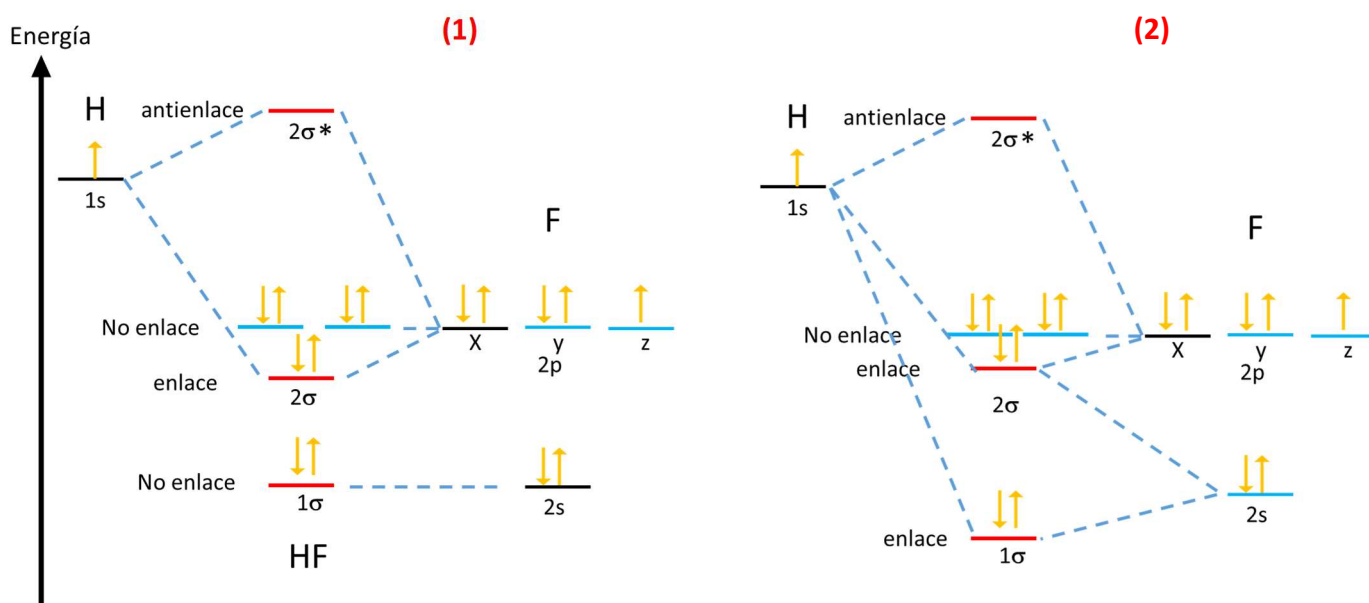


Simetría y orbitales moleculares (segunda parte)

Antes de comenzar a estudiar los orbitales moleculares de los compuestos de coordinación conviene recordar eso que aprendiste (o debiste aprender) en tus cursos previos de estructura de la materia y/o química cuántica 1.

Hay varias formas de presentar a los orbitales moleculares de un ion o molécula. La forma más común es simplemente como un diagrama de energía de los orbitales que se usaron para construirlo. A partir de este podemos hacer algunas observaciones pertinentes que nos serán de utilidad para un caso más complejo.

Por supuesto lo más fácil es analizar un caso sencillo: el HF



Estas dos descripciones son casi equivalentes. Nota que en ambas la energía asociada al hidrógeno (antes de considerar el enlace) es mucho mayor a la del flúor. Esto es consistente con la energía de ionización de cada especie pues el hidrógeno requiere mucha menor energía para extraer un electrón que flúor. (Esto lo volveremos a observar en la relación energética que guardan el metal y los ligantes)

Otro aspecto que es importante resaltar es que para combinar dos orbitales estos deben ser base de la misma representación irreducible del grupo puntual de la molécula. (Ésta frase ya no debe sonar en arameo después de las lecturas de simetría). Desafortunadamente este análisis no podemos hacerlo con esta molécula pues pertenece a un grupo puntual algo complicado (llamado $C_{\infty v}$ que es un grupo infinito difícil de trabajar). Otro de los requisitos para poder combinar dos orbitales de átomos distintos es la energía. Entre más se parezcan en energía la combinación es más significativa (el traslape entre ellos en particular). En las dos propuestas de OM para el HF (1) y (2), esa es la principal diferencia. En (1) la diferencia energética entre el orbital 1s de H y el 2s de flúor es tal que la mayoría de los autores prefieren ignorar esta interacción. Eso hace que el orbital 1σ en

(1) se esencialmente no enlazante (esto significa que al poblar este orbital el sistema ni gana ni pierde energía). En (1) el átomo de hidrógeno no participa en este orbital.

Esto claramente no sucede con el orbital molecular 2σ en donde en (1) las líneas puenteadas muestran que este orbital fue construido empleando la contribución de los orbitales $2p_x$ (F) y $1s$ (H). (En realidad puede usarse cualquiera de los orbitales p del flúor pero solo uno de ellos).

En la descripción gráfica el orbital 2σ es muy cercano en energía al orbital $2p$ de flúor. Esto significa que ese orbital (2σ) tiene una importante contribución de $2p$ y una pequeña participación de $1s$ (H).

En términos matemáticos podemos escribir el orbital 2σ como: $\Psi_{(2\sigma)} = a\Psi_{(2p_x)} + b\Psi_{(1s)}$ donde $a \gg b$
(Además como $\int \Psi_{2\sigma} d\tau = 1$ Implica que $a^2 + b^2 = 1$).

Algo semejante podemos obtener para la descripción (2) de HF, pero en este caso el orbital molecular 1σ participan tanto el orbital $2s$ y $2p$ del flúor y el orbital $1s$ del hidrógeno en este caso:

$\Psi_{(1\sigma)} = a\Psi_{(2s)} + b\Psi_{(2p_x)} + c\Psi_{(1s)}$ con $a^2 + b^2 + c^2 = 1$. También en este caso $a \gg b \gg c$. La magnitud de estos coeficientes indican la participación de cada uno de los orbitales atómicos en el orbital molecular.

Un caso interesante es el del orbital 3σ en este caso para el diagrama (1) este se construye con la resta de los orbitales $2p_x$ (F) y $1s$ (H) tal que $\Psi_{(3\sigma)} = a'\Psi_{(2p_x)} - b'\Psi_{(1s)}$ donde $b' \gg a'$. En este caso la mayor contribución de este orbital proviene del hidrógeno. De la misma forma que anteriormente: $a'^2 + b'^2 = 1$ pero adicionalmente (para el diagrama (1)) $a'^2 + a'^2 = 1$ y $b'^2 + b'^2 = 1$. (esto último es simplemente que los orbitales atómicos ahora están repartidos en dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace). Un orbital de antienlace es cualquiera que al poblarse desfavorece la unión de los átomos involucrados, es decir el sistema aumenta de energía.

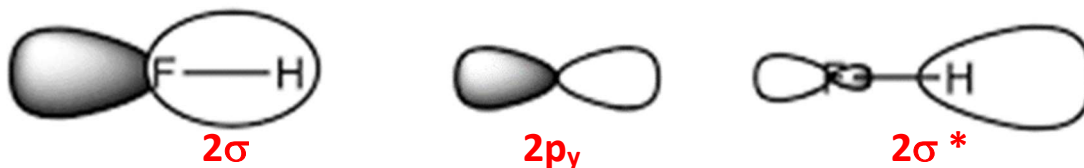
Un punto muy importante es que con un diagrama (no muy complicado) podemos explicar muchas de las propiedades de esta molécula:

La densidad electrónica del hidrógeno es baja pues en (1) se observa que el único OM que distribuye electrones sobre éste átomo es 2σ y la contribución del hidrógeno a este orbital es baja (el coeficiente b era pequeño). Nota que si la desigualdad energética de los orbitales participantes ($2p$ y $1s$ en este caso) fuese mayor estaríamos hablando de una contribución iónica importante para esa interacción. O sea que esta disparidad energética nos puede llevar continuamente de un enlace no polar (como en H_2) a uno muy polarizado (como en HF) o aún más como sería el de LiF.

Adicionalmente en este diagrama hay dos orbitales de suma importancia pues son los responsables de la reactividad química: el orbital ocupado de mayor energía (HOMO por sus siglas en inglés) es de donde pueden extraerse más fácilmente electrones de esta especie. Es decir son los responsables de la basicidad de Lewis de la molécula. Cuando el HF dona un par electrónico lo hace empleando estos orbitales que en nuestro caso son cualquiera de los orbitales de no enlace $2p_y$ o $2p_z$. Esto desde luego es consistente con las estructuras de Lewis.

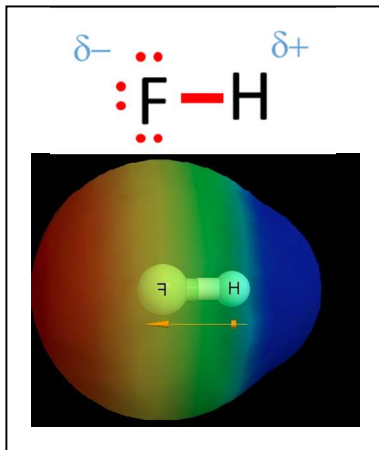
Por otro lado el otro orbital que define la reactividad de esta molécula es el orbital desocupado de más baja energía (LUMO por sus siglas en inglés) y es el que más fácilmente acepta densidad electrónica, es decir corresponde al comportamiento como ácido de Lewis. Claramente este orbital corresponde al $2\sigma^*$ cuya mayor contribución proviene del orbital $1s$ del hidrógeno. Por lo tanto la descripción que se obtiene con los orbitales moleculares en su conjunto permiten explicar la reactividad de esta molécula.

La representación gráfica de estos orbitales es:



HOMO

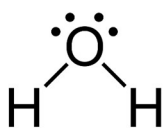
LUMO



Quizá te preguntes de las dos descripciones (1) o (2) ¿cuál es más correcta? Claramente la descripción (2) se acerca más a la realidad. ¿Cómo lo sabemos? La energía de cada uno de los orbitales se calcula obviamente a través de la ecuación de Schrödinger para cada uno de los orbitales $\Psi_{(1\sigma)}$, $\Psi_{(2\sigma)}$ etc. y esta energía se compara con la que puede medirse experimentalmente por experimentos de XPS y otras técnicas.

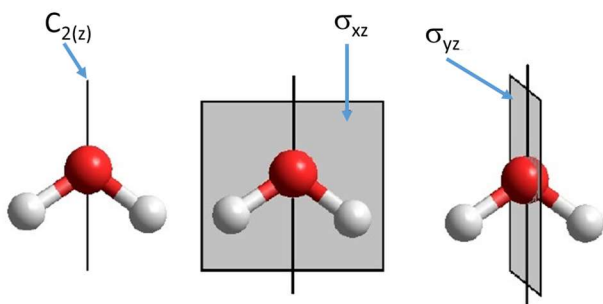
La descripción de la molécula no es muy distinta de la que obtenemos con el modelo de Lewis o el modelo de enlace valencia que seguramente utilizaste en química orgánica para para construir moléculas como el metano, acetileno o benceno.

Donde se aprecian las grandes diferencias entre los dos métodos más empleados para describir moléculas: Unión valencia (la de los orbitales híbridos) y orbitales moleculares en cuando intentamos describir moléculas de tres átomos o más.



Desde luego el caso más sencillo, mejor conocido y más familiar es el del agua. Cuando construimos la estructura de Lewis de esta especie obtenemos dos pares enlazantes y dos pares no compartidos. Según el modelo Unión valencia cada uno de estos pares electrónicos estará alojado en orbitales híbridos sp^3 .

Para construir los orbitales moleculares que describen a esta molécula lo primero es comenzar por la simetría de la misma:



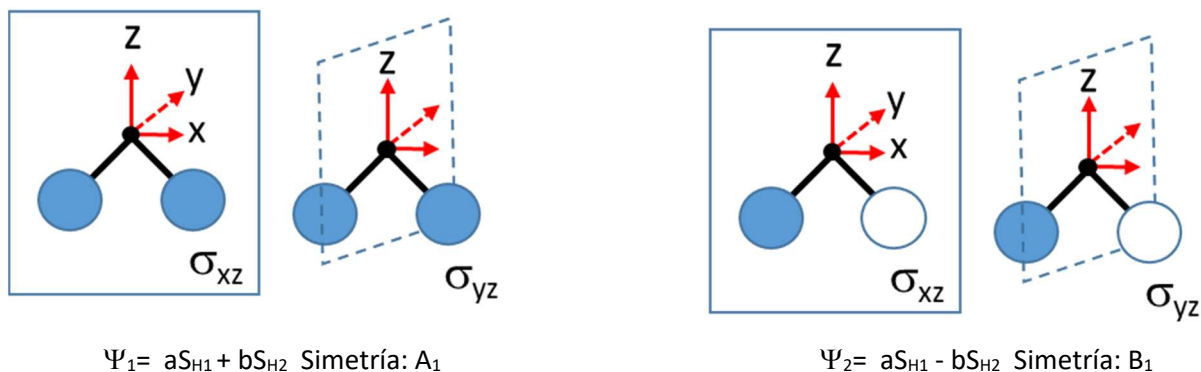
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

El átomo de oxígeno esta justamente localizado donde convergen todos los elementos de simetría de este grupo por lo que empleando la tabla de caracteres podemos apreciar que los orbitales de valencia del oxígeno tienen la siguiente simetría $2p_z$: A_1 , $2p_x$: B_1 , $2p_y$: B_2 , y desde luego el $2s$: A_1 . (Los orbitales s siempre son A_1)

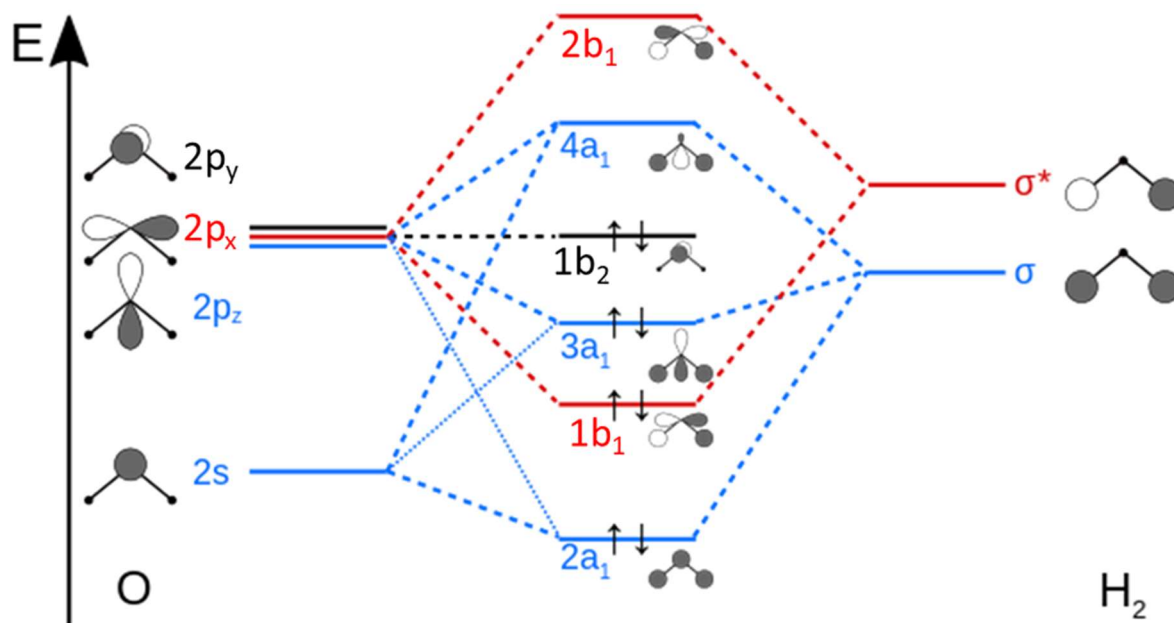
Por otra parte si queremos combinar a estos orbitales con los orbitales del hidrógeno, tenemos un problema pues estos orbitales, cada uno por separado no poseen la simetría adecuada. Lo que se hace es generar ORBITALES ADAPTADOS POR SIMETRÍA. Esta es simplemente una técnica

matemática (un tanto elaborada por cierto) Pero permite a partir de 2 orbitales atómicos obtener dos (y solo dos) orbitales nuevos con la simetría apropiada (como breviarío cultural: este método se describe con cierto detalle en el capítulo 5 del libro de J. E. Huheey, y es un procedimiento matemático que implica el trabajo con matrices de transformación y los caracteres de la tabla del grupo puntual, no es difícil pero este tema sale de los objetivos del curso).

Lo importante es que al tomar ambos orbitales s de los átomos de hidrógeno podemos generar los siguientes:



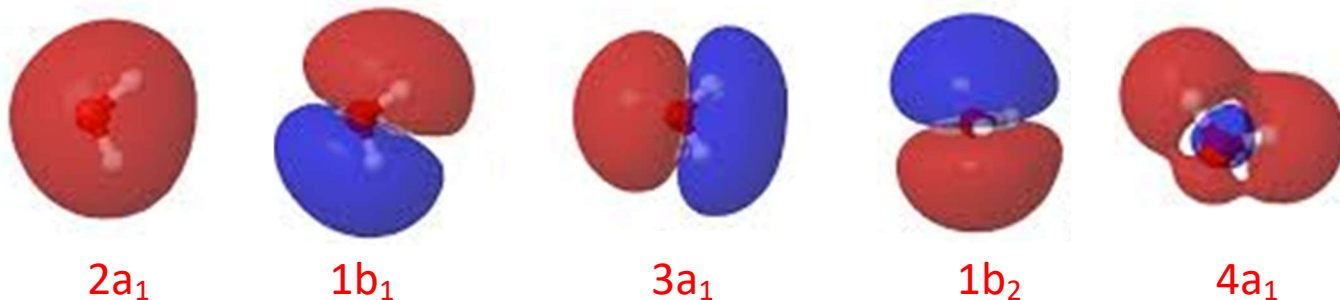
Estas funciones permiten la combinación con los orbitales del oxígeno de la simetría apropiada generando entonces el siguiente conjunto de orbitales moleculares:



Debe ser claro que el resultado es sustancialmente distinto al que se obtiene por unión valencia. En aquél método siempre se comparten 2 electrones entre dos átomos, que es consistente con el modelo de Lewis. En este caso, observa al orbital $2a_1$: este distribuye dos electrones pero entre tres átomos. Una gráfica de la distribución de densidad electrónica para este orbital es la siguiente:



La representación completa de los orbitales es:



En cada uno de estos orbitales están involucrados los tres átomos, (salvo en el orbital $1b_2$ que es no enlazante). Desde luego uno de los resultados que más llama la atención es que en esta descripción NO hay dos pares solitarios solo se describe uno y corresponde al par alojado en $1b_2$.

En términos de la reactividad química el diagrama es consistente pues el HOMO está localizado en el átomo de oxígeno lo cual explica que el oxígeno del agua se comporta como una base de Lewis. Por otro lado el LUMO tiene una muy importante contribución de los átomos de hidrógeno, lo cual es consistente con el comportamiento de los protones del agua que son susceptibles de ser atacados por bases de Lewis.

Una evidencia experimental que apoya esta descripción de orbitales moleculares como la que mejor representa a la molécula de agua EN FASE GAS, es que con el modelo de unión valencia se esperaría que hubiese solo dos energías distintas en los electrones de valencia: aquella que describe a los pares libres y la de los pares enlazantes. Pues experimentalmente se obtienen 4 distintas energías para los electrones de las capas más externas en el agua. Que es consistente con la ocupación de los orbitales $2a_1$, $1b_1$, $3a_1$ y $1b_2$.

Es importante mencionar que el cálculo de estos orbitales se hace en una molécula de agua aislada (de ahí la fase gas) y que seguramente se obtendrán resultados distintos si se le coloca interaccionado con otras especies.

La parte importante para poder construir un diagrama de orbitales moleculares de este tipo, es poder conocer cuales orbitales adaptados por simetría pueden construirse a partir de los orbitales de los átomos que rodean al átomo central. En este caso solo teníamos dos orbitales atómicos (un orbital s por cada átomo de hidrógeno) por lo que solo podemos construir dos orbitales adaptados por simetría.

En el caso de los compuestos de coordinación, en particular en los compuestos octaédricos, hay seis átomos rodeando al ion central por lo que contamos con al menos seis orbitales. Esto significa que podremos construir al menos seis orbitales adaptados por simetría.

Pero esto es tema de nuestra última lectura.

Mapas de densidad electrónica del agua:

