

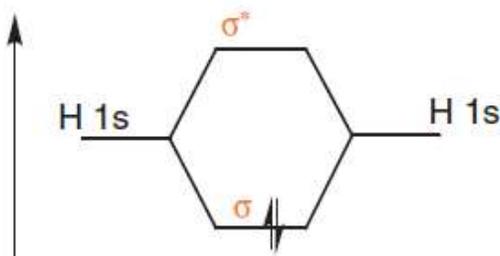
Para la formación de orbitales moleculares

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

1

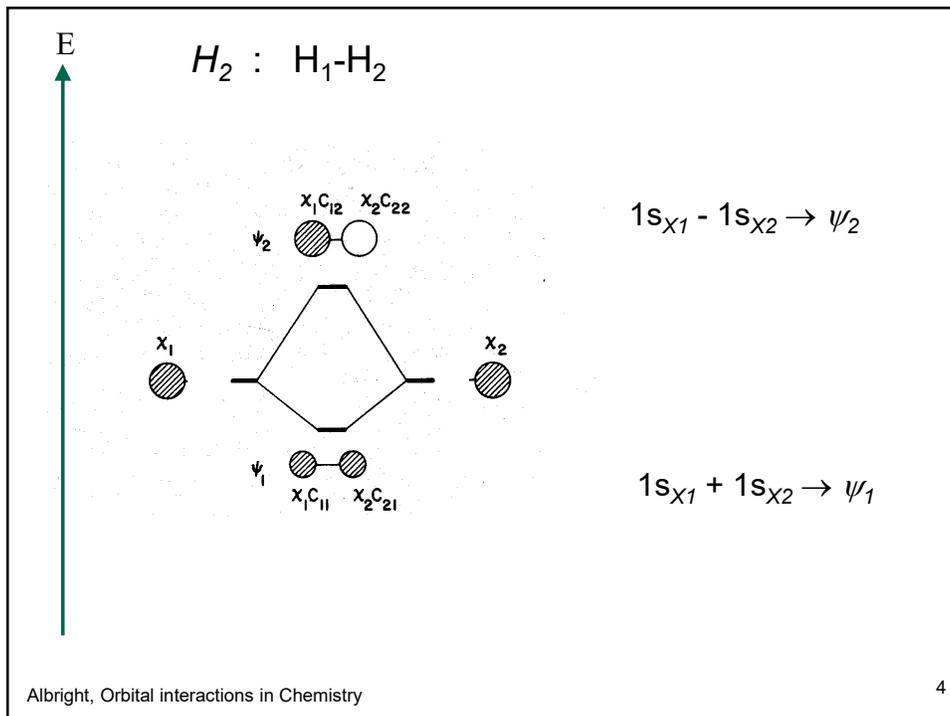
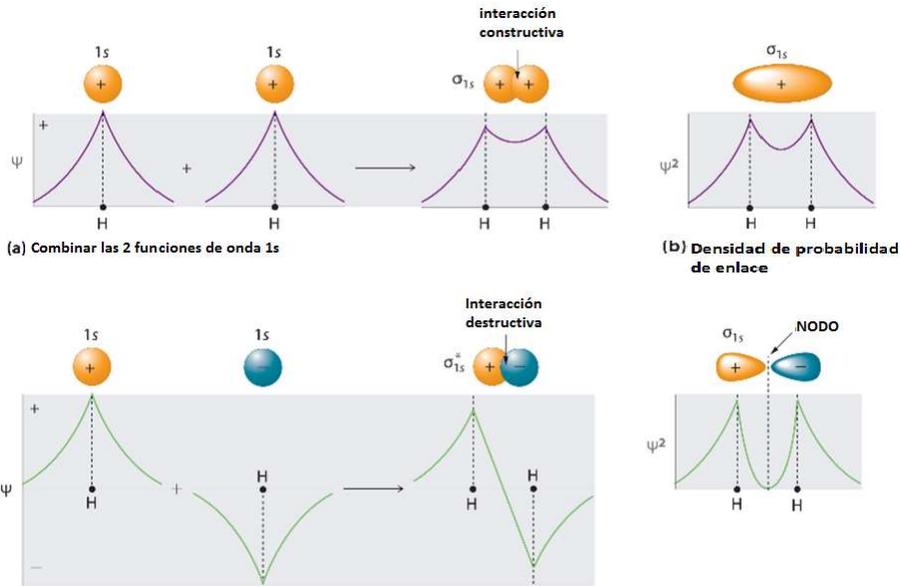
El caso más sencillo

Orbitales esféricos s del hidrógeno (mismo elemento)

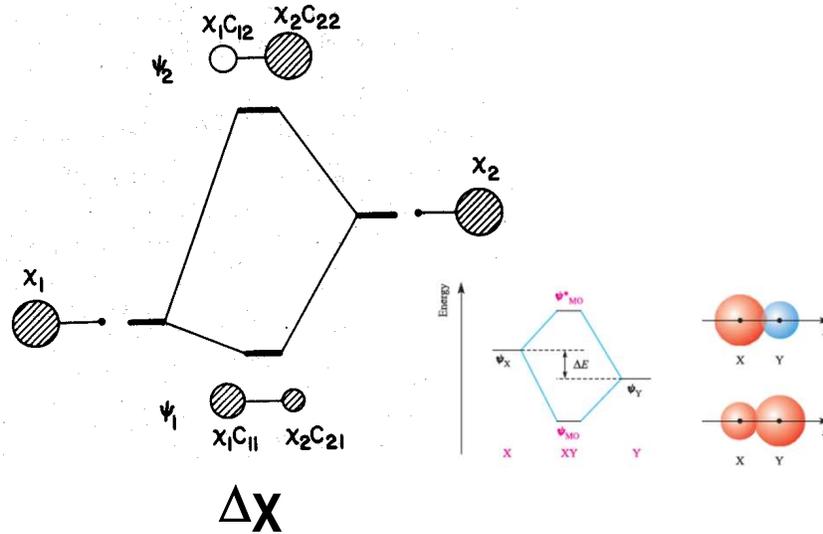


2

El caso más sencillo

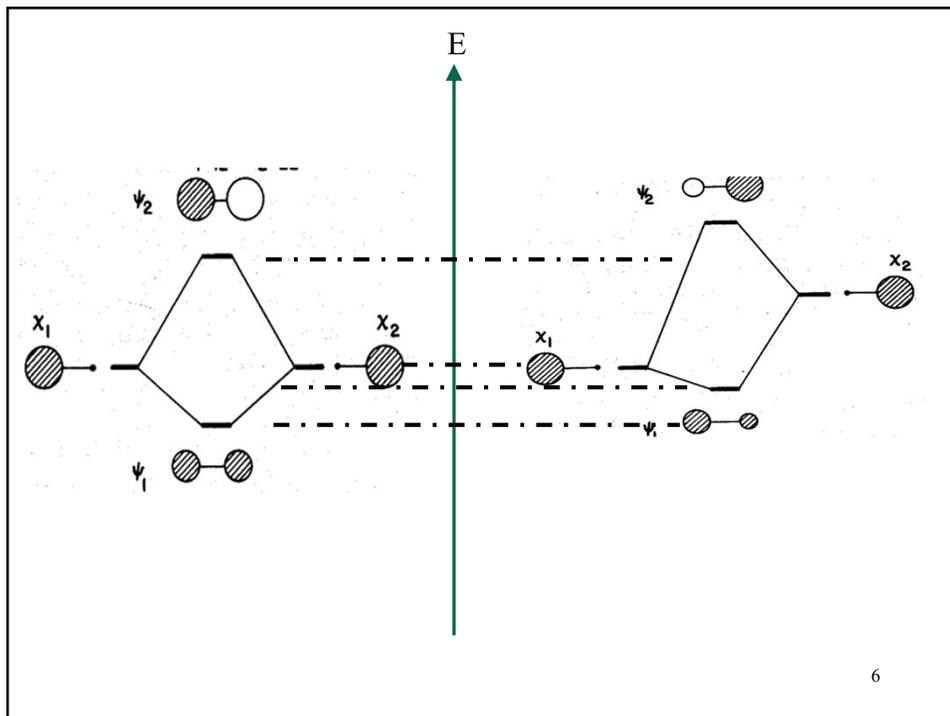


● Variación relativa de la energía de los orbitales en función de su electronegatividad



Albright, Orbital interactions in Chemistry

5



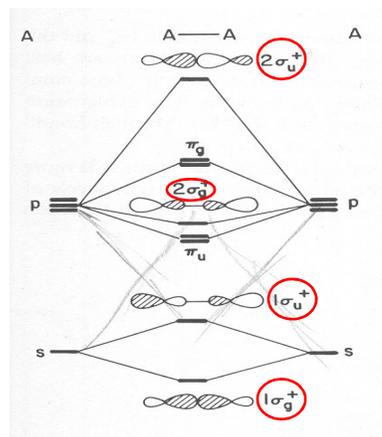
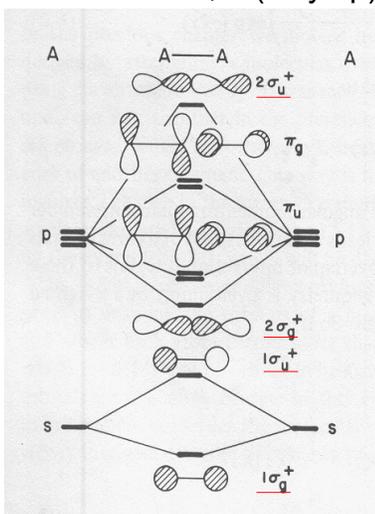
6

Moléculas Diatómicas A₂

A = B, C, N

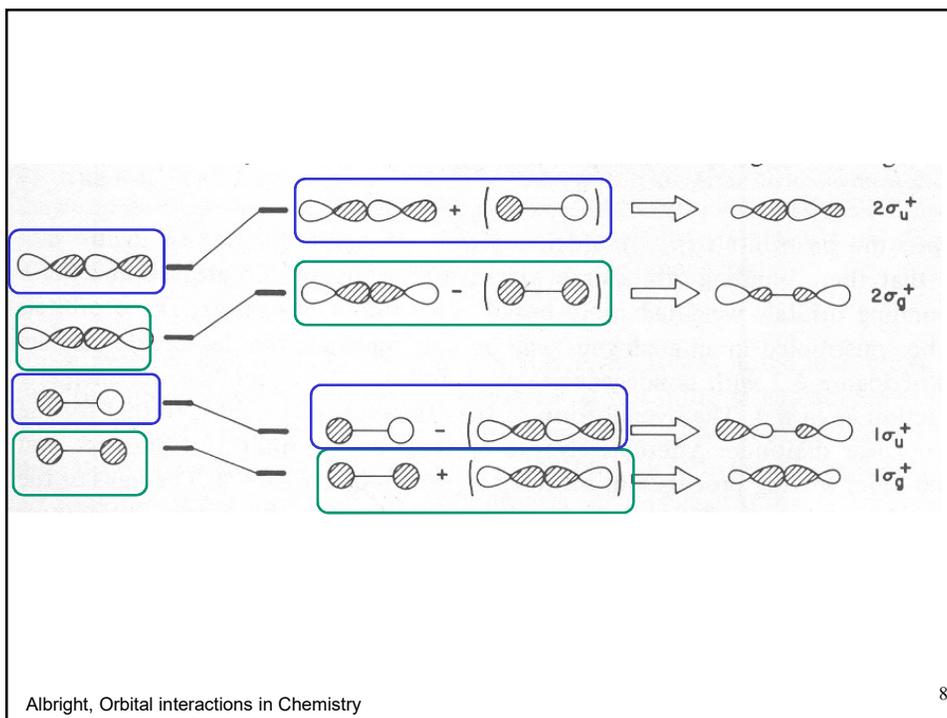
Energía

A = O, F (2s y 2p)



Albright, Orbital interactions in Chemistry

7



Albright, Orbital interactions in Chemistry

8

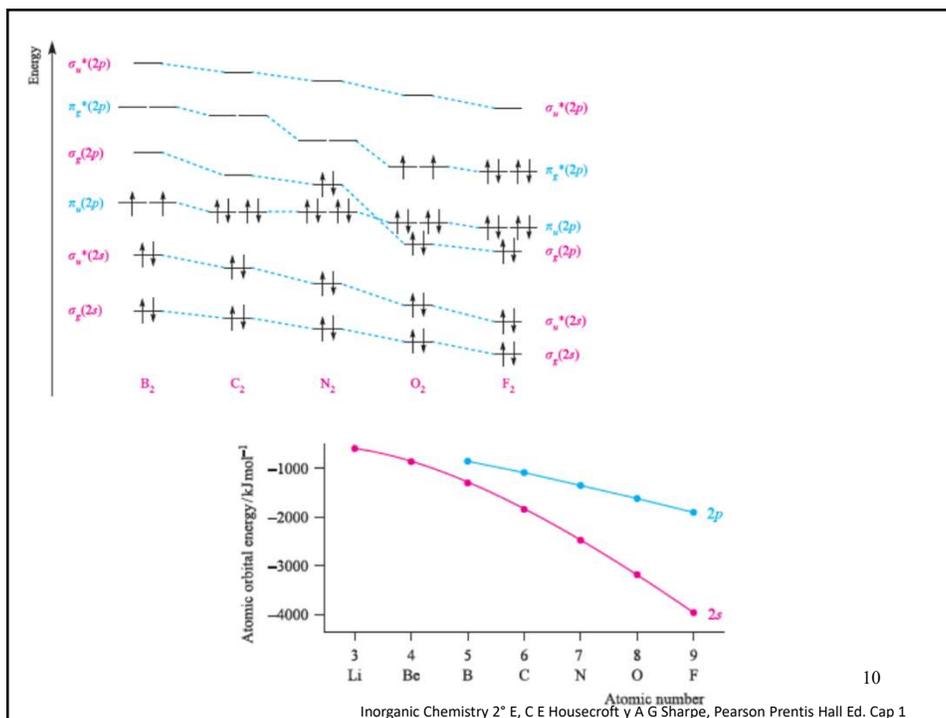
Moléculas Diatómicas

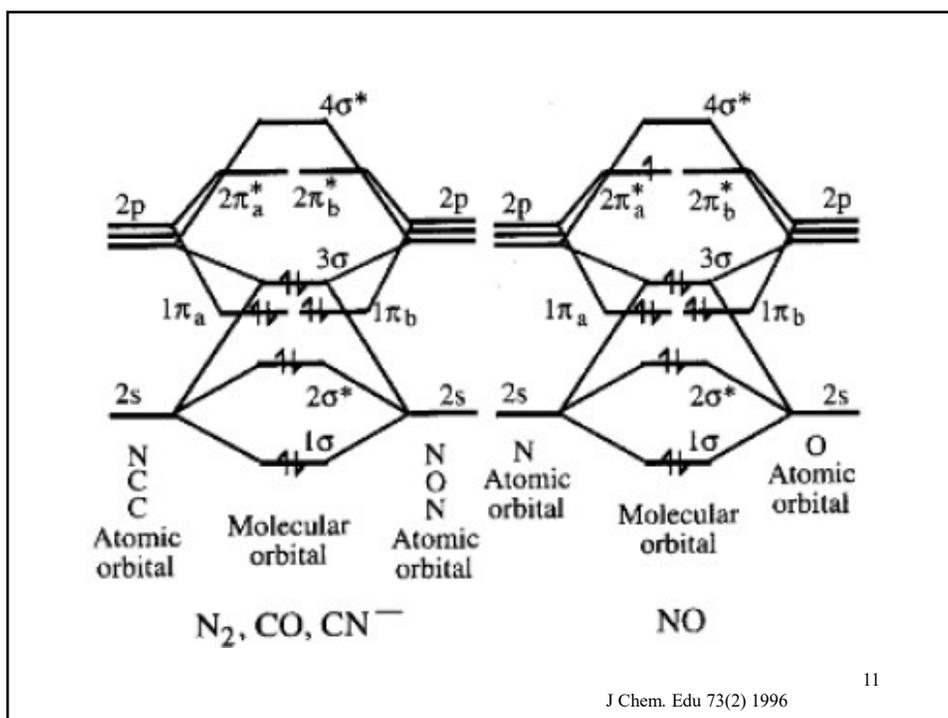
Atomic Orbital Energies and Symmetry Properties

	H	Li	C	F	Symmetry
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

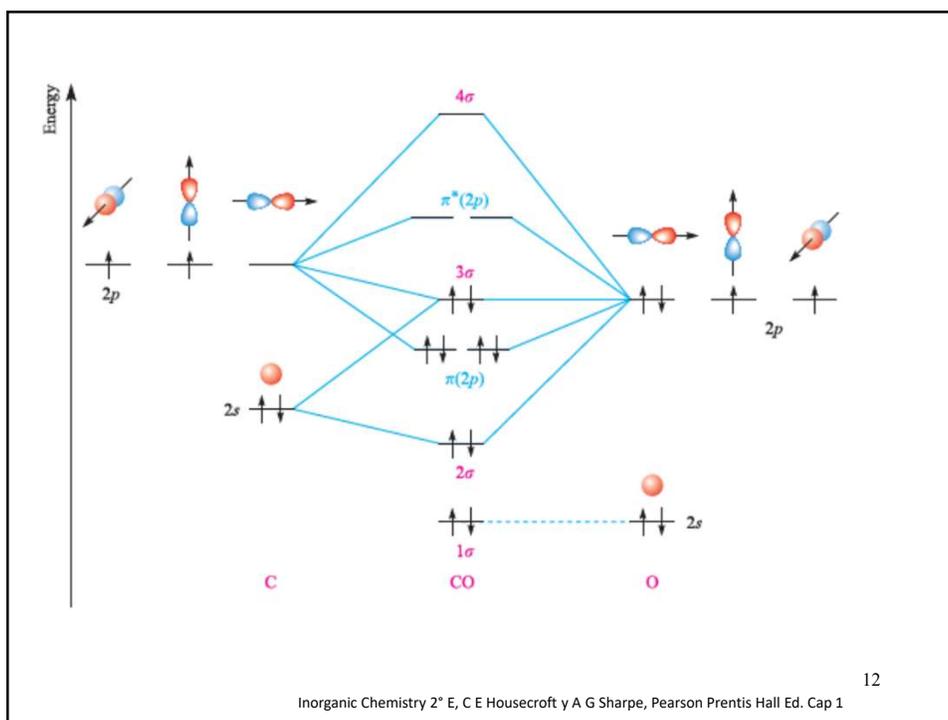
Numerical Hartree-Fock AO energies (a.u., minus sign omitted):

	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

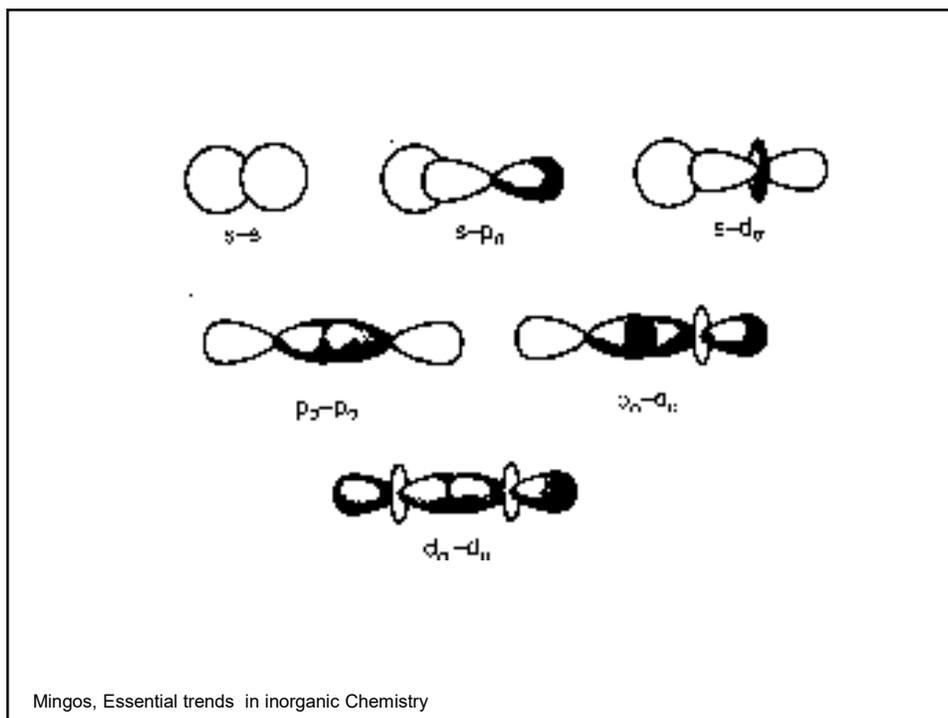
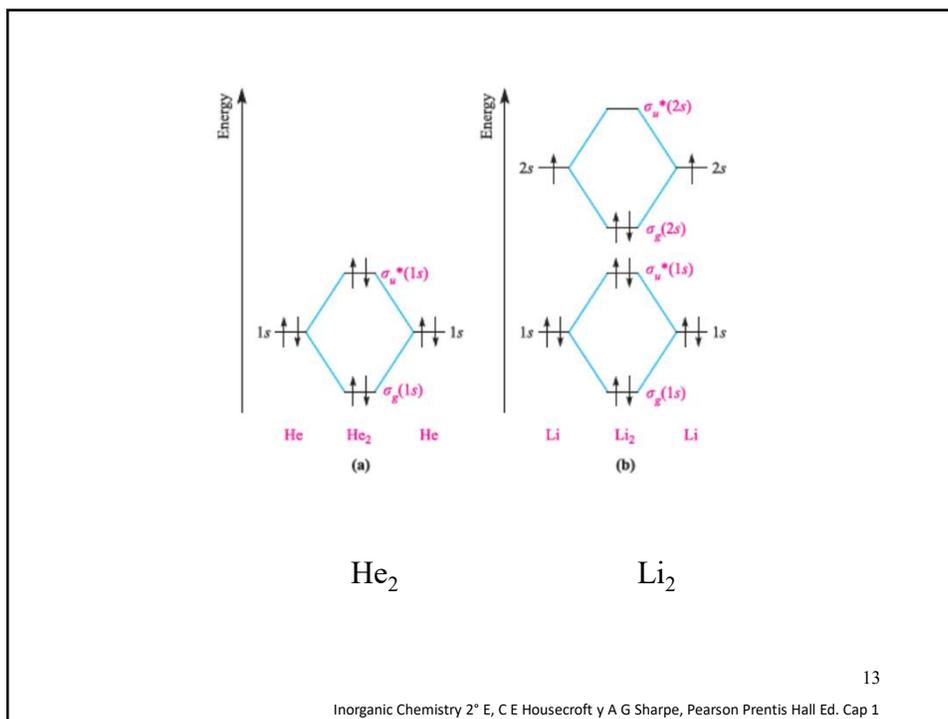




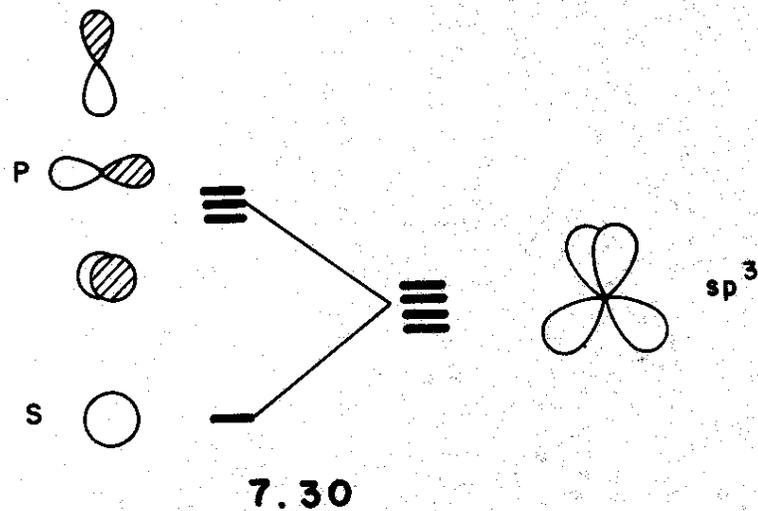
11



12



Hibridación



Albright, Orbital interactions in Chemistry

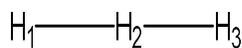
15

(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

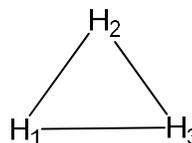
C	
$1s$	-11.33
$2s$	-0.71
$2p$	-0.43
Energy (au)	

16

H_3^+ y H_3^-

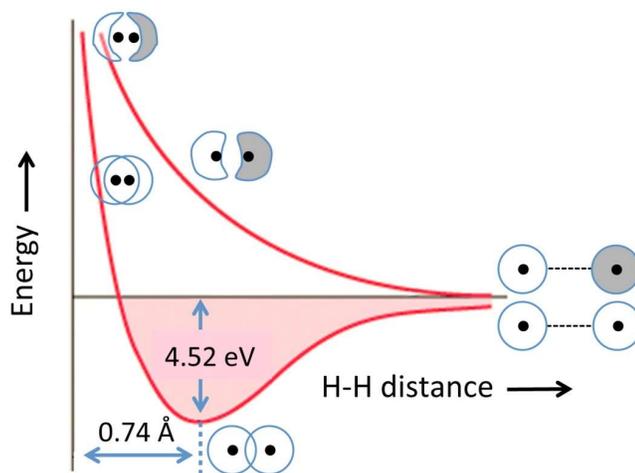


$D_{\infty h}$



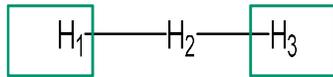
D_{3h}

17



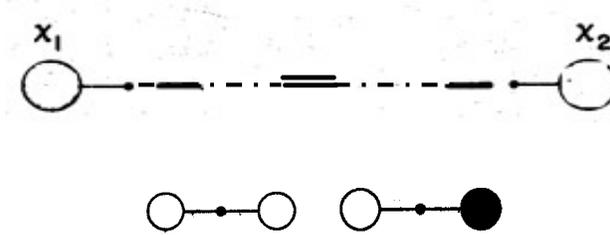
18

https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Molecular_Orbital_Theory



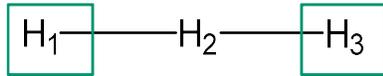
1.- * D_{∞h}

2.- Combinar OA.
Sumar
y restar 2OA
s, sin traslapar



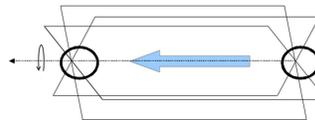
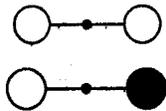
2 nuevos orbitales de igual energía,
NO HAY ENLACE

19



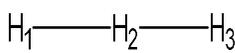
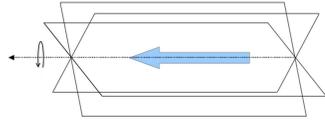
3.- Asignar simetría a los nuevos orbitales

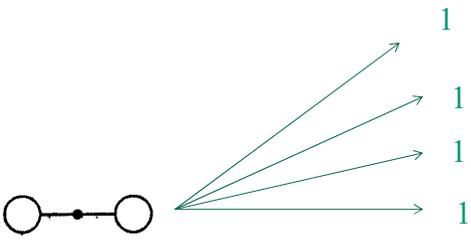
2 orbitales de igual energía,
NO HAY ENLACE



$\Sigma = A = \sigma$

	E	2C _∞	∞σ _v	i	2S _∞	∞C' ₂	linear functions, rotations	quadratic
A _{1g} =Σ ⁺ _g	1	1	...	1	1	...	1	x ² +y ² , z ²
A _{2g} =Σ ⁻ _g	1	1	...	-1	1	...	-1	R _z
E _{1g} =Π _g	2	2cos(φ)	...	0	2	-2cos(φ)	...	(R _x , R _y)
E _{2g} =Δ _g	2	2cos(2φ)	...	0	2	2cos(2φ)	...	(x ² -y ² , xy)
E _{3g} =Φ _g	2	2cos(3φ)	...	0	2	-2cos(3φ)	...	
...	
A _{1u} =Σ ⁺ _u	1	1	...	1	-1	...	-1	z
A _{2u} =Σ ⁻ _u	1	1	...	-1	-1	...	1	
E _{1u} =Π _u	2	2cos(φ)	...	0	-2	2cos(φ)	...	(x, y)
E _{2u} =Δ _u	2	2cos(2φ)	...	0	-2	-2cos(2φ)	...	
E _{3u} =Φ _u	2	2cos(3φ)	...	0	-2	2cos(3φ)	...	
...	

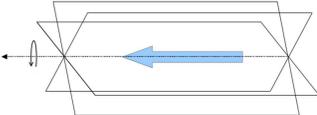
$H_1 - H_2 - H_3$



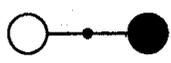


$\Sigma g^+ \circ \sigma_g^+ \circ A_{1g}$

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

21





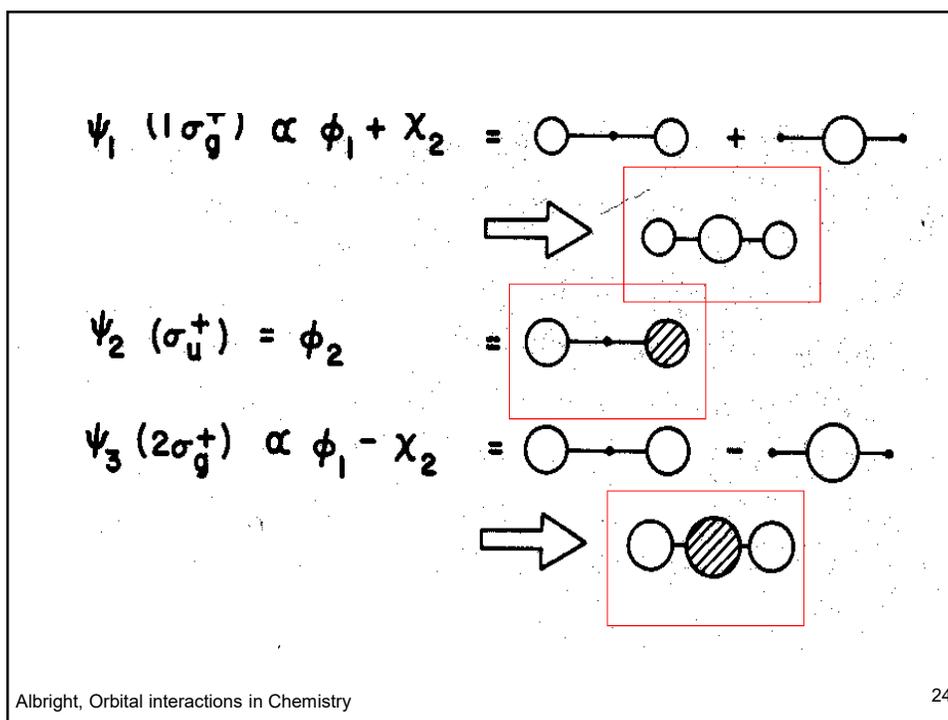
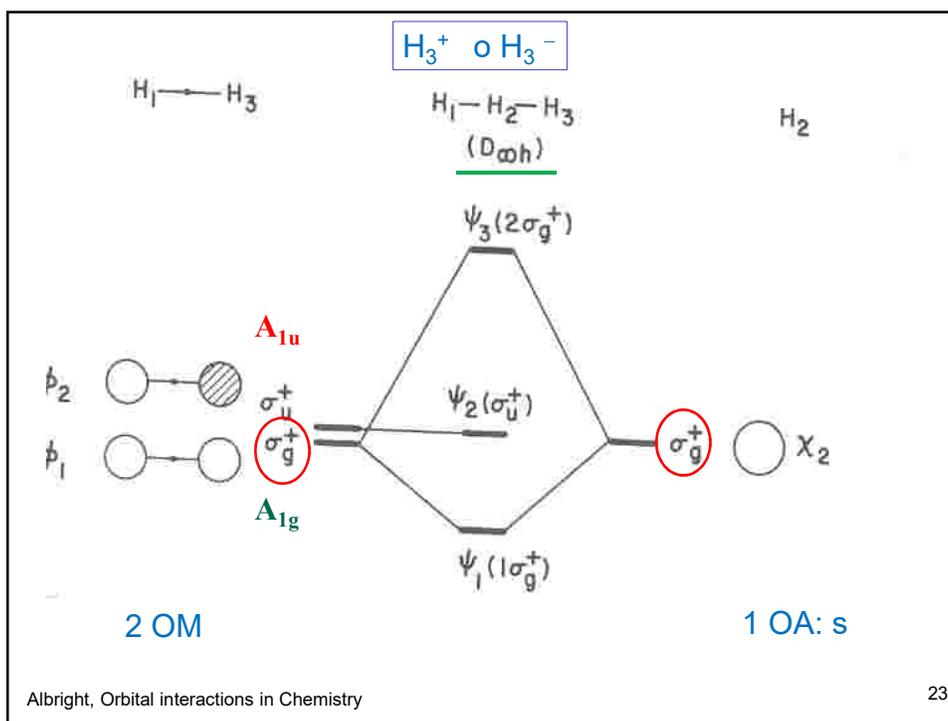
$\Sigma u^+ \circ \sigma_u^+ \circ A_{1u}$

$D_{\infty h}$	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: 

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

22



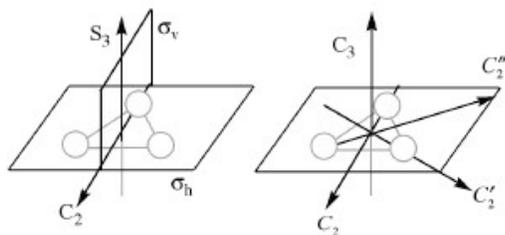


Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

	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)

D_{3h}

Albright, Orbital interactions in Chemistry

25

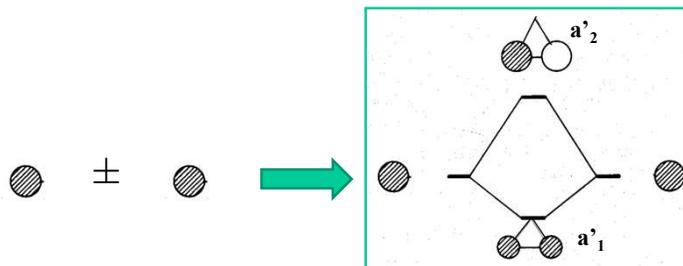


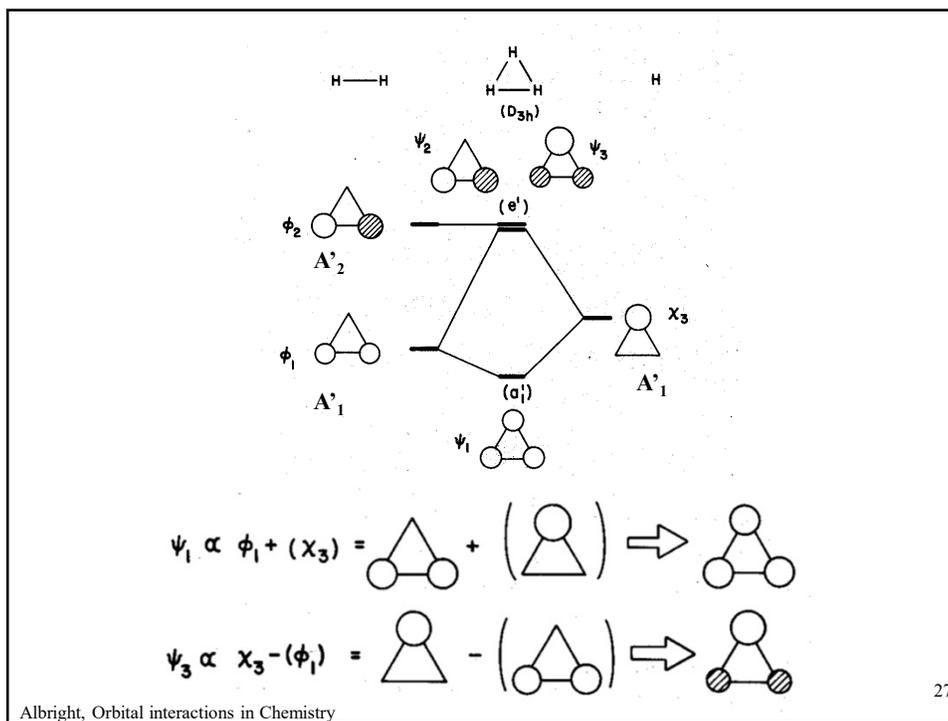
Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

	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)

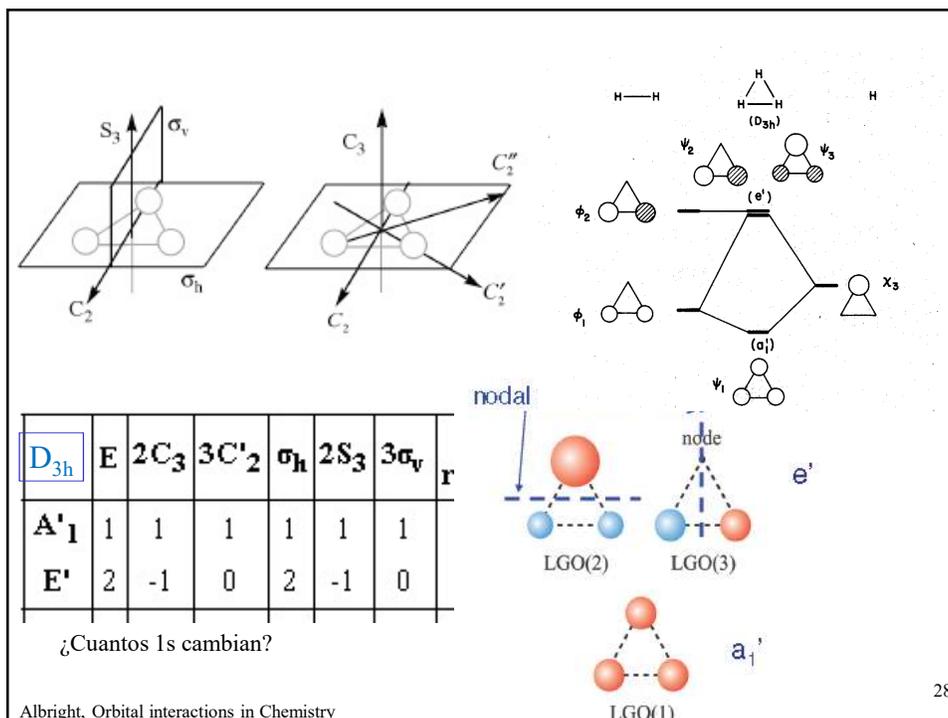
D_{3h}

Albright, Orbital interactions in Chemistry

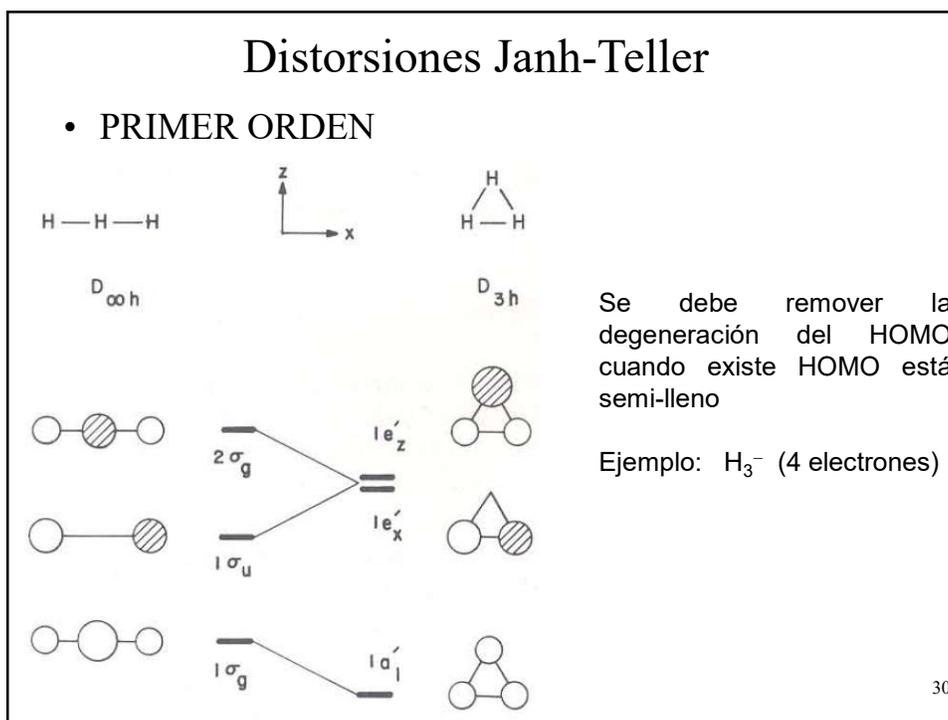
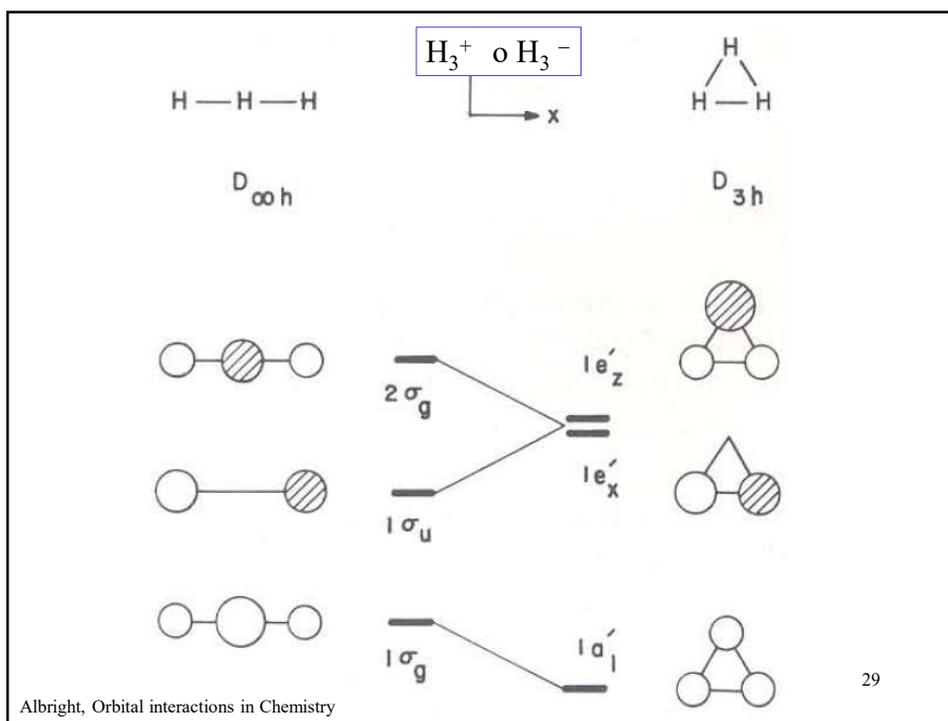
26



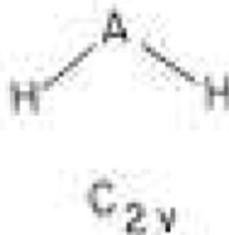
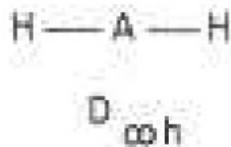
Albright, Orbital interactions in Chemistry



Albright, Orbital interactions in Chemistry



AH₂



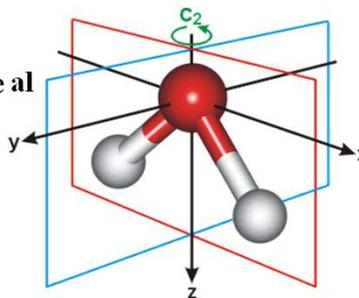
Albright, Orbital interactions in Chemistry

31

MOLÉCULA DE AH₂

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

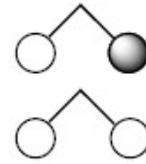
El eje C₂ se elige como eje z.



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

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}).

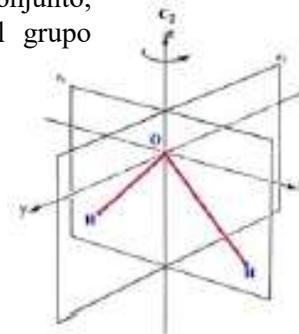
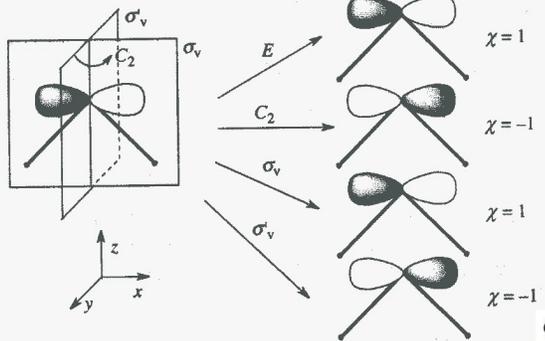


$E \rightarrow 1$
 $C_2 \rightarrow 1$
 $\sigma_v \rightarrow 1$
 $\sigma_v' \rightarrow 1$

A_1
 B_1

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

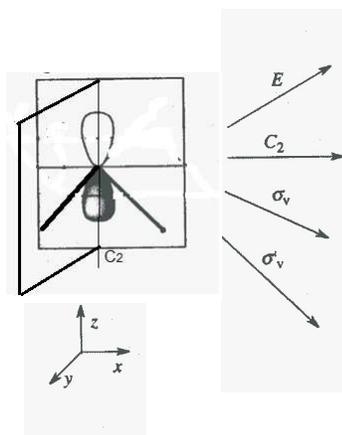
Lo mismo se hace con cada uno de los orbitales del O
 Se determinará el conjunto de caracteres del conjunto,
 ensayando con las operaciones de simetría del grupo
 designado (C_{2v}). **Por ejemplo para p_x**



B_1

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

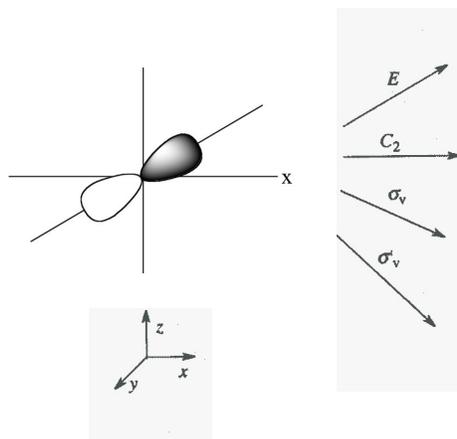
p_z



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

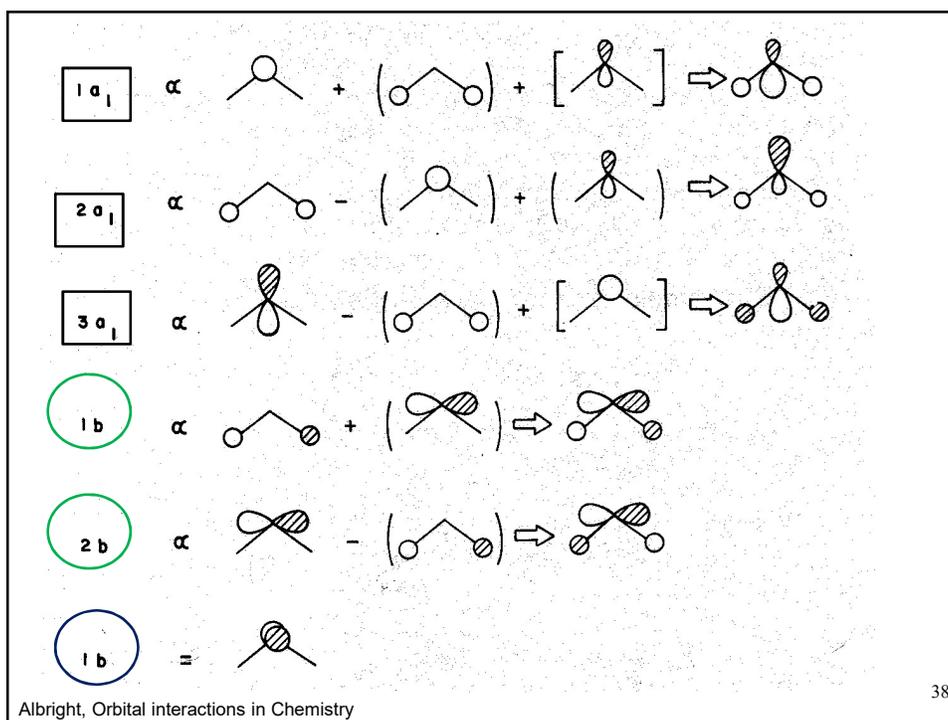
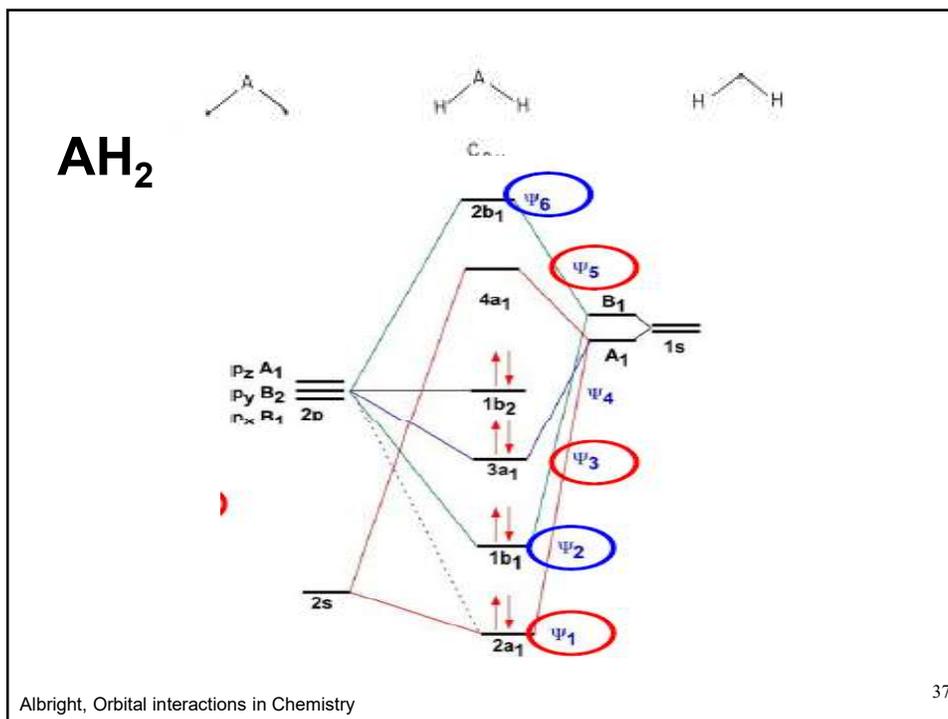
35

p_y

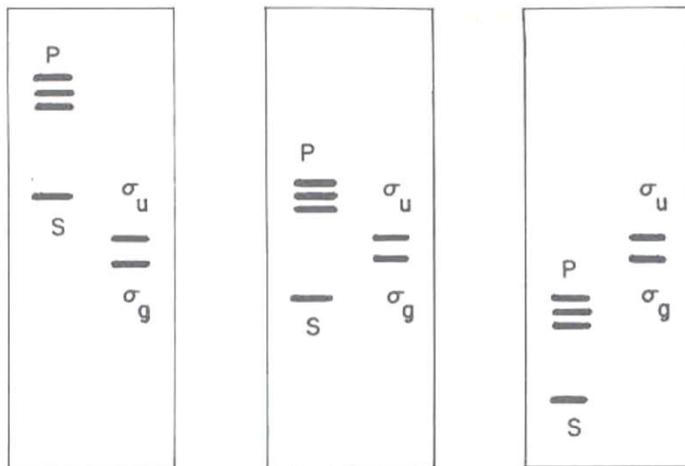


C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

36

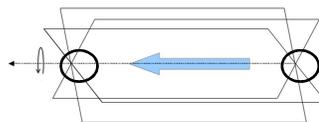
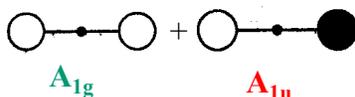


● Variación relativa de la energía de los orbitales a medida que cambia su electronegatividad



Huheey, Inorganic Chemistry

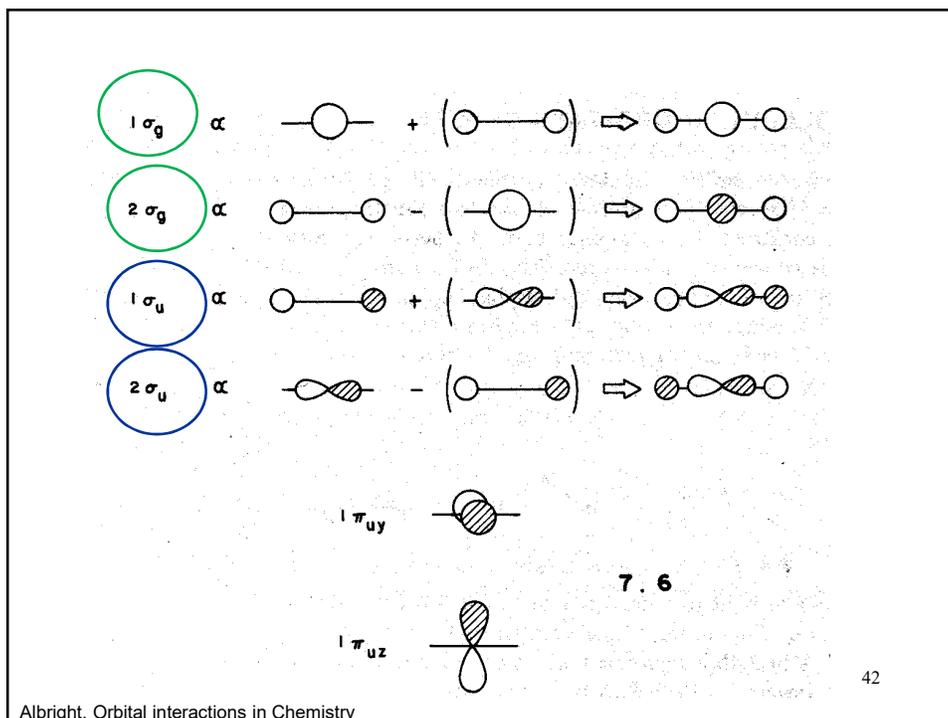
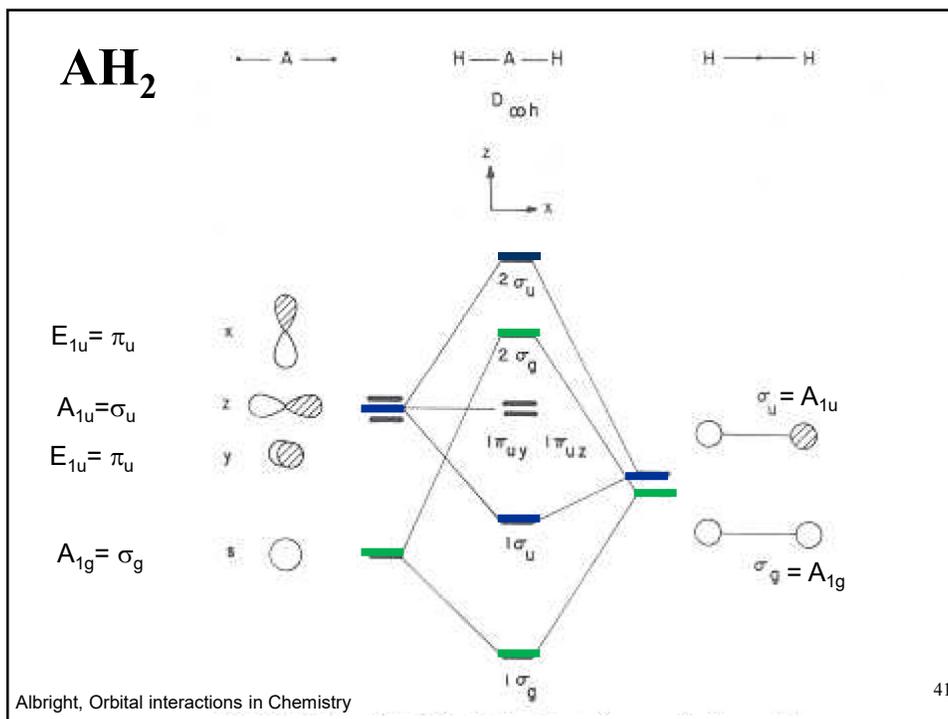
39



2 orbitales de igual energía,
NO HAY ENLACE

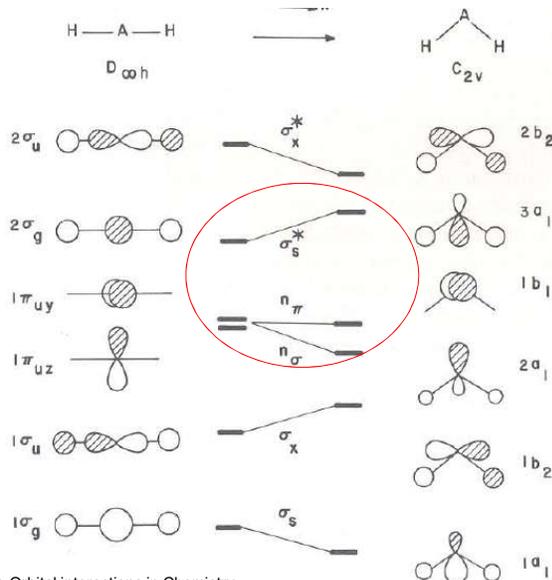
	E	$2C_{\infty}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}$	∞C_2	linear functions, rotations	quadratic
$A_{1g}=\Sigma^+_g$	1	1	...	1	1	...	1	x^2+y^2, z^2
$A_{2g}=\Sigma^-_g$	1	1	...	-1	1	...	-1	R_z
$E_{1g}=\Pi_g$	2	$2\cos(\varphi)$...	0	$2-2\cos(\varphi)$...	0	(R_x, R_y)
$E_{2g}=\Delta_g$	2	$2\cos(2\varphi)$...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

40



Distorsiones Jahn-Teller

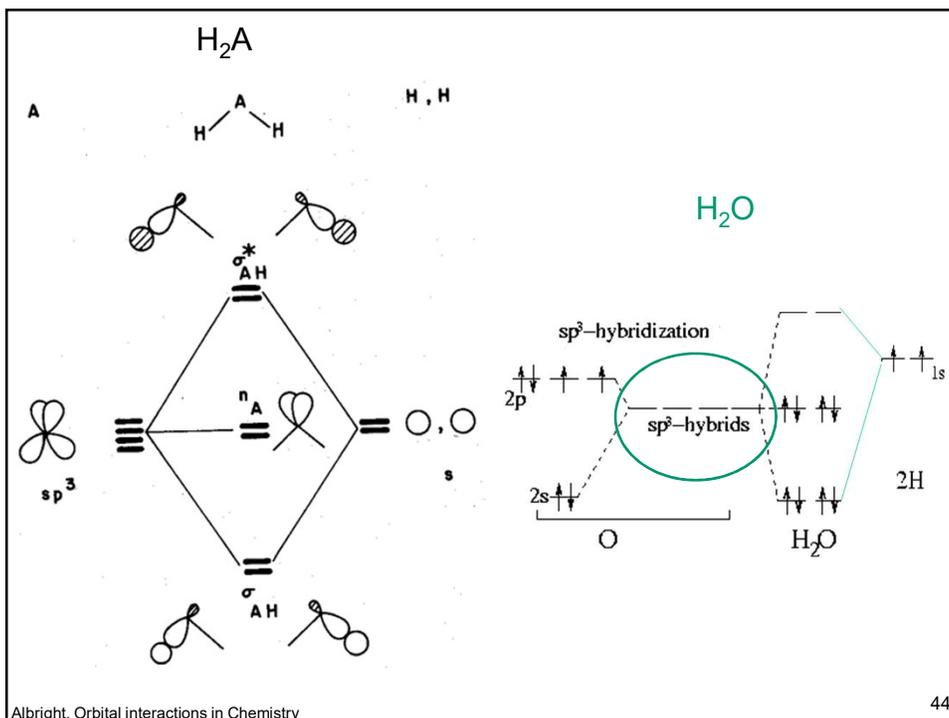
- SEGUNDO ORDEN (Relativo al delta de energía HOMO-LUMO)



Ej.
H₂O
8 electrones

Albright, Orbital interactions in Chemistry

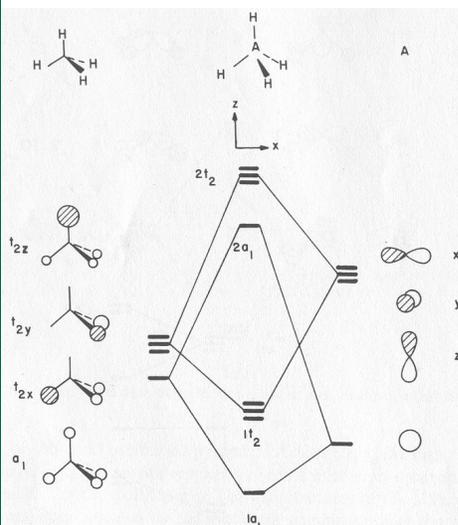
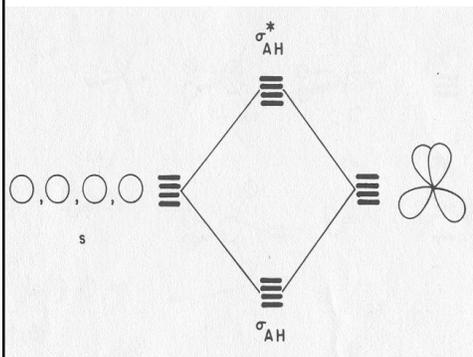
43



Albright, Orbital interactions in Chemistry

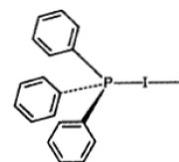
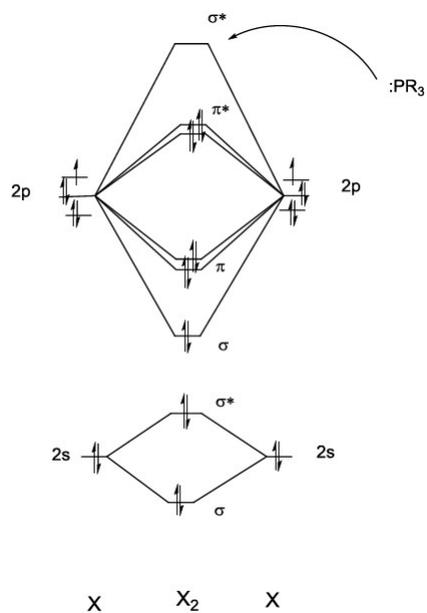
44

Ej. CH₄



Albright, Orbital interactions in Chemistry

45



46

AH₃



D_{3h}



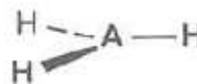
C_{3v}

Albright, Orbital interactions in Chemistry

47

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}

48

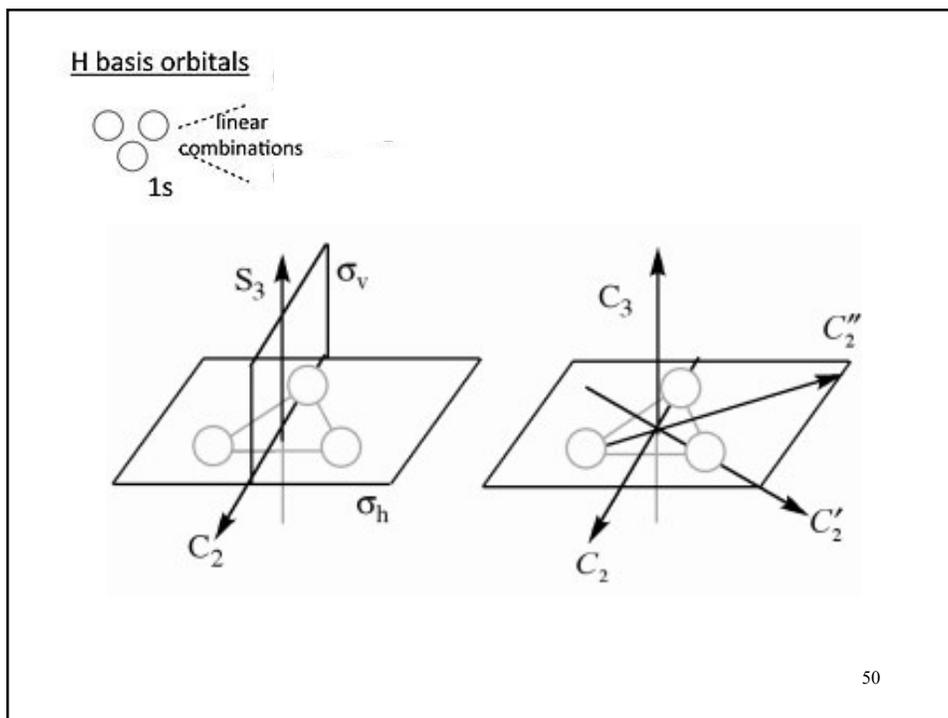
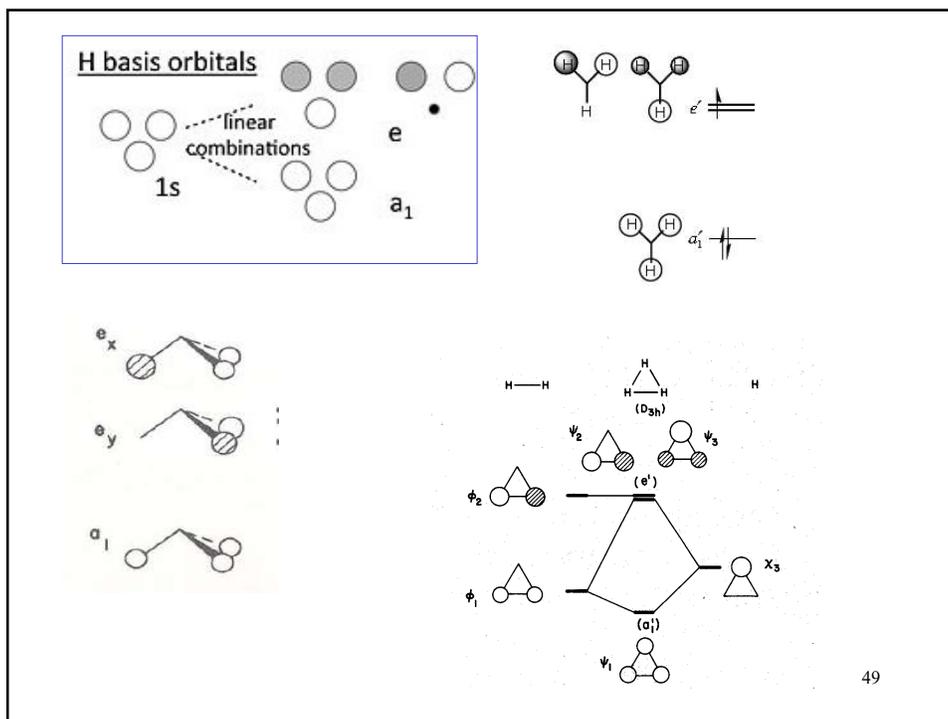


Tabla de caracteres para el grupo puntual D_{3h}

	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)



D_{3h}

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

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	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)

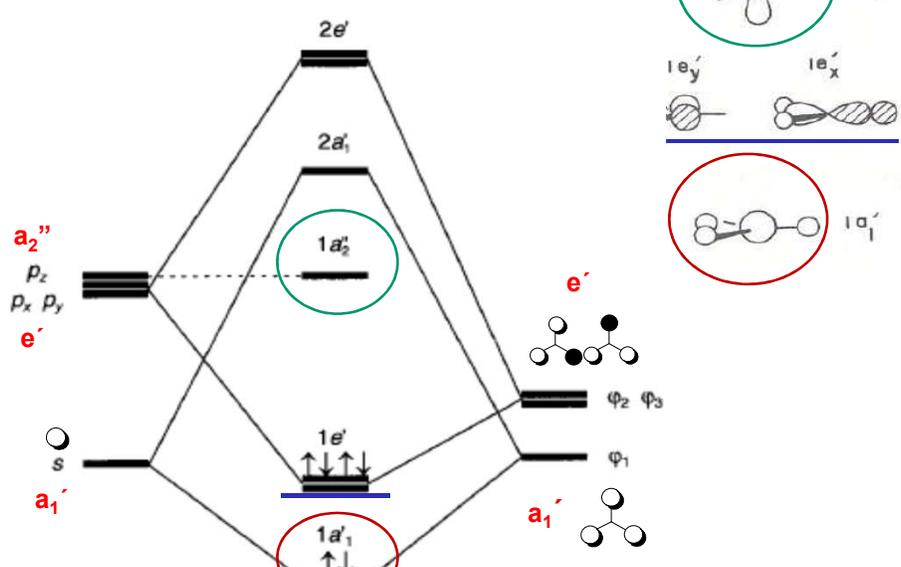


C_{3v}

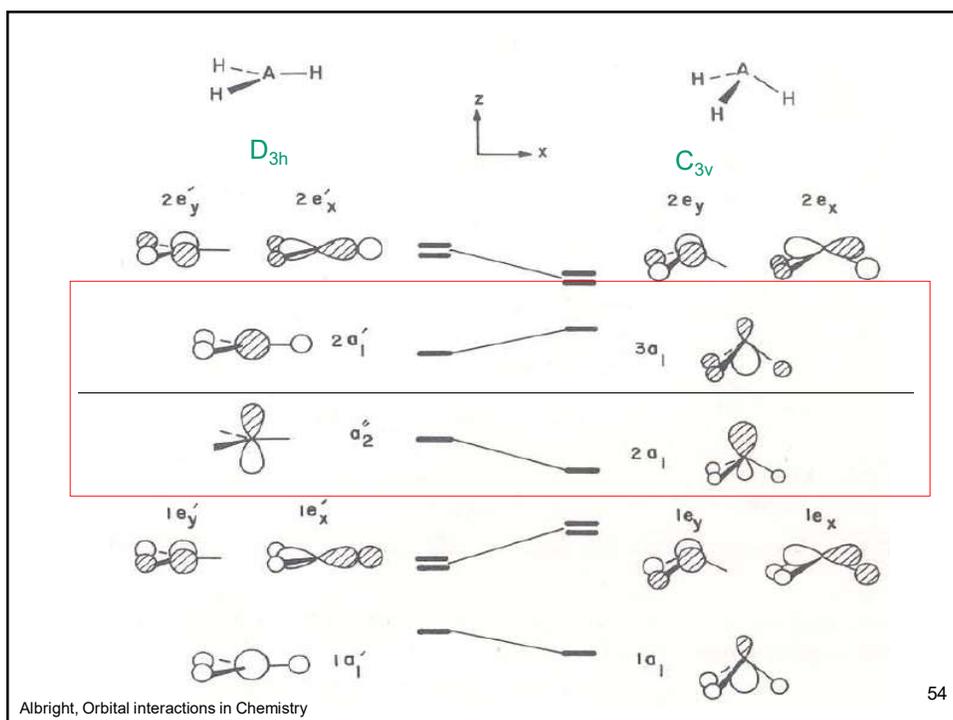
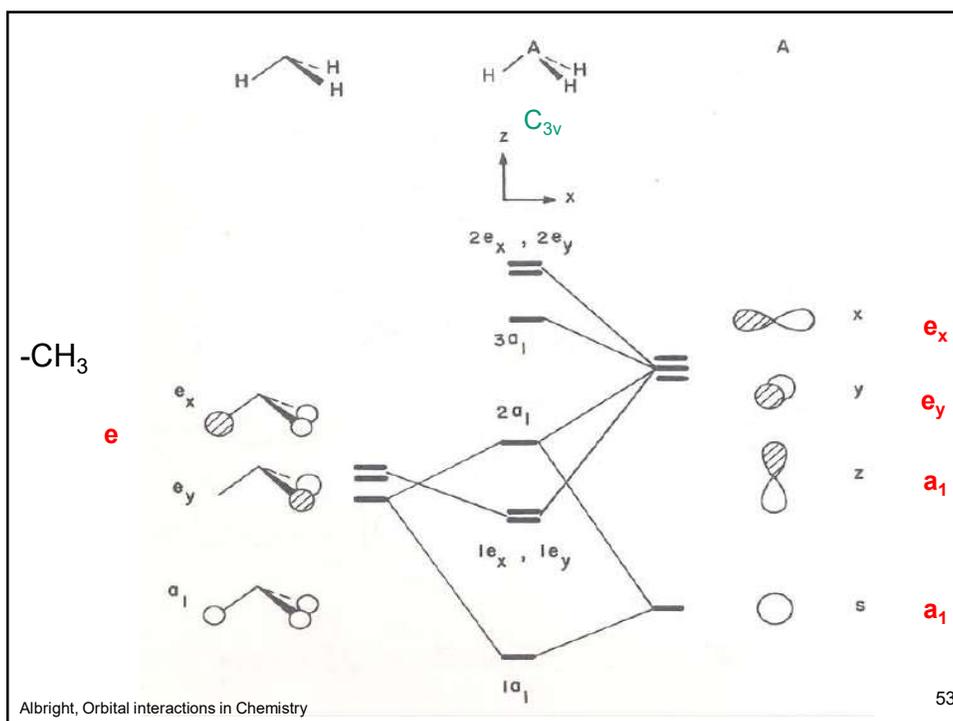
51

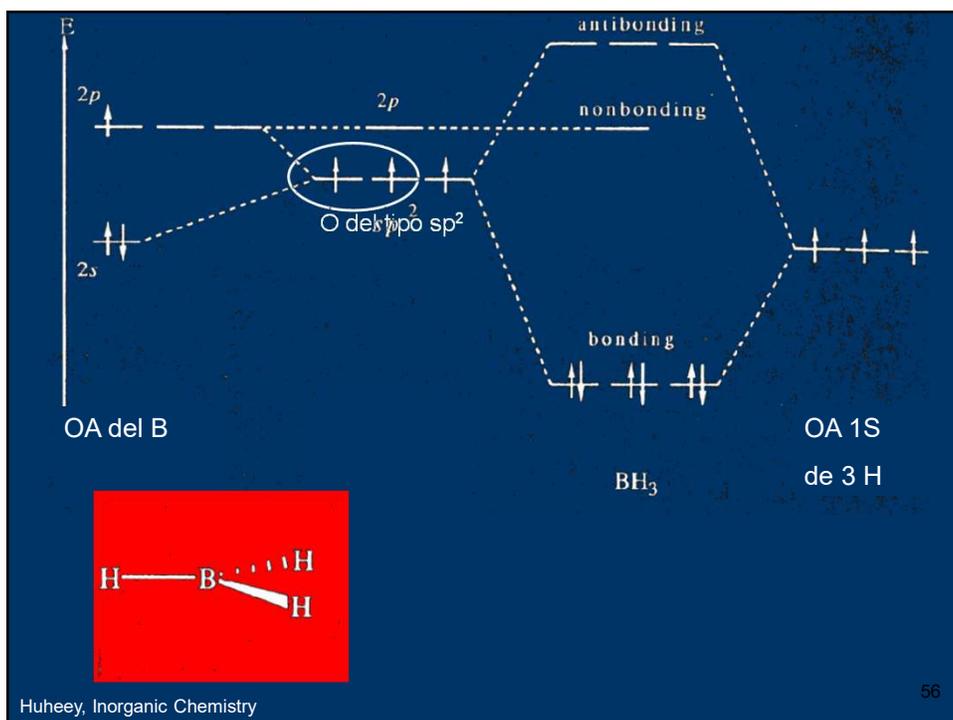
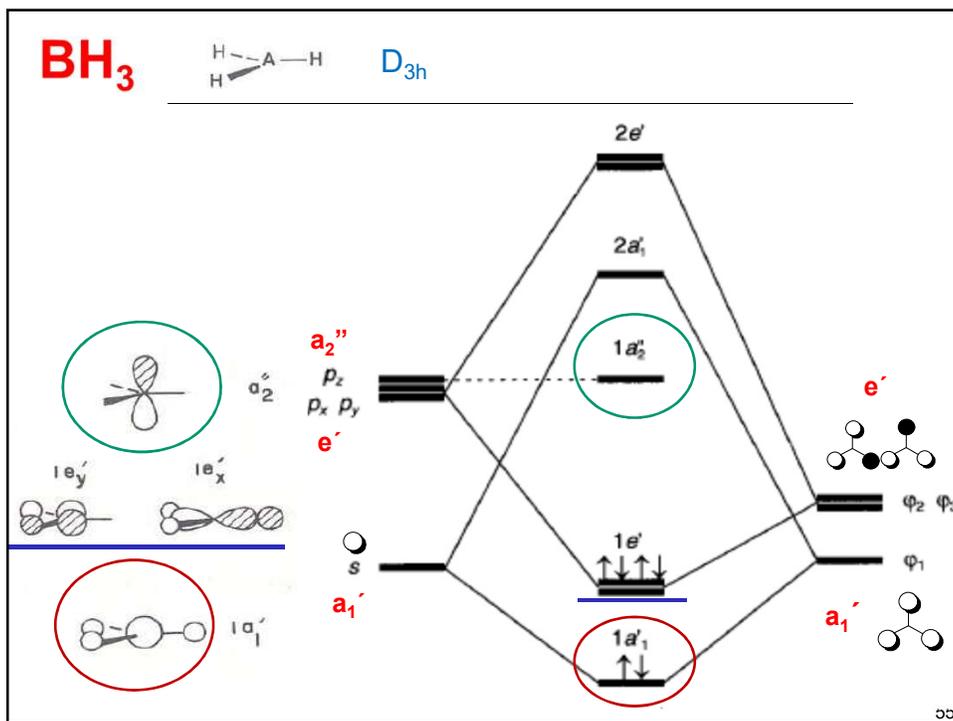


D_{3h}

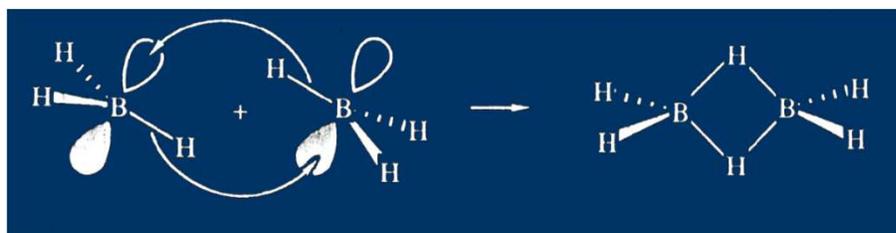


52



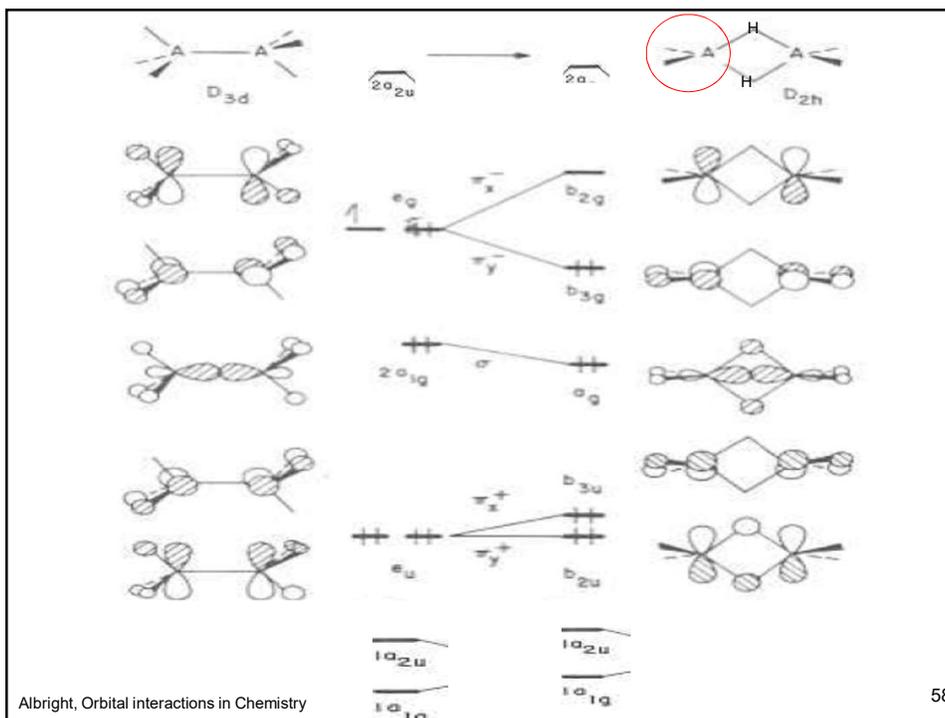


BH₃ es un ácido de Lewis,
tan reactivo que dimeriza para
utilizar todos los orbitales del B



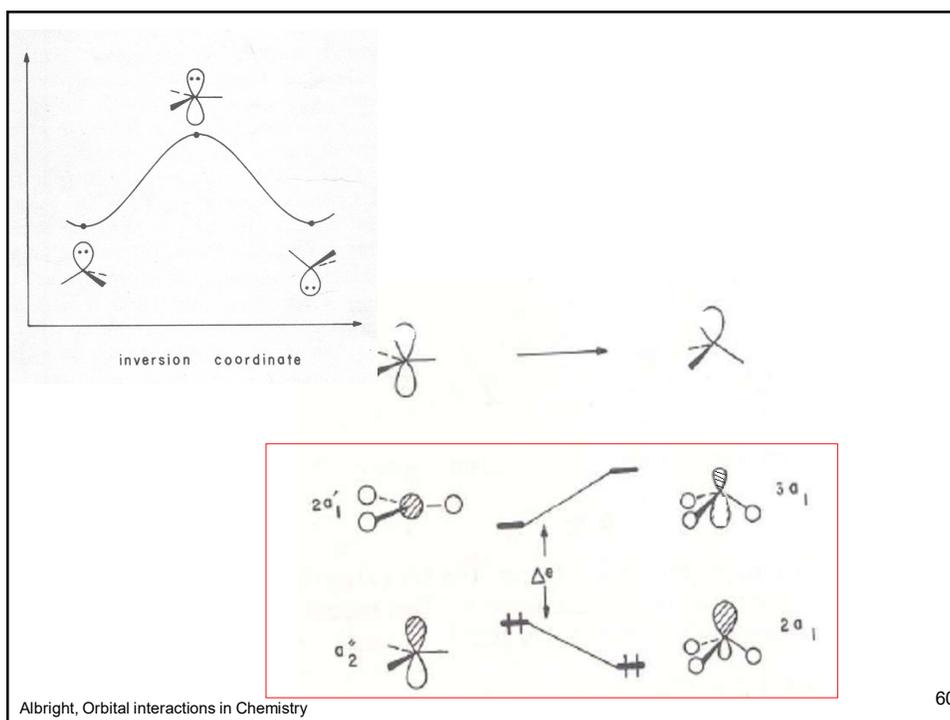
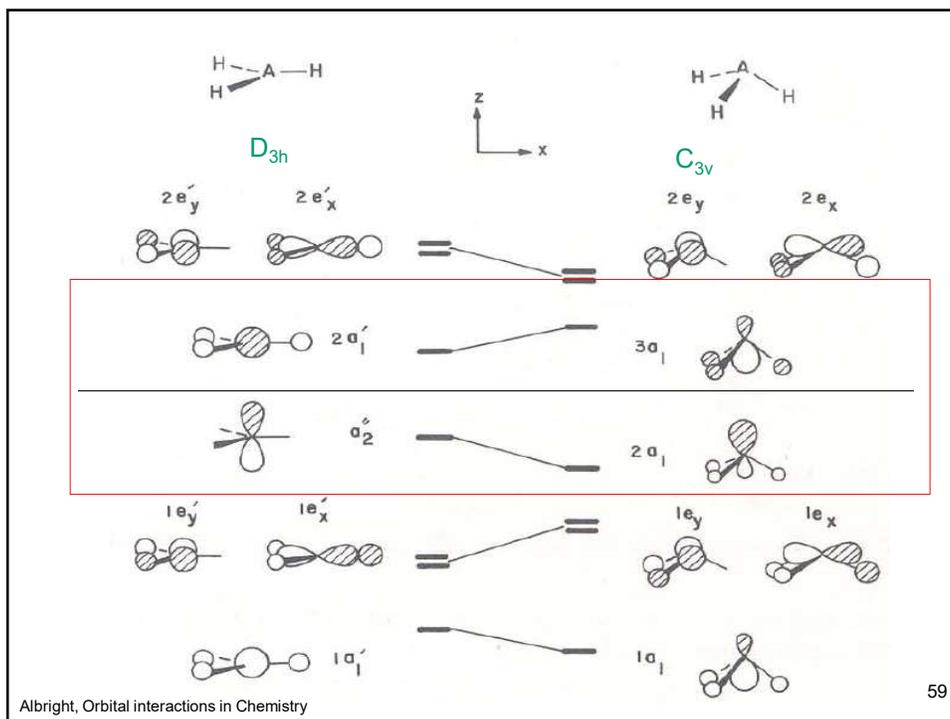
Huheey, Inorganic Chemistry

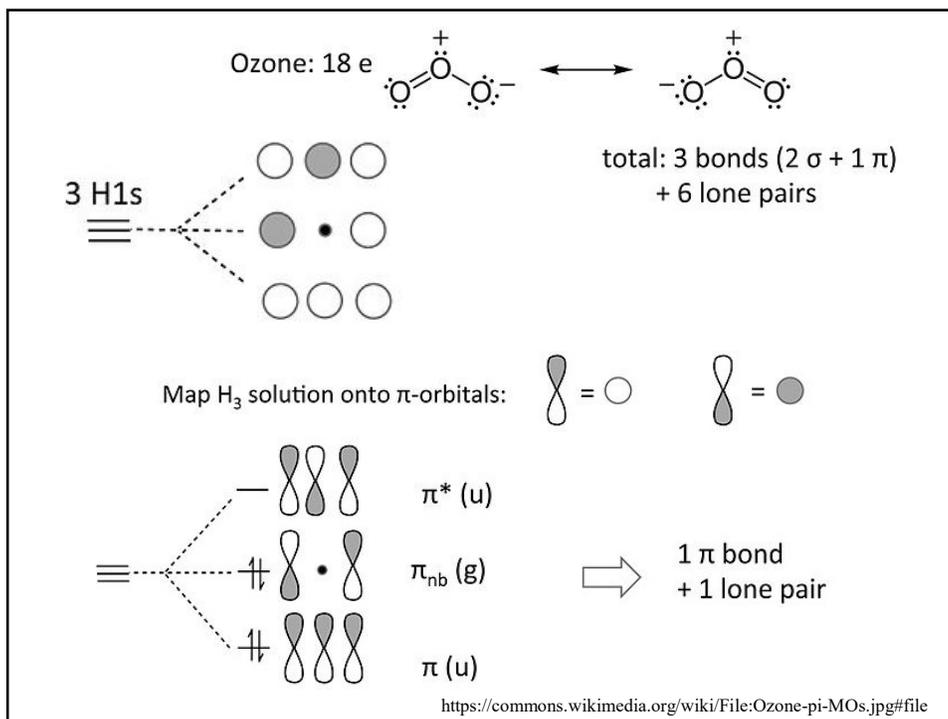
57



Albright, Orbital interactions in Chemistry

58

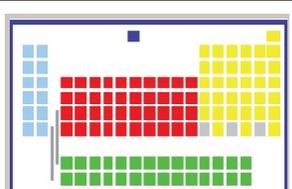




<p>1 H 1.00794</p>	<p>• grupo de alcalinos</p>	<p>- tiene un único electrón s - puede perderlo con facilidad para formar el catión hidronio H⁺</p>	<p>- es un no metal - no reacciona con el agua</p>
	<p>• grupo de halógenos</p>	<p>- es un no metal - se presenta como una molécula diatómica</p>	<p>- raramente forma el ión H⁻ - es relativamente poco reactivo</p>

H y C forman compuestos covalentes y que tienen una energía de ionización, una afinidad electrónica y una electronegatividad muy semejantes

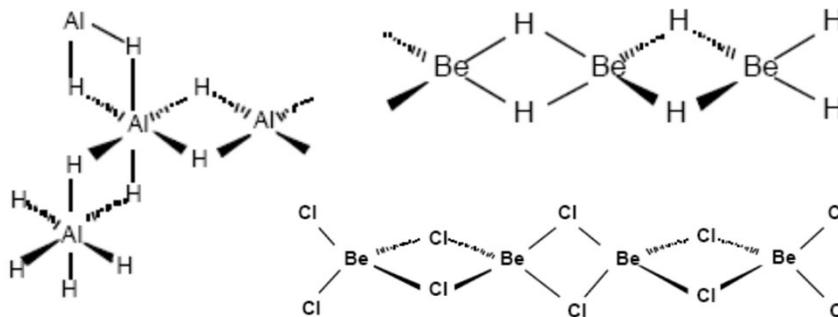
Sólo hay un elemento en la tabla periódica que no pertenezca a ningún grupo en particular: el hidrógeno. Este elemento tiene una química singular. Además sus tres isótopos difieren tanto en sus masas moleculares que las propiedades físicas y químicas son sensiblemente diferentes.



62

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

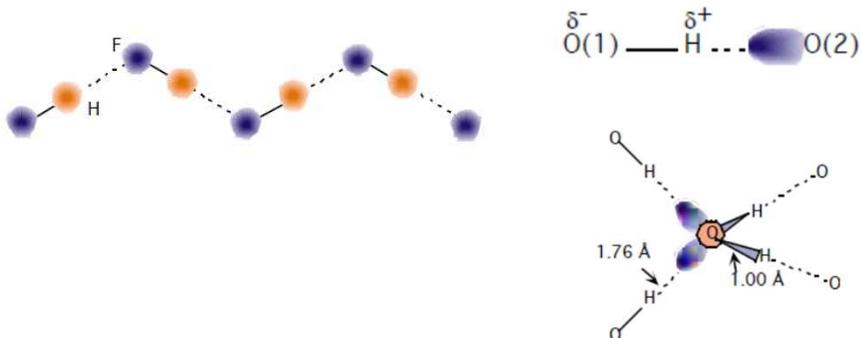
1	2	13	14	15	16	17
LiH	(BeH ₂) _n	(BH ₃) _n	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂	(AlH ₃) _n	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
KH	CaH ₂	"GaH ₃ "	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
RbH	SrH ₂		SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI
CsH	BaH ₂		PbH ₄	BiH ₃		
Iónicos		Poliméricos		Covalentes moleculares		

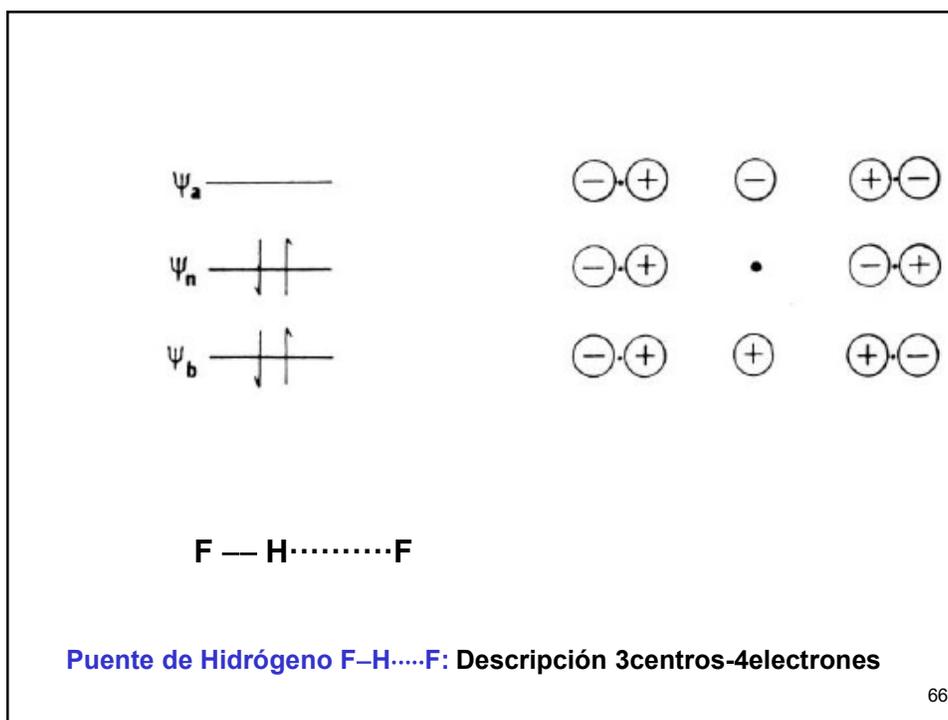
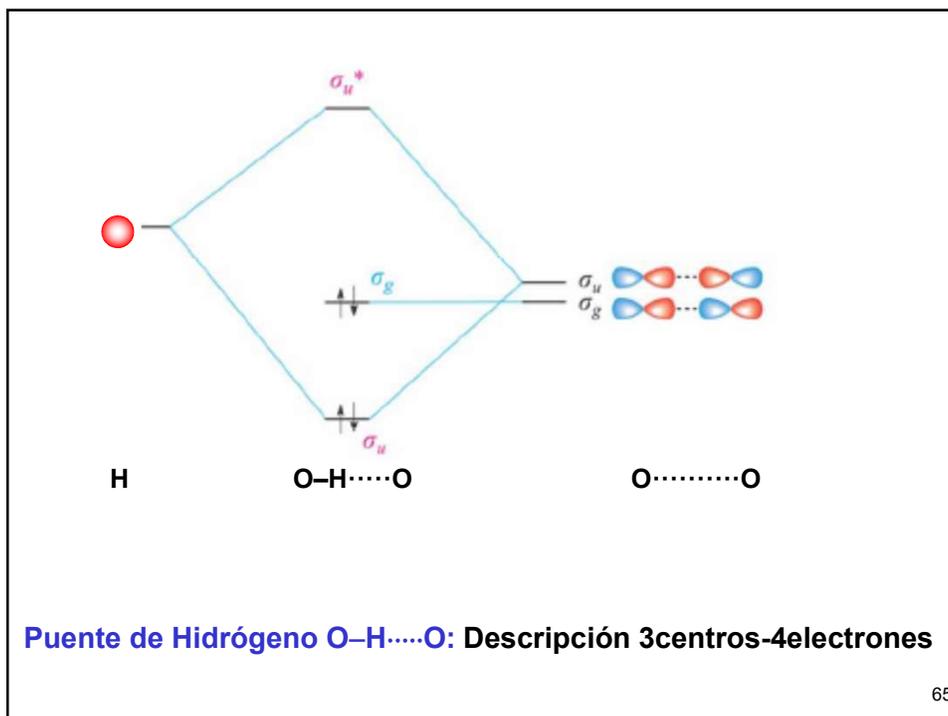


63

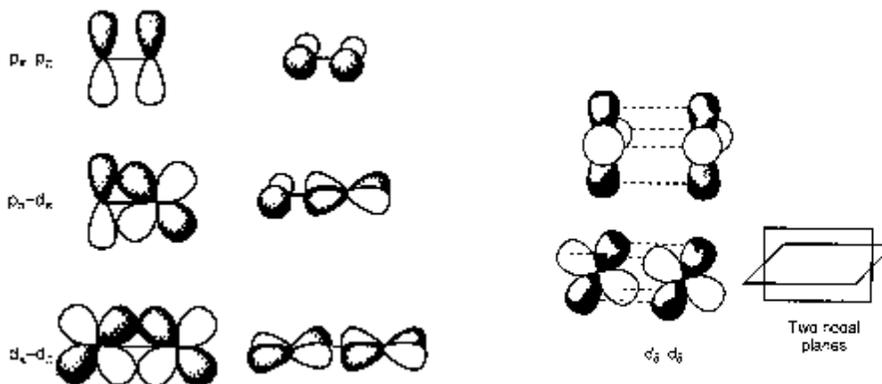
Tabla 1.4.- Comparación de las energías de enlace de H con las correspondientes energías de los enlaces covalentes (kJ·mol⁻¹)

Enlace de Hidrógeno (····)		Enlace Covalente (—)	
HS—H····SH ₂	7	S—H	363
H ₂ N—H····NH ₃	17	N—H	386
HO—H····OH ₂	22	O—H	464
F—H····F—H	29	F—H	565
HO—H····Cl ⁻	55	Cl—H	428
F····H····F ⁻	165	F—H	565





Enlaces Múltiples



Mingos, Essential trends in inorganic Chemistry

67

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

68

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.

69

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

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

70

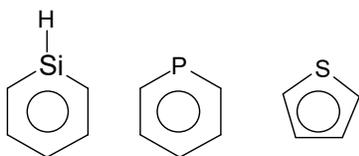
Entalpías de disociación

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

71

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

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:

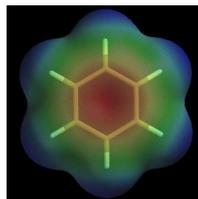
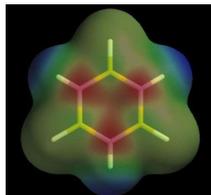
La polarización de los enlaces $\text{E}=\text{C}$ hace $\text{C}^{\delta-}$ (con Si y P), pero $\text{C}^{\delta+}$ con S ($\Delta\chi \approx 0.04$) lo que no favorece al ataque N (+ el C no tiene orbitales d).

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.

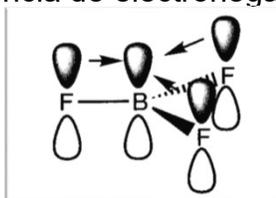
72

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



73

3p_π - 3p_π 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).

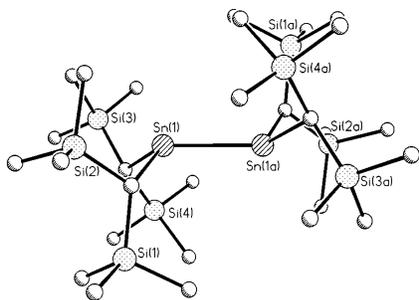
•



Es mejor dimerizar que tener enlaces π débiles

74

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



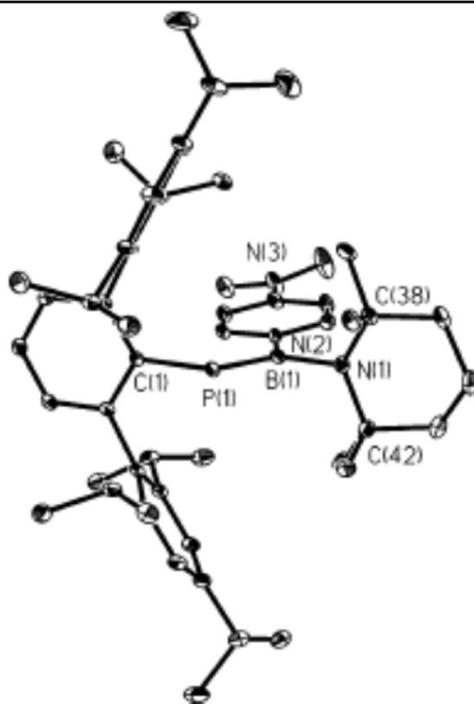
Estructura dimérica con geometría piramidal con ángulo fuera de fase de 41° .

Distancia Sn-Sn 2.768 Å (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.

75



$\text{Ar}^*\text{P}=\text{B}(\text{DMAP})\text{Tmp}$

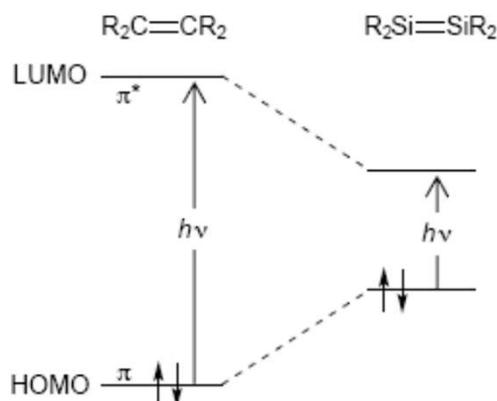
Inorg. Chem., Vol. 46, No. 8, 2007

76

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).

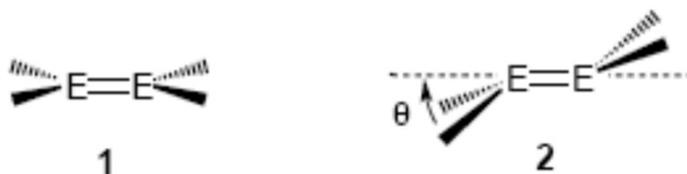
La mayor reactividad de estos análogos pesados del alquenos se debe a la mayor energía del HOMO y la menor del LUMO, disminución en el ΔE, en comparación con el carbono.



J Chem. Edu 82(1) 2005

77

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 .

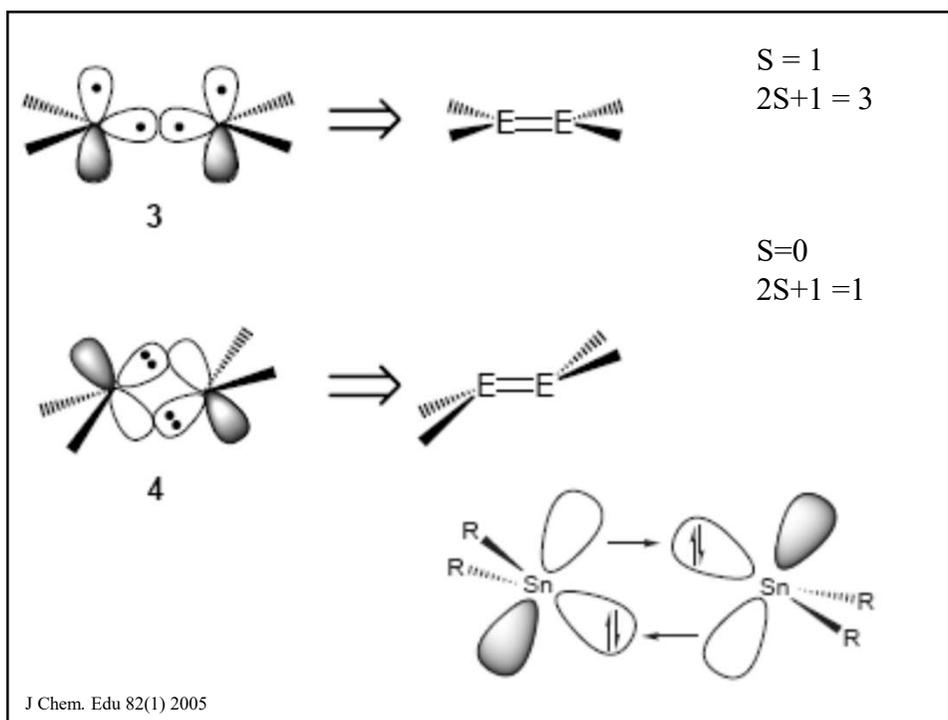
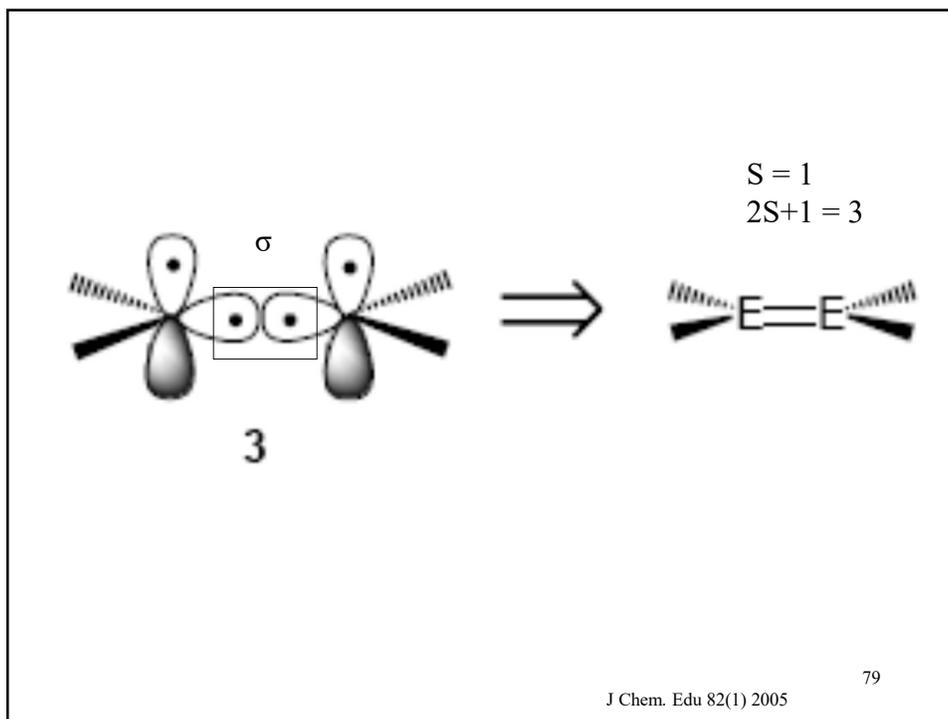


Explicación:

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.

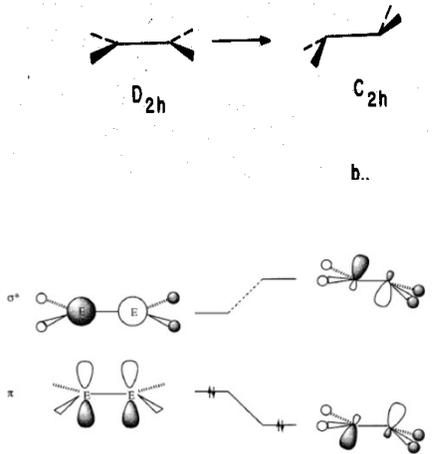
Mingos, Essential trends in inorganic Chemistry

78



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 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$



81

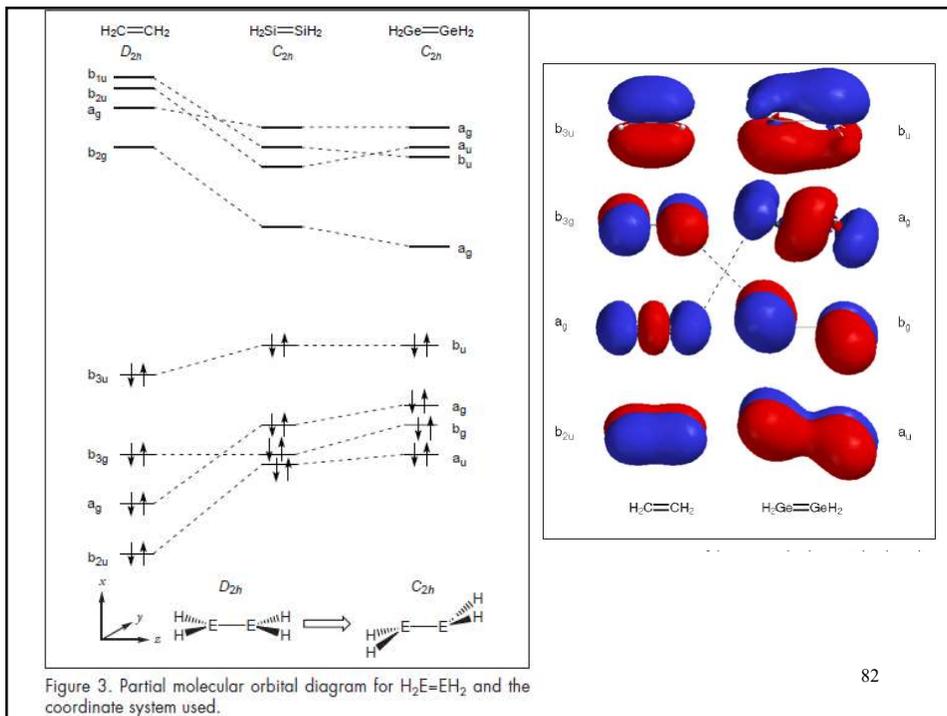
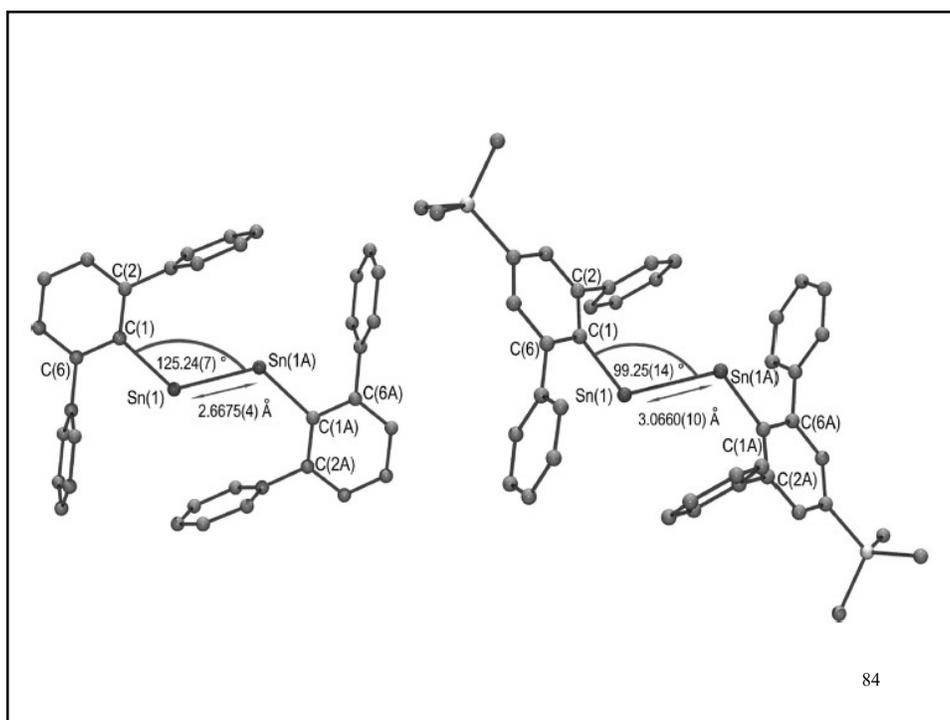
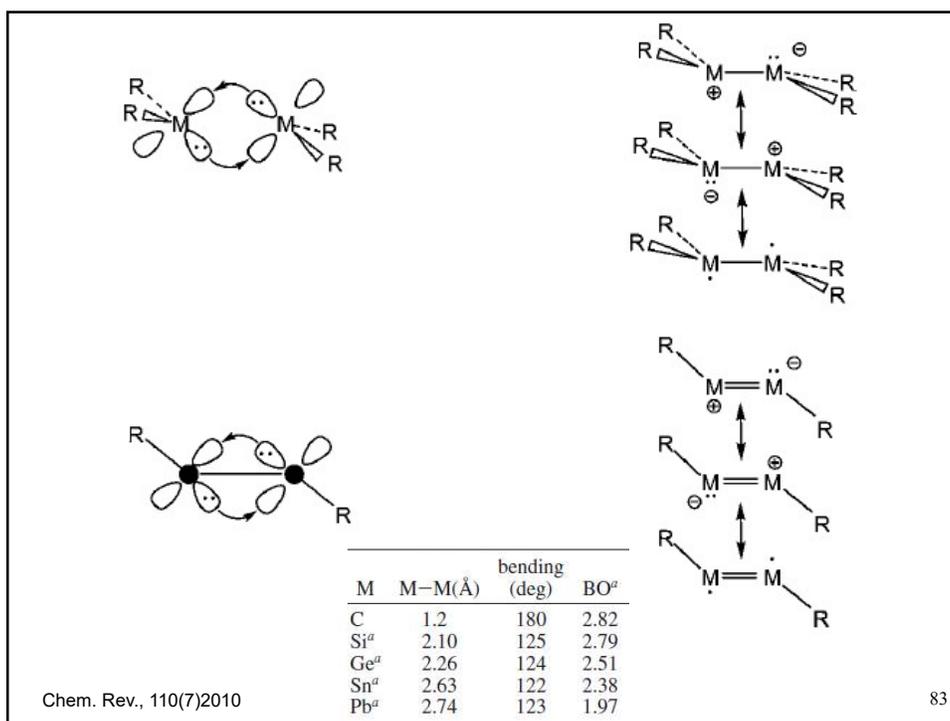
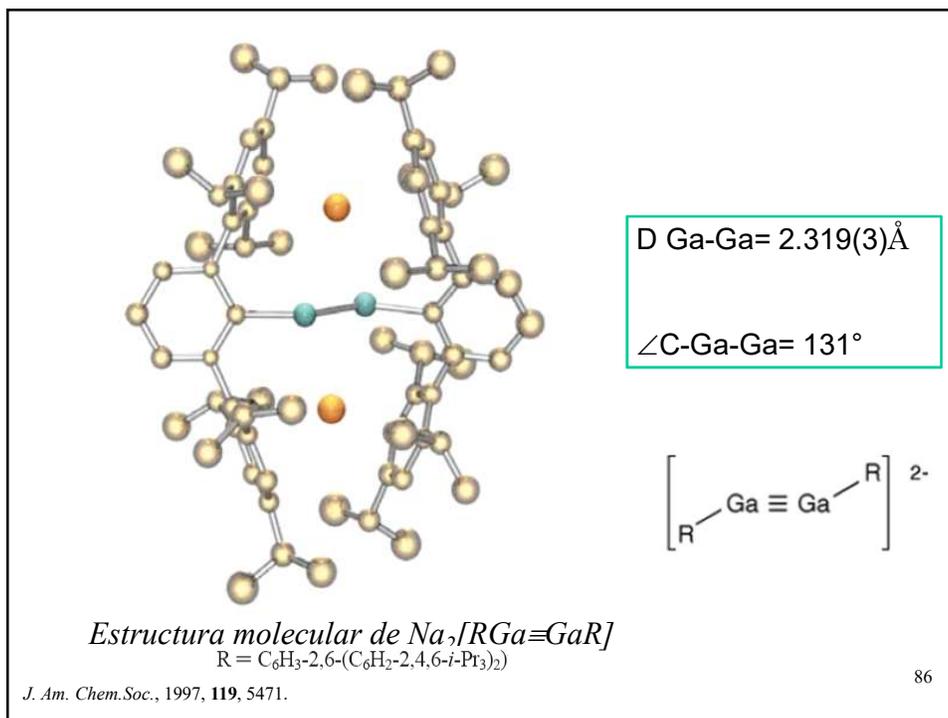
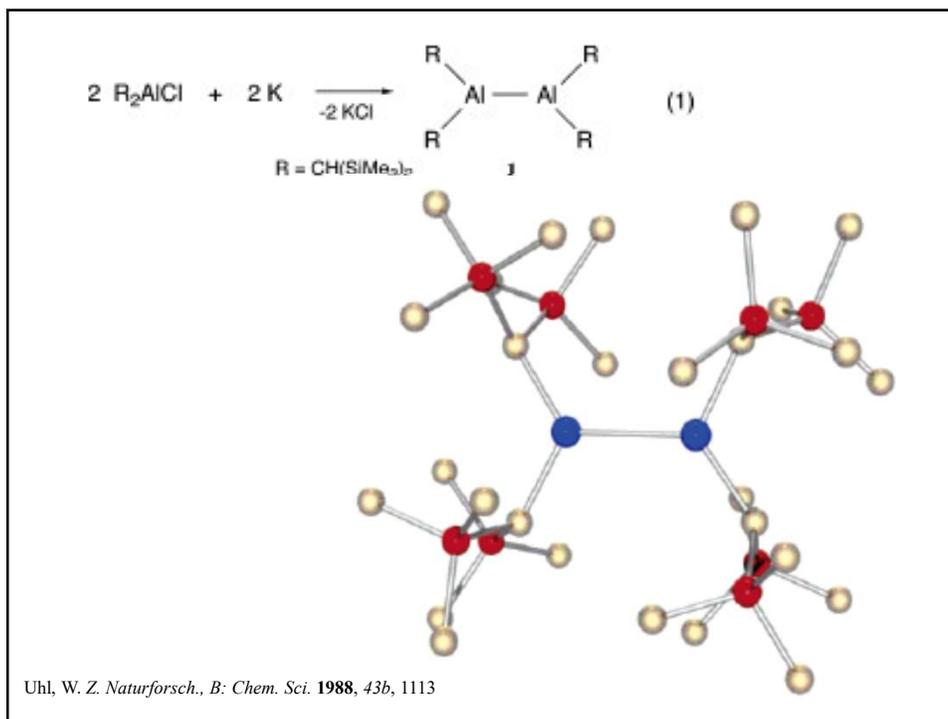
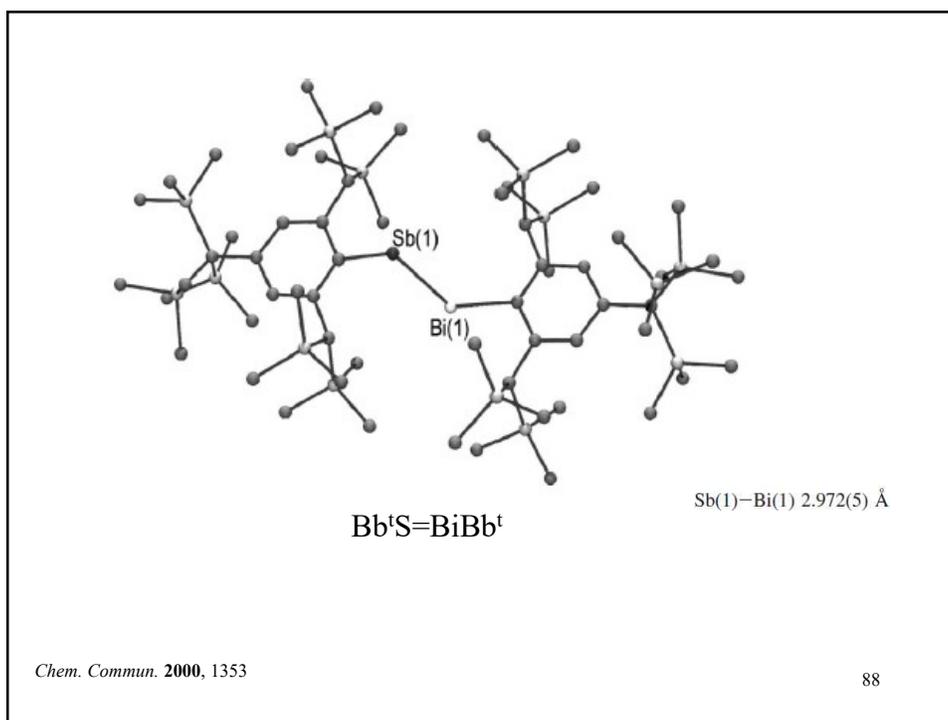
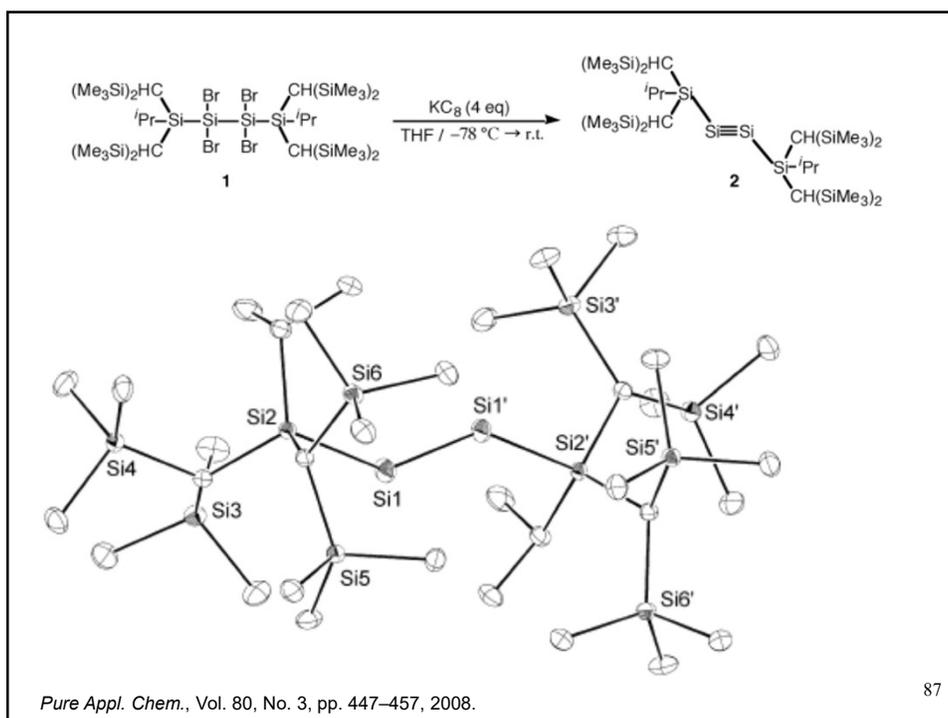


Figure 3. Partial molecular orbital diagram for $\text{H}_2\text{E}=\text{EH}_2$ and the coordinate system used.

82



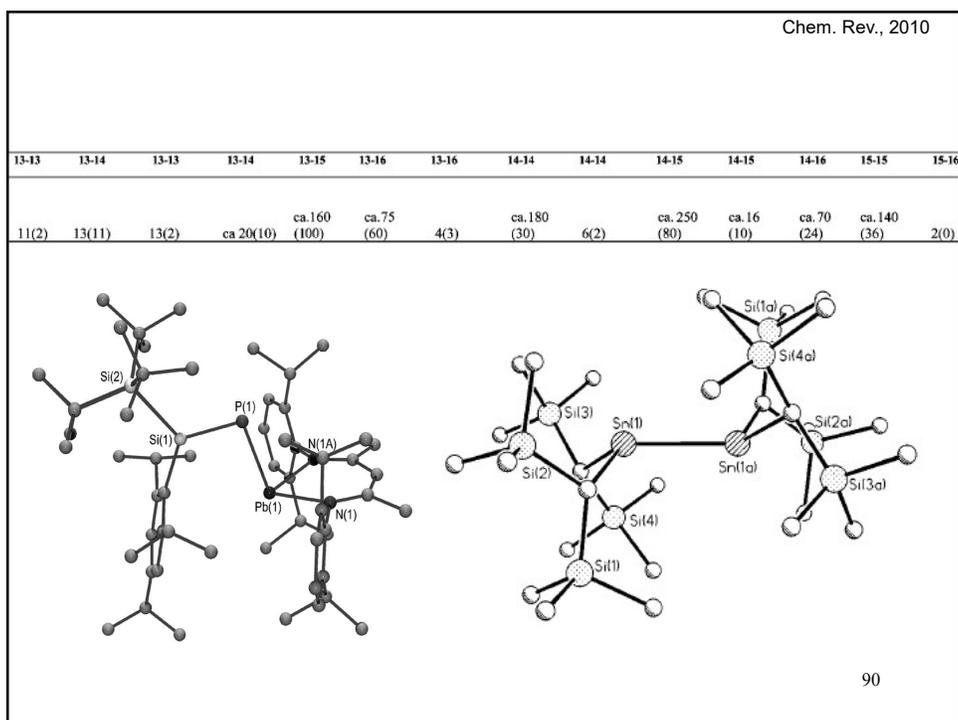




Chem. Rev., 110(7)2010

Table 1. Selected Element Combinations Related to Alkenes from Groups 13–16 that May Feature Double Bonding

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(11)	13(2)	ca 20(10)	ca 76(38)	ca 99(49)	ca 108(54)	ca 180(90)	6(2)	ca 250(125)	ca 16(8)	ca 70(35)	ca 140(70)	2(0)



CONCATENACIÓN

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

Para los grupos 13 y 14 el orden es

C >> Si ≈ Ge > Sn > Pb

B > Al ≈ Ga > In > Tl

	χ
H	2.2
C	2.5
Si	1.74
Ge	2.02
Sn	1.82

E_nH_{2n+2}

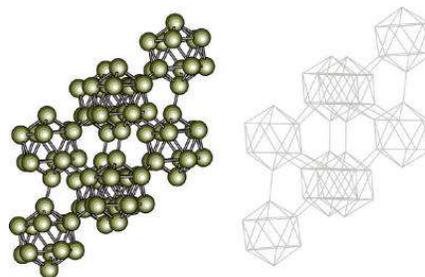
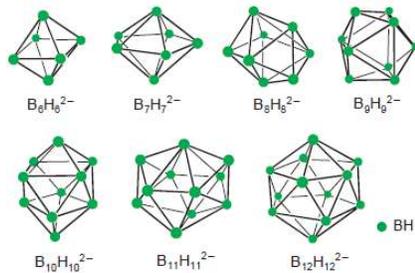
1) Por la energía E-E, 2) Termodinámica

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

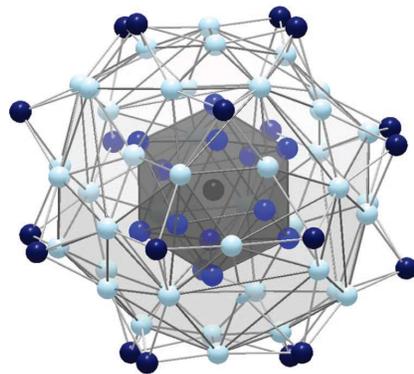
- + + - el Ge es + electronegativo que Si por lo que es menos susceptible al ataque nucleofílico

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

91



B_{96} as rhombohedral α -Boron

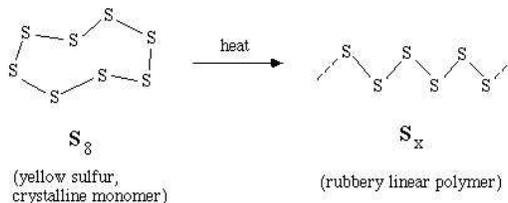
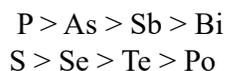


$[Al_{77}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{2-}$

92

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.