

# Orbitales Moleculares

Moléculas con más de dos átomos:  
Se necesita usar “Simetría”

Sólo se mostrarán los casos más sencillitos (antes de entrarle a los compuestos de coordinación . . . . ) el  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{BH}_3$

# ¿Por qué es tan importante la simetría?

- La(s) solución(es) de la ecuación de Schroedinger - en este caso los orbitales moleculares – deben *reflejar* la simetría de la molécula.
- La energía asociada con una función de onda (el *eigenvalor*) no debe cambiar al aplicar una operación de simetría. (la energía no tendría porqué cambiar si roto la molécula o la reflejo, ¿correcto?)
- Muy formalmente esto (para los que ya han llevado algo más de cuántica) se dice que el hamiltoniano debe conmutar con los operadores de simetría.
- En el caso de moléculas sencillas, como el agua, esto también puede asociarse con que la probabilidad (proporcional a  $\varphi^2$ ) debe ser la misma si le aplicamos a la función una operación de simetría. Esto solo pasa si frente a las operaciones de simetría pasa, por ejemplo  $C_2(\varphi) = \varphi$  o bien  $C_2(\varphi) = -\varphi$  (para ambas  $\varphi$ , la integral *de su cuadrado* es igual)
- Si  $C_2(\varphi) =$  a cualquier otra cosa,  $\varphi$  NO ES UNA SOLUCIÓN aceptable para ese sistema.

# Moléculas con un átomo central y varios átomos del mismo tipo alrededor: $MX_n$

- Para empezar, ejemplo sencillito:  $H_2O$
- Ejemplo al que nos interesa llegar :  $MX_6$   
(complejo octaédrico, bastante más complicado)

# Simetría de la molécula de H<sub>2</sub>O

Convención de ejes cartesianos:

- C<sub>2</sub> = eje z
- La molécula está en el plano xz

Elemento de simetría ≠ Operación de simetría

$$\bullet \{ C_2^z \ \sigma_{xz} \ \sigma_{yz} \ E \} = C_{2v}$$

$$C_2(x, y, z) = (-x, -y, z)$$

rotación alrededor del eje z

$$\sigma_{xz}(x, y, z) = (x, -y, z)$$

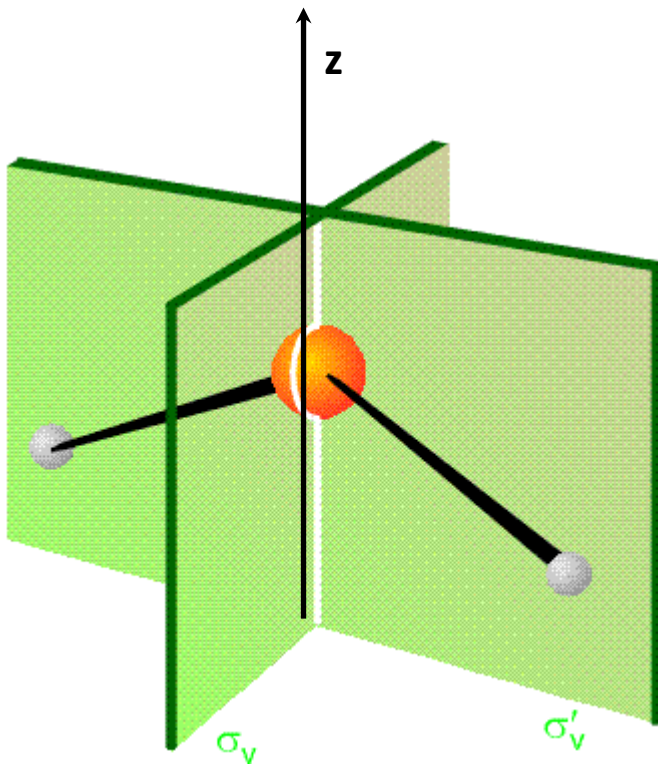
reflexión a través del plano xz

$$\sigma_{yz}(x, y, z) = (-x, y, z)$$

reflexión a través del plano yz

$$E(x, y, z) = (x, y, z)$$

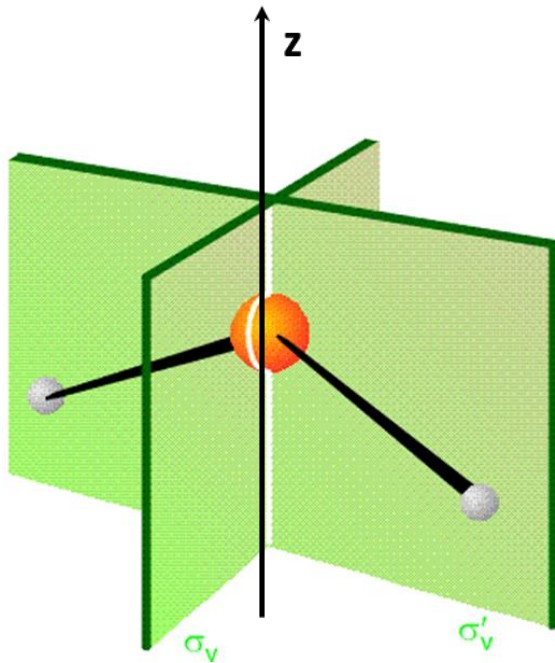
identidad



Seis orbitales atómicos que participan:  
Orbitales atómicos (OA) del O:  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  
Orbitales atómicos (OA) de los H:  $h_1$  y  $h_2$

**FORMAN SEIS ORBITALES  
MOLECULARES**

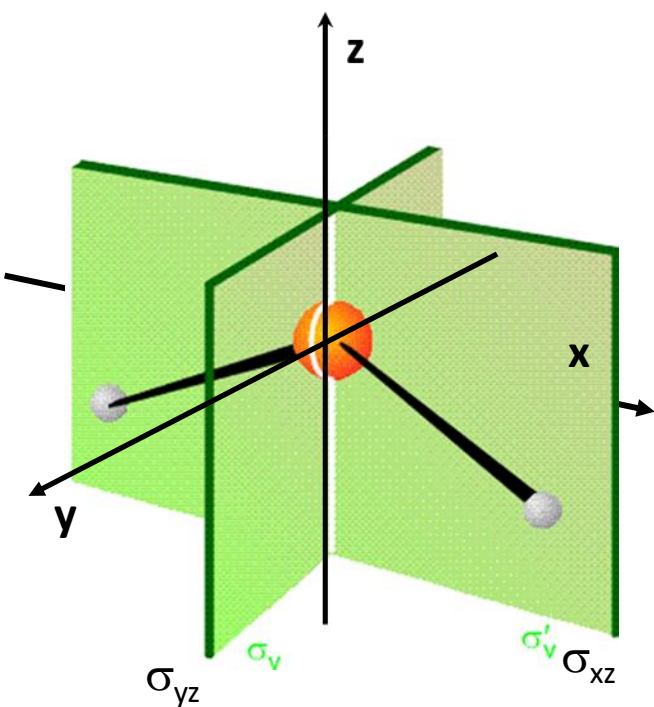
# Comportamiento de los OA del oxígeno de la molécula de agua, ante las operaciones de simetría del $C_{2v}$ (molécula en plano xz)



$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$s, p_z$	
$A_2$						
$B_1$					$p_x$	
$B_2$					$p_y$	

Los orbitales  $s$  y  $p_z$  del oxígeno no se alteran al aplicarles cualquiera de las operaciones de simetría del grupo  $C_{2v}$ , por eso aparece un "1" debajo de cada una de ellas en el primer renglón. A este tipo de comportamiento decimos que los orbitales  $s$  y  $p_z$ , tienen simetría  $A_1$  en el grupo  $C_{2v}$ .

Ahora analicemos el orbital  $p_x$   
 (considerándolo sobre el plano de la molécula, el xz)



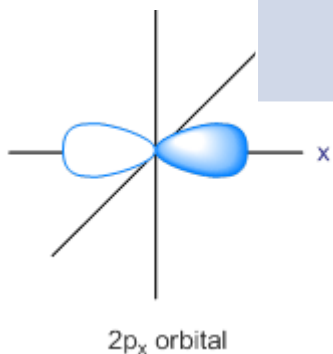
$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$ En el plano	$\sigma_{yz}$	Orb del O	
$A_1$	1	1	1	1	$s, p_z$	
$A_2$						
$B_1$	1	-1	1	-1	$p_x$	
$B_2$						

$$E(p_x) = p_x$$

$$C_2(p_x) = -p_x$$

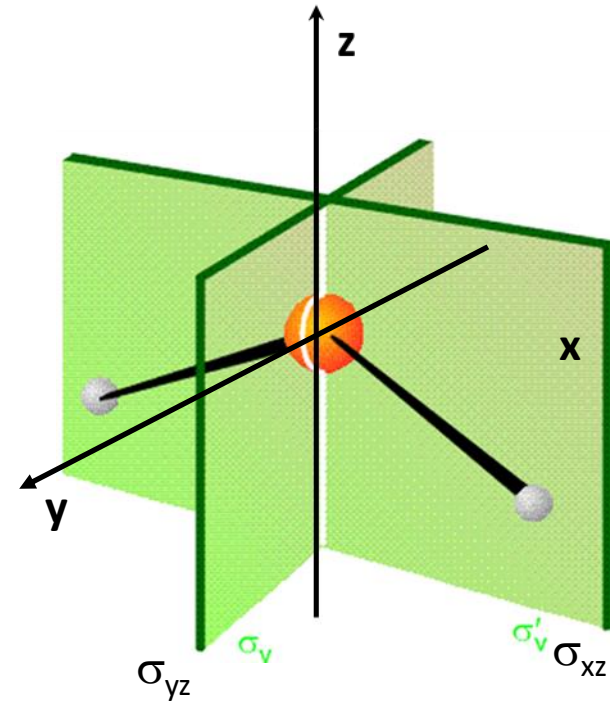
$$\sigma_{xz}(p_x) = p_x$$

$$\sigma_{xz}(p_x) = -p_x$$



Decimos entonces que el orbital  $p_x$ , tiene simetría  $B_1$  (ante las operaciones del grupo  $C_{2v}$ )

Y ahora analicemos el  $p_y$  (considerándolo en el plano perpendicular a la molécula, el yz)



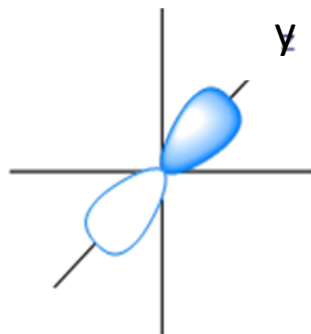
$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	Orb del O	
$A_1$	1	1	1	1	s, $p_z$	
$A_2$						
$B_1$	1	-1	1	-1	$p_x$	
$B_2$	1	-1	-1	1	$p_y$	

$$E(p_y) = p_y$$

$$C_2(p_y) = -p_y$$

$$\sigma_{xz}(p_y) = -p_y$$

$$\sigma_{yz}(p_y) = p_y$$



Decimos entonces que el orbital  $p_y$  tiene simetría  $B_2$  (ante las operaciones del grupo  $C_{2v}$ )





# ¿Y los hidrógenos?

- Ante varias de las operaciones de simetría, cada uno de los orbitales s de los hidrógenos se convierte en el otro; esto no es aceptable.
- Hay que hacer con ellos combinaciones lineales que ante las operaciones de simetría se *conviertan en ellas o en ellas multiplicadas por (-1)*
- Por ejemplo:



# Combinación lineal de los orbitales **s** de los hidrógenos, $h_1$ y $h_2$

- $h_1 + h_2$       
- $h_1 - h_2$       
- ¿Qué tipo de simetría tendrán estas C.L.A.S ante las operaciones de  $C_{2v}$ ?
- CLAS = **C**ombinación **L**ineal **A**daptada por **S**imetría

# Propiedades de simetría de $h_1 + h_2$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma'_{yz}$	Orb del O	C. Lin de H
$A_1$	1	1	1	1	$s, p_z$	$h_1 + h_2$
$A_2$	1	1	-1	-1		
$B_1$	1	-1	1	-1	$p_x$	
$B_2$	1	-1	-1	1	$p_y$	

La función  $h_1 + h_2$  tiene las mismas propiedades de simetría que el orbital s o el orbital  $p_z$  del oxígeno:  $A_1$ . A este caso particular se le dice que la función es *TOTALMENTE SIMÉTRICA*.

# Propiedades de simetría de $h_1 - h_2$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma'_{yz}$	Orb del O	C. Lin de H
$A_1$	1	1	1	1	s, $p_z$	$h_1+h_2$
$A_2$	1	1	-1	-1		
$B_1$	1	-1	1	-1	$p_x$	$h_1-h_2$
$B_2$	1	-1	-1	1	$p_y$	

La función  $h_1 - h_2$  tiene las mismas propiedades de simetría que el orbital s o el orbital  $p_x$  del oxígeno:  $B_1$ .

# Tabla de caracteres del grupo $C_{2v}$

name of the point group

symmetry elements for the group

Funciones que tienen cada tipo de simetría

symmetry labels

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	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, $R_z$	yz

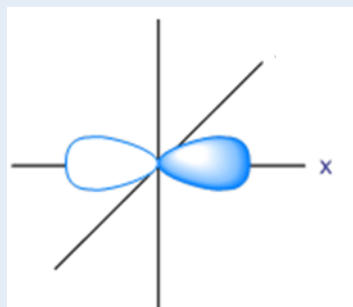
The numbers represent the effect of the symmetry operations on these properties

x, y z se refieren a  $p_x, p_y, p_z$   
 xy se refiere a  $d_{xy}$   
 $z^2$  se refiere a  $d_{z^2}$ , etc

# Construcción de los OM: combinamos orbitales y CL *de la misma simetría*

- Hay **2** funciones de simetría  $B_1$  (un OA y una CLAS)

- $p_x$



- $h_1-h_2$

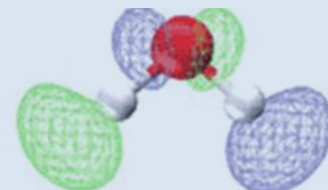
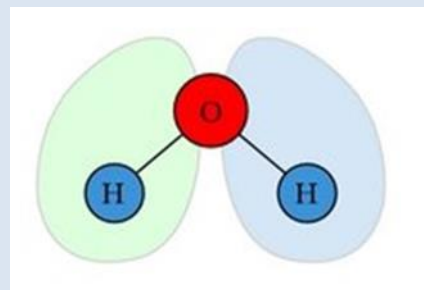


- Habrá entonces **2** OM de simetría  $B_1$

- $\phi_{b1} = p_y + (h_1-h_2)$

- $2\phi_{b1} = p_y - (h_1-h_2)$

- Enlace y antienlace



# Construcción de los OM: combinamos orbitales y CL *de la misma simetría*

- Hay **3** funciones de simetría  $A_1$  (dos OA(s, y  $p_z$ ) y una CLAS)

– s

–  $p_z$

–  $h_1 + h_2$

- Habrá entonces **3** OM de simetría  $A_1$

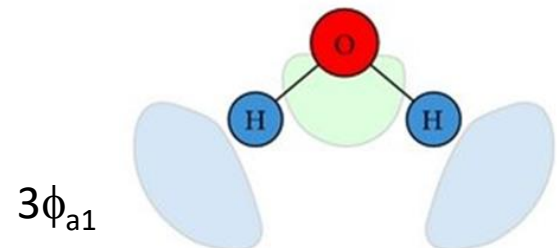
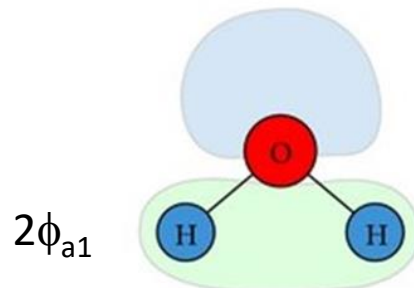
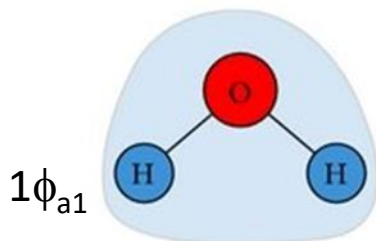
- $1\phi_{a1} = a_1(s) + a_2(p_z) + a_3(h_1+h_2)$

- $2\phi_{a1} = b_1(s) + b_2(p_z) + b_3(h_1+h_2)$

- $3\phi_{a1} = c_1(s) + c_2(p_z) + c_3(h_1+h_2)$

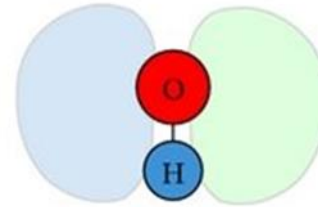
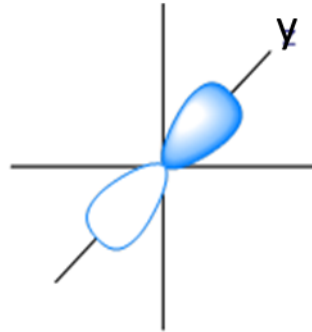
- Para conocer las  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  se requiere de un cálculo computacional

- Pero podemos tener alguna idea



# ¿Qué falta?

- $p_y$



- Está en el plano perpendicular a la molécula
- **No** tiene traslape con los orbitales del H
- Es un orbital de NO ENLACE



# Resumiendo: Construcción de los OM

- OA y CLAS de simetría  $A_1$ :

– s

–  $p_z$

–  $h_1 + h_2$

$$1\phi_{a1} = a_1(s) + a_2(p_z) + a_3(h_1+h_2)$$

$$2\phi_{a1} = b_1(s) + b_2(p_z) + b_3(h_1+h_2)$$

$$3\phi_{a1} = c_1(s) + c_2(p_z) + c_3(h_1+h_2)$$

- Para conocer las  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  se requiere de un cálculo computacional

- OA y CLAS de simetría  $B_2$ :

–  $p_x$

–  $h_1-h_2$

$$1\phi_{b2} = p_x + (h_1-h_2)$$

$$2\phi_{b2} = p_x - (h_1-h_2)$$

- OA de simetría  $B_1$ :

$$\phi_{b1} = p_y$$

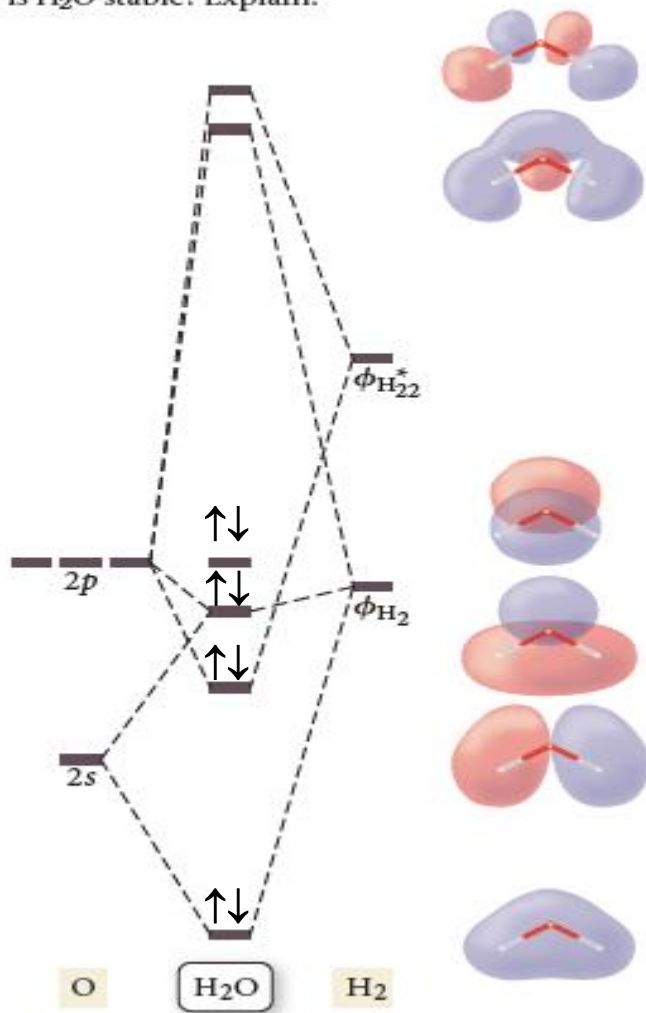
**6 orbitales atómicos →  
6 orbitales moleculares**

# Resultados de un cálculo teórico de los OM del H<sub>2</sub>O

HOMO y LUMO

			1 a <sub>1</sub>	1 b <sub>1</sub>	2 a <sub>1</sub>	1 b <sub>2</sub>	3 a <sub>1</sub> *	2 b <sub>1</sub> *
Energías			-36.828	-17.582	-14.523	-12.317	4.061	5.333
s	O	1	0.8779	0.0000	0.3331	0.0000	0.3440	0.0000
p <sub>z</sub>	O	1	-0.1049	0.0000	0.8348	0.0000	-0.5405	0.0000
p <sub>y</sub>	O	1	0.0000	0.7680	0.0000	0.0000	0.0000	0.6405
p <sub>x</sub>	O	1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
s	H	2	0.3304	0.4529	-0.3100	0.0000	-0.5429	-0.5431
s	H	3	0.3304	-0.4529	-0.3100	0.0000	-0.5429	0.5431

100. The results of a molecular orbital calculation for H<sub>2</sub>O are shown here. Examine each of the orbitals and classify them as bonding, antibonding, or nonbonding. Assign the correct number of electrons to the energy diagram. According to this energy diagram, is H<sub>2</sub>O stable? Explain.



Nótese que el HOMO es el orbital  $p_y$  (de no enlace) que corresponde a un par solitario.

Esto se asocia con el comportamiento de la molécula de agua como base de Lewis, o como nucleófilo

# Un caso ligeramente más complicado, el $\text{BH}_3$ (Simetría = $D_{3h}$ )

- Orbitales atómicos a emplear (base)
  - $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  del Boro
  - $s_1, s_2, s_3$  de los H

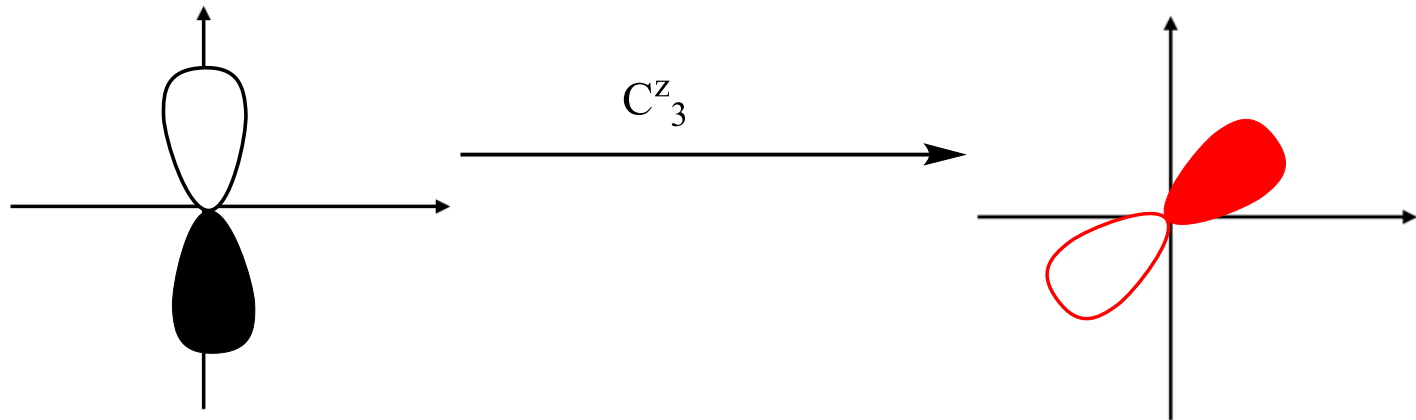
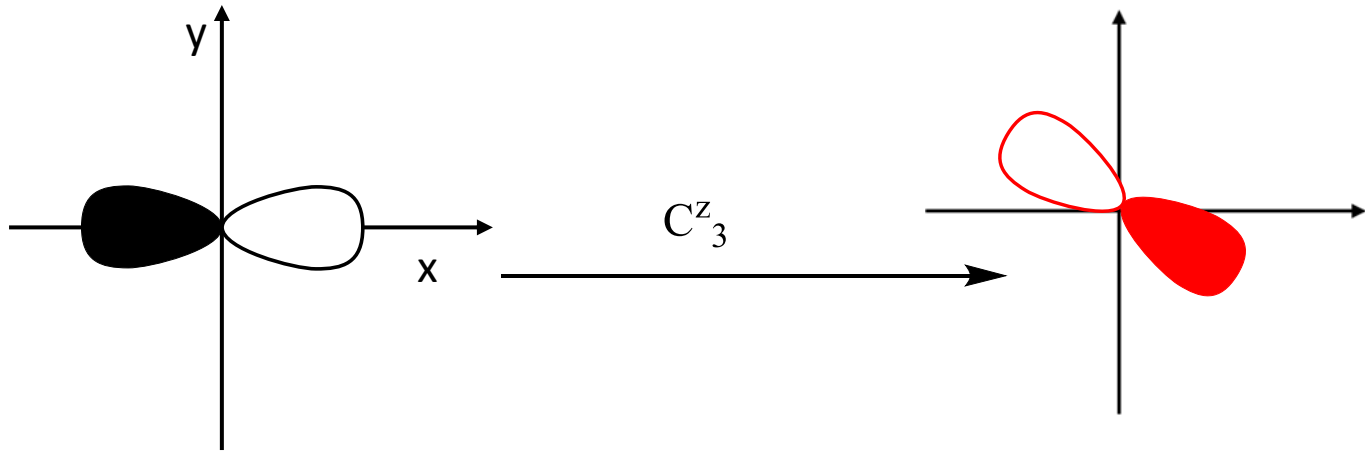
## Propiedades de simetría de los orbitales del Boro en el grupo $D_{3h}$

$D_{3h}$	E	2 $C_3$	3 $C_2'$	$\sigma_h$	2 $S_3$	3 $\sigma_v$		
$A_1'$	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	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

Mientras que hay algunas funciones que ante las operaciones del grupo se convierten simplemente en ellas mismas o en (-)ellas mismas (Ej,  $d_{z^2}$ , con simetría tipo  $A_1'$  o  $p_z$ ), **hay otro tipo de casos:** Por ejemplo, un orbital  $p_x$ , al aplicarle un  $C_3^z$ , (girar  $120^\circ$  alrededor del eje z) se convierte en un orbital que está entre los ejes x e y; es decir, se convierte en una combinación lineal del  $p_x$  y el  $p_y$ ; Algo semejante pasa con el orbital  $p_y$  (ver siguiente diapositiva)

Por eso aparece "(x,y)" en la penúltima columna, estas funciones están relacionadas por simetría y se dice que tiene simetría  $E'$  (en el grupo  $D_{3h}$ )

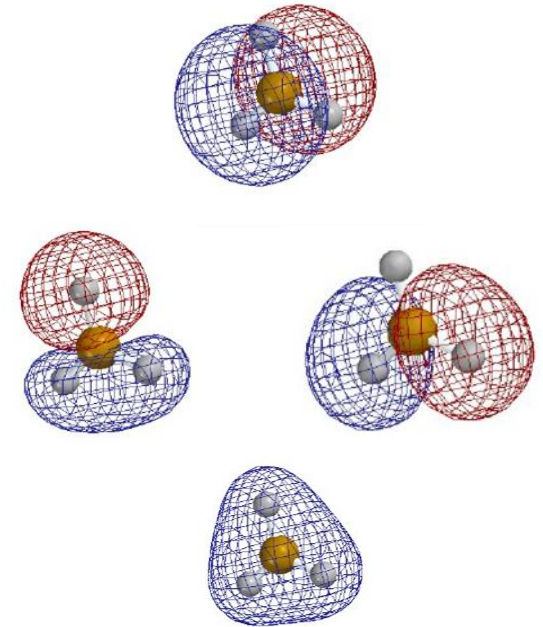
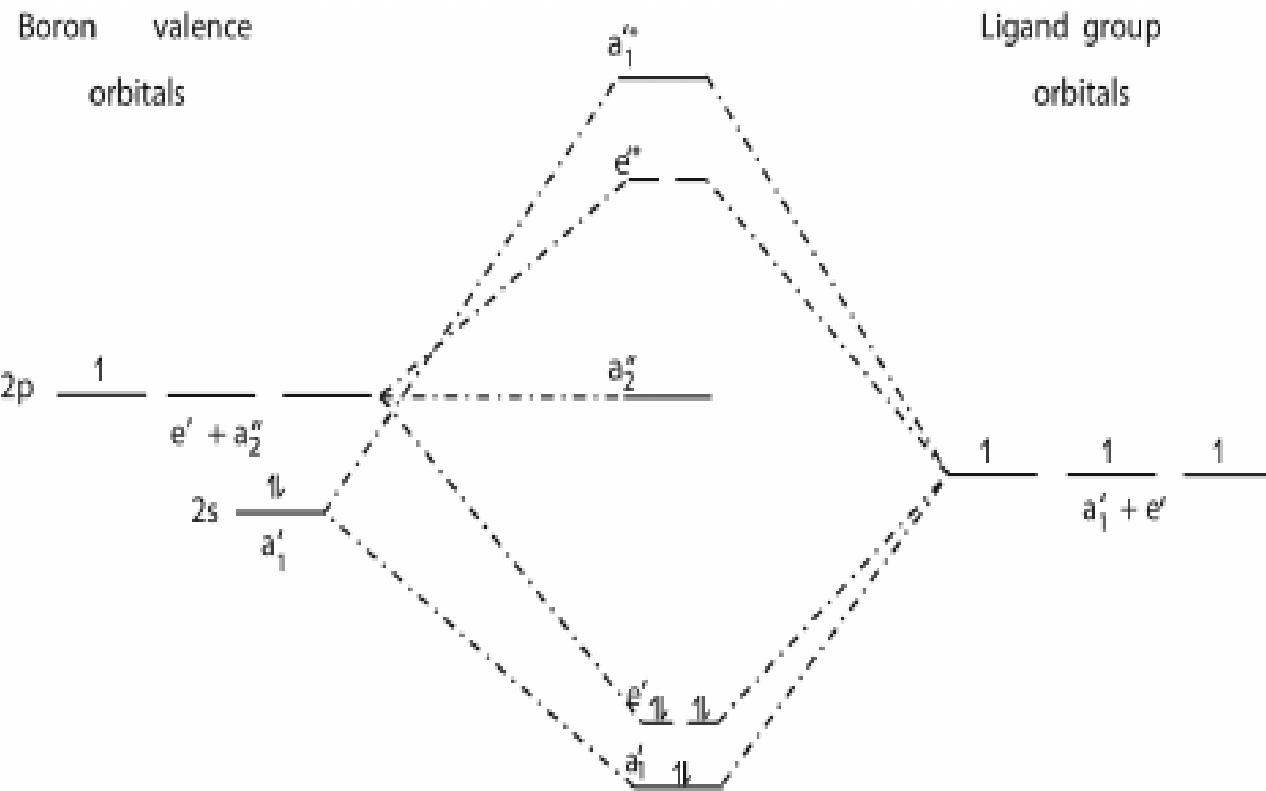
Un orbital  $p_x$ , al aplicarle un  $C^z_3$ , (girar  $120^\circ$  alrededor del eje  $z$ ) se convierte en un orbital que está entre los ejes  $x$  e  $y$ ; es decir, se convierte en una combinación lineal del  $p_x$  y el  $p_y$ ; algo semejante pasa con el orbital  $p_y$



# Continuando con el $\text{BH}_3$ (molécula $\text{D}_{3h}$ , triangular plana )

- El orbital s del boro tiene simetría  $A_1'$ , es totalmente simétrico.
- Se podrá combinar con alguna CLAS (combinación lineal adaptada por simetría) de los orbitales de los H.
- Esta CLAS es  $s_1 + s_2 + s_3$
- Como  $p_x$  y  $p_y$  estén relacionados por simetría se construyen otras 2 CLAS con los  $s_1, s_2, s_3$  que tengan las mismas propiedades de simetría. *¿Cómo? Sorry, eso sí está "fuera del alcance de este curso"*
- Los orbitales atómicos  $p_x$  y  $p_y$  se combinarán con CLAS (Combinaciones lineales adaptadas por simetría) y darán lugar a 4 orbitales moleculares:
  - 2 orbitales moleculares de enlace degenerados (de simetría  $E'$ )
  - 2 orbitales degenerados de antienlace (también  $E'$ )
- El orbital  $p_z$  del Boro, está perpendicular al plano de la molécula, (con signo positivo encima del plano y negativo debajo de éste) no se puede combinar con ninguna combinación lineal de orbitales s de los hidrógenos (que están sobre el plano y tienen signo positivo únicamente)
  - Por lo tanto, es un orbital de NO ENLACE

# Orbitales moleculares del $\text{BH}_3$



- No se muestran las gráficas de los orbitales de antienlace



# Resultados numéricos de un cálculo teórico de los OM del $\text{BH}_3$

Orbitales moleculares	1( $a_1'$ )	2( $a_1'$ )	3( $e''$ )	4( $e''$ )	5 ( $a_2''$ ).
Energías	-6.46058	-0.47818	-0.32618	-0.32618	-0.13474
1 B 1S	0.98811	0.20556	0.00000	0.00000	0.00000
2 2S	0.07325	0.25192	0.00001	0.00001	0.00000
3 2P <sub>x</sub>	0.00000	0.00001	0.38833	-0.00570	0.00000
4 2P <sub>y</sub>	0.00000	0.00001	0.00570	0.38832	0.00000
5 2P <sub>z</sub>	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.49617
6 H 1S	0.00380	0.14415	0.06411	0.23856	0.00000
7 H 1S	0.00380	0.14416	-0.23865	-0.06376	0.00000
8 H 1S	0.00380	0.14415	0.17455	-0.17479	0.00000

Podemos ignorar al orbital 1  $a_1'$  es prácticamente sólo el orbital 1s del boro

En cada columna se encuentran los coeficientes de las combinaciones lineales de OA; me dicen qué tanto contribuye cada OA a ese OM.

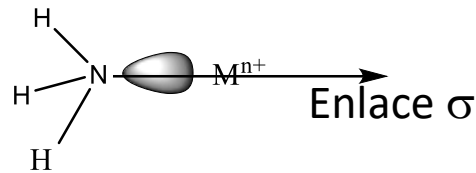
**¡¡POR FIN!!**

... podremos explicar la serie  
espectroquímica . . .

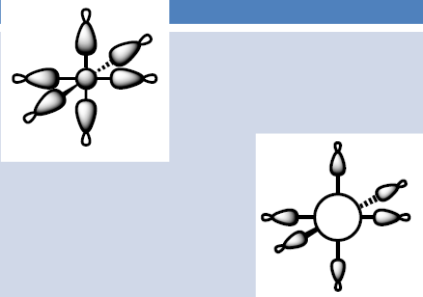
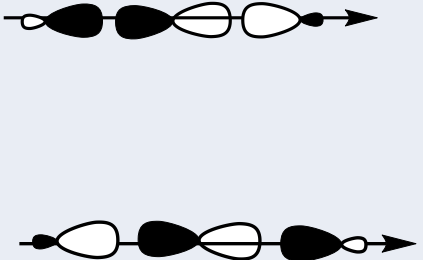
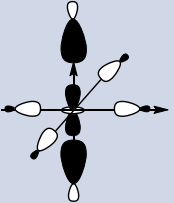
# ORBITALES MOLECULARES PARA LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Primer CASO:

Compuesto tipo  $[M(\text{NH}_3)_6]^{n+}$



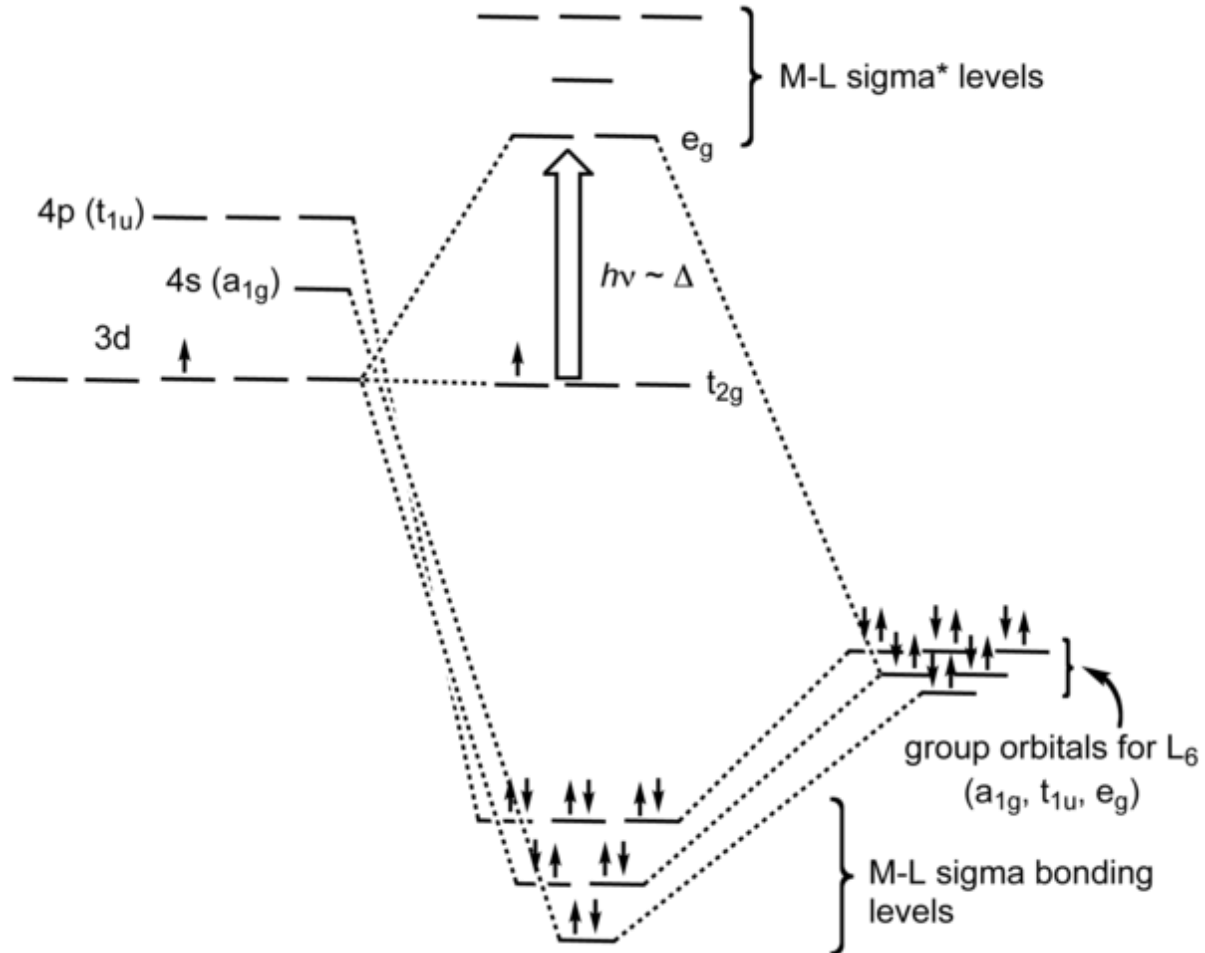
En este caso, sólo se forman (seis) enlaces tipo sigma entre el metal (aceptor) y el ligante (donador)

Orbital (es) del metal	CLAS de los amoniacos	Orbitales moleculares obtenidos	Ilustraciones
s	$\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z}$	$\phi_{a_{1g}} = s + \sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z}$ (OM de enlace con simetría $a_{1g}$ )  $\phi_{a_{1g}}^* = s - \sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z}$ (OM de <b>anti</b> enlace con simetría $a_{1g}$ )	
$p_x$ $p_y$ $p_z$	$\sigma_x - \sigma_{-x}$ $\sigma_y - \sigma_{-y}$ $\sigma_z - \sigma_{-z}$	$\phi_{t_{1u}}^{(x)} = p_x + (\sigma_x - \sigma_{-x})$ $\phi_{t_{1u}}^{(y)} = p_y + (\sigma_y - \sigma_{-y})$ $\phi_{t_{1u}}^{(z)} = p_z + (\sigma_z - \sigma_{-z})$  $\phi_{t_{1u}}^{(x)*} = p_x - (\sigma_x - \sigma_{-x})$ $\phi_{t_{1u}}^{(y)*} = p_y - (\sigma_y - \sigma_{-y})$ $\phi_{t_{1u}}^{(z)*} = p_z - (\sigma_z - \sigma_{-z})$	
$d_{x^2-y^2}$  $d_{z^2}$	$\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}$  $2\sigma_z + 2\sigma_{-z} -$ $(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y})$	$\phi_{eg}^{(1)} = d_{x^2-y^2} + \sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}$ $\phi_{eg}^{(1)*} = d_{x^2-y^2} - (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$  $\phi_{eg}^{(2)} = d_{z^2} + 2\sigma_z + 2\sigma_{-z} -$ $(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y})$ $\phi_{eg}^{(2)*} = d_{z^2} + d_{z^2} - 2\sigma_z + 2\sigma_{-z} +$ $(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y})$	

# Tarea

- Completar los dibujitos de la orbitales moleculares de última columna (me faltaron siete)

# Diagrama de energías



# Cosas que notar sobre el diagrama

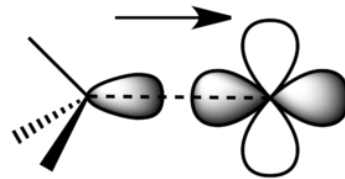
- Los orbitales moleculares completamente llenos, son orbitales de enlace y su contribución de orbitales del metal corresponde a los orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2} \dots$ 
  - **Semejanza** con la **teoría de enlace valencia** que construye híbridos  $d^2sp^3$
- El HOMO es un trío de OM degenerados cuya contribución del metal son los orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ )
- El LUMO es un par de OM degenerados cuya contribución del metal son los orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ )
  - **Semejanza** con la **Teoría de Campo Cristalino**
- La energía del LUMO (y por lo tanto el  $\Delta_o$ ) depende en parte de los orbitales de los ligantes
  - Esto no lo tomaba en cuenta ninguna de las otras teorías
  - La importancia de los ligantes será mucho más importante cuando consideremos los enlaces  $\pi$



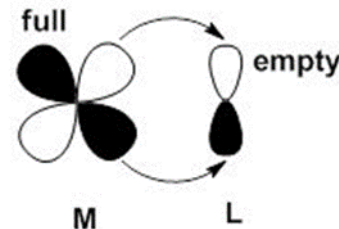
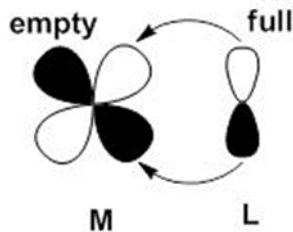


# Mala noticia (temporal)

- Pues les había yo dicho que con la Teoría de Orbitales Moleculares, se podría explicar la serie espectroquímica, . . . y hasta ahora no podemos.
- Razón: hasta ahora solo consideramos el enlace SIGMA ( $\sigma$ ) entre el metal y los ligantes.



- Para poder explicar la serie espectroquímica necesitamos ampliar el tratamiento de OM para incluir los enlaces PI ( $\pi$ )

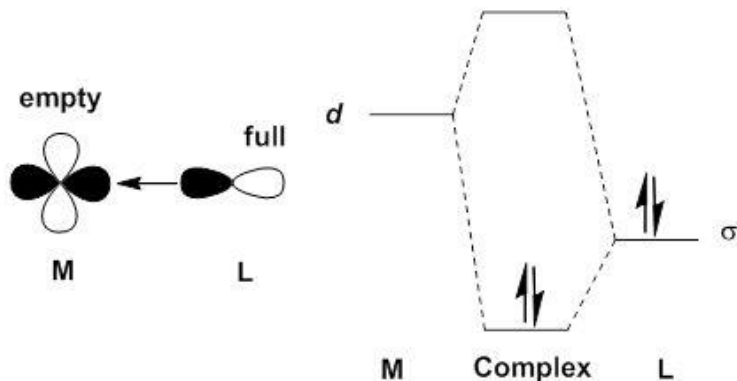


# Enlace $\pi$ en los compuestos de coordinación. Orbitales moleculares.

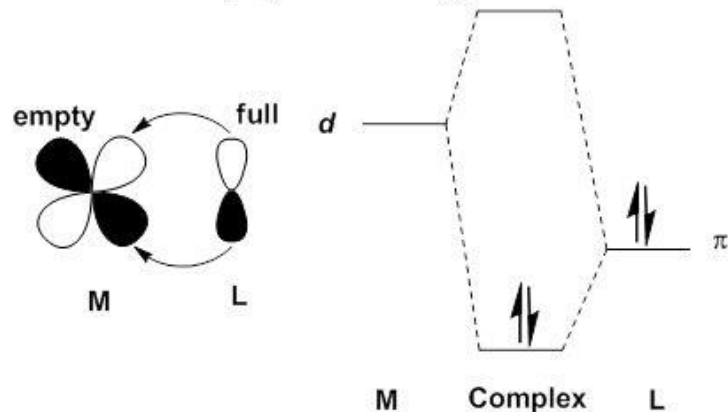
- Próximamente . . .

# Types of metal-ligand interactions

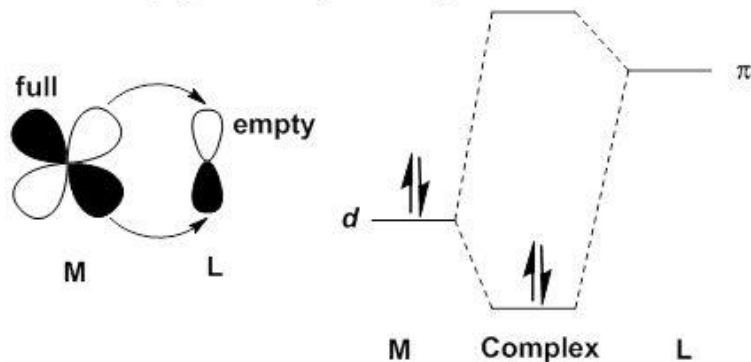
## ■ Sigma ( $\sigma$ ) donor ligands



## Pi ( $\pi$ ) donor ligands



## ■ Pi ( $\pi$ ) acceptor ligands



## Examples of donor and acceptor ligands

Sigma donor	Pi donor*	Pi acceptor*
CR <sub>3</sub> <sup>-</sup>	RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	CO, olefin
H <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
	RCOO <sup>-</sup>	PR <sub>3</sub>

These ligands also act as  $\sigma$  donors.