-16	13-16	14-14	14-14	14-15	14-15	14-16	15-15	15-16
11(2)	13(11)	13(2)	ca. 20(10)	ca. 160 (100)	ca. 75 (60)	4(3)	ca. 180 (30)	6(2)	ca. 250 (80)	ca. 16 (10)	ca. 70 (24)	ca. 140 (36)	2(0)



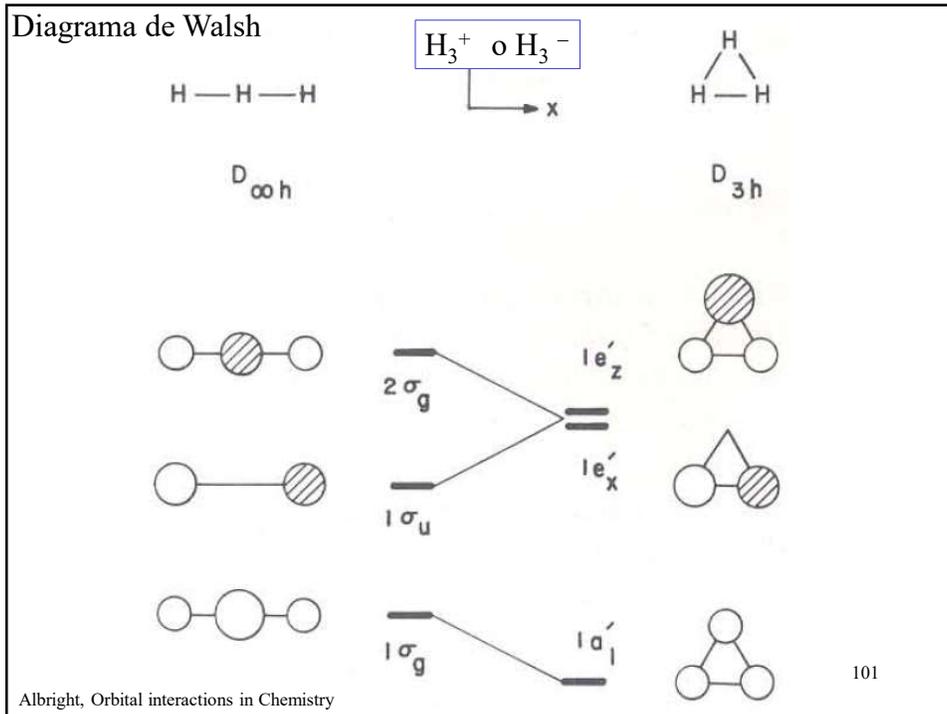
99

99

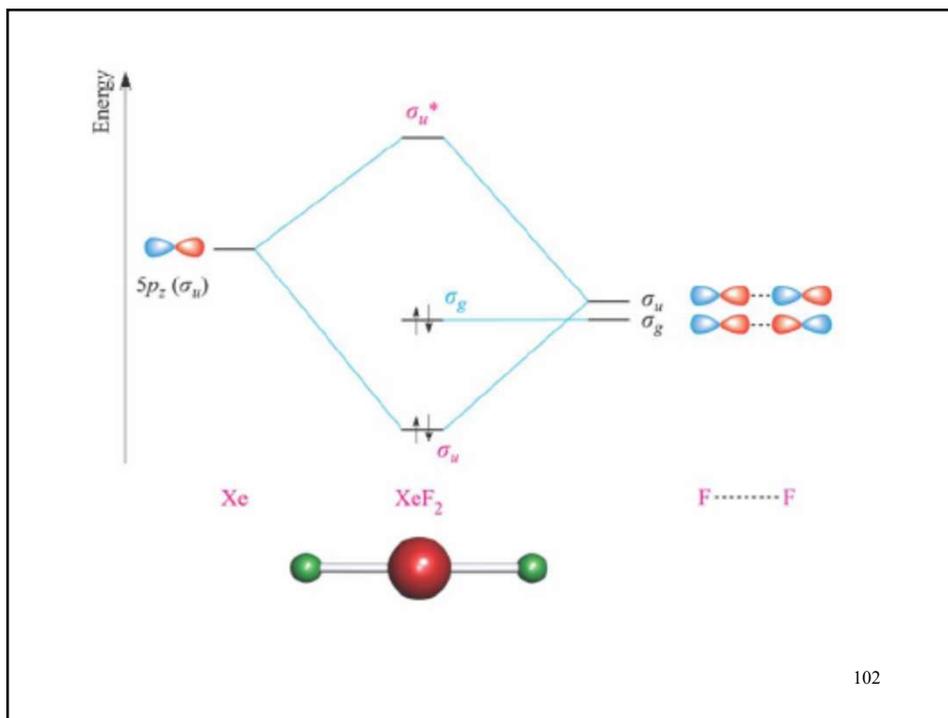
HIPERCOORDINACIÓN

100

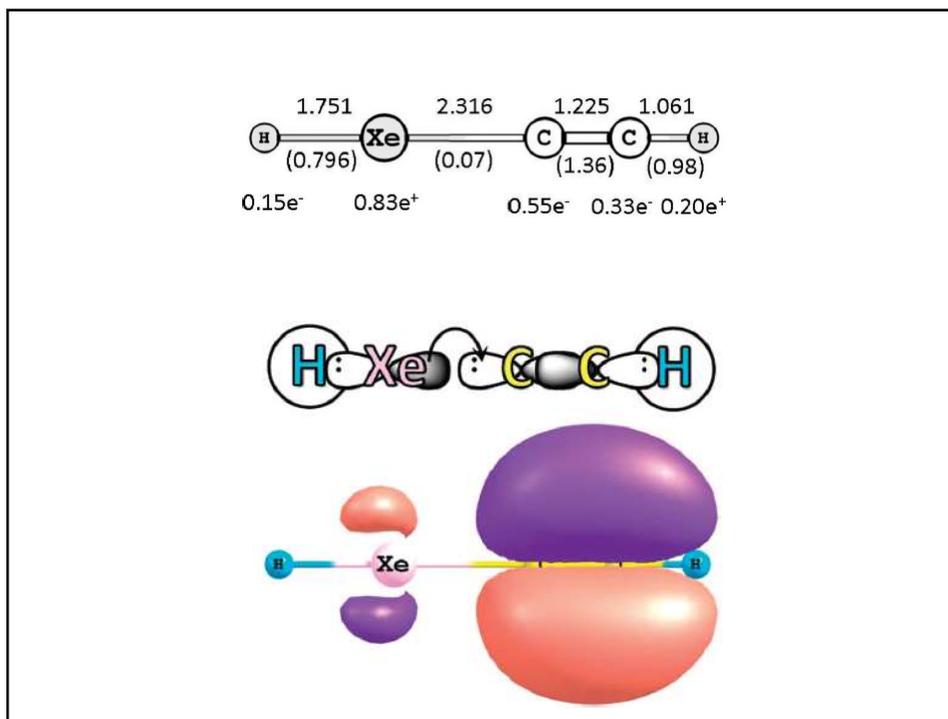
100



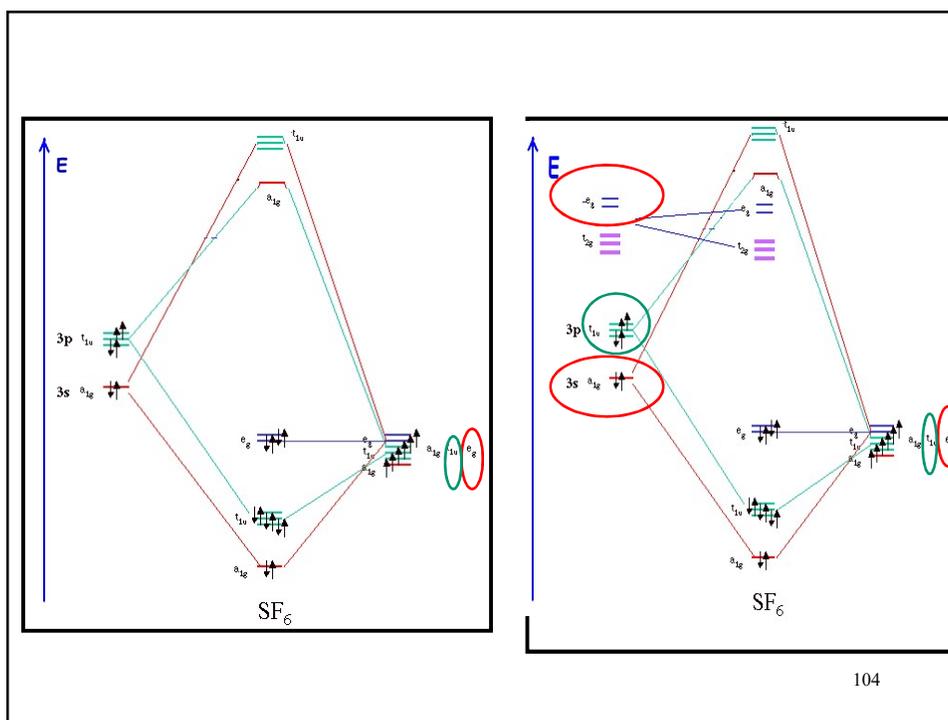
101



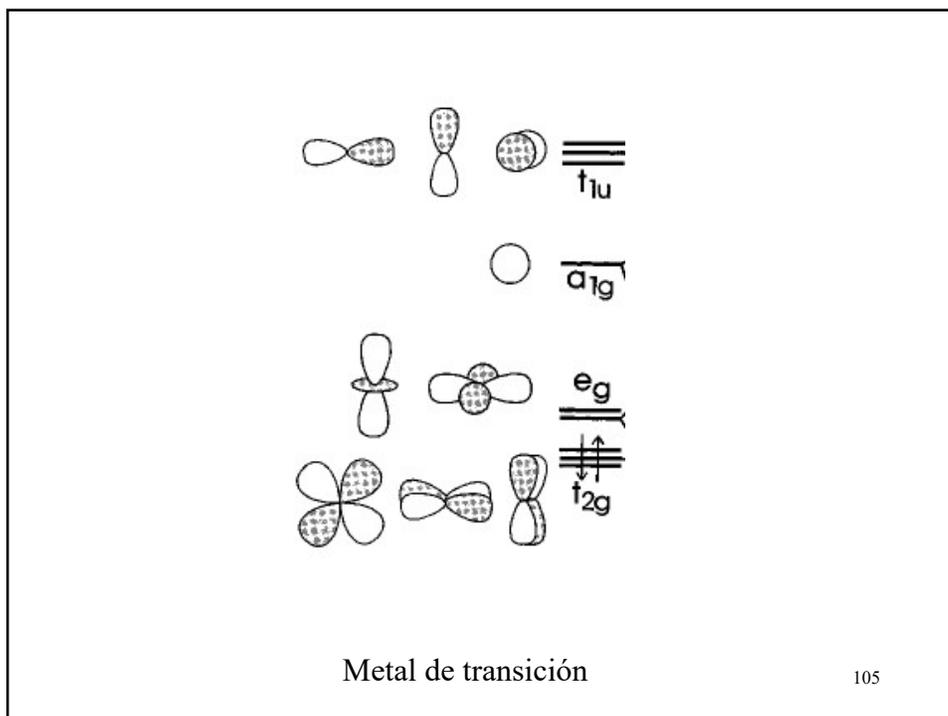
102



103



104



105

CONCATENACIÓN

Capacidad de un elemento de formar compuestos con enlaces sencillos E-E homonuclerres.

Para los grupos 13 y 14 el orden es
 $C \gg Si \approx Ge > Sn > Pb$
 $B > Al \approx Ga > In > Tl$

	χ
H	2.2
C	2.5
Si	1.74
Ge	2.02
Sn	1.82

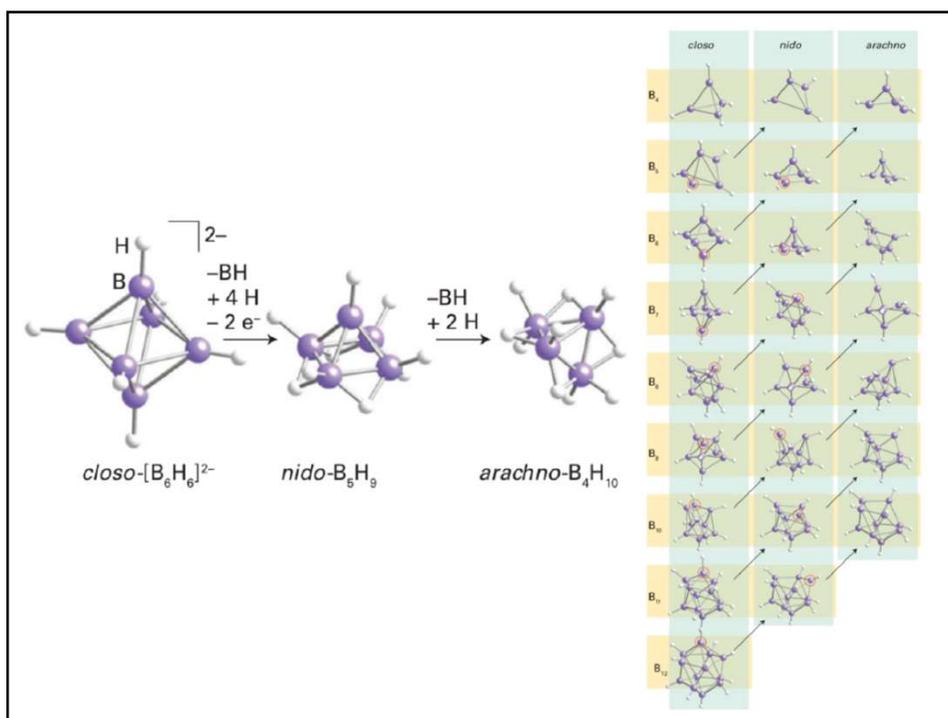
$E_n H_{2n+2}$ 1) Por la energía E-E, 2) Termodinámica

3) Cinética $E_n H_{2n+2} + H_2O$ $EO_2 + H_2O$ +favorable para Si
 C-H, E-H El ataque de nucleófilo se favorece para Si

- + + - el Ge es + electronegativo que Si por lo que es menos susceptible al ataque nucleofílico

El B es particularmente bueno formando cajas. Este orden tiene que ver con la fuerza del enlace sencillo.

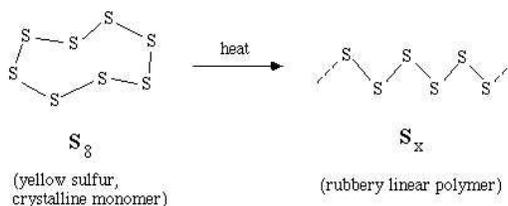
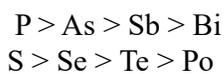
106



107

CONCATENACIÓN

la tendencia cambia al principio por las repulsiones que debilitan los enlaces sencillos N-N y O-O, el N y el O tiene muy poca capacidad para concatenarse.



En el grupo 17 el orden cambia totalmente $I \gg Br > Cl$ (el fluor tiene enlaces sencillos muy débiles por repulsiones de PL). El yodo será el más hábil siendo el más polarizable, teniendo menor ΔE entre los orbitales HOMO y LUMO que les permite formar enlaces, al subir en el grupo esta diferencia aumenta con el aumento de la electronegatividad disminuyendo la tendencia a catenarse al aumentar las repulsiones PL- PL.

108

108