

# El enlace químico y la geometría molecular

Ronald J. Gillespie\*

## Abstract (*The Chemical Bond and Molecular Geometry*)

First we consider the question: What is a chemical bond and how can it be recognized and defined? We show that neither bond length, nor bond energy can show definitively which atoms in a molecule are bonded together. Quantum mechanics provides further information through the electron density which can be determined by X-ray crystallography or by *ab initio* calculations, but still does not provide an absolutely definitive definition. In particular we discuss the information provided by the analysis of the electron density by the ELF (electron localization function) and by the QTAIM (quantum theory of atoms in molecules).

Second we discuss an important property of bonds, namely their directional character. We show that this arises in two ways: (1) From the operation of the Pauli principle which is the physical basis of the VSEPR model and clear evidence for which is provided by both the ELF and the QTAIM, and (2) From ligand-ligand repulsion which in many cases leads to close packing of the ligands around a central atom – the LCP (ligand close packing) model – and hence a well-defined geometry. These two models taken together can give a qualitative or even partially explanation of the geometry of essentially all molecules of the type  $AX_nE_m$  including, for example, the apparently anomalous  $C_{3v}$  geometry of  $AX_6E$  molecules such as  $SeF_6^{2-}$ ,  $IF_6^-$  and  $XeF_6$ .

## Introducción

¿Qué es un enlace? Desde los primeros días de la química, los químicos han dibujado una línea entre los átomos de una molécula que se cree que están fuertemente atraídos o enlazados entre ellos. Esta línea es llamada línea de enlace, pero ¿qué repre-

senta exactamente? Varios tipos de enlace han sido descritos: covalente, sencillo, doble, triple, iónico, polar, dativo, coordinado, agóstico, 3-centros-4-electrones, de hidrógeno y otros. Varias modificaciones de la línea de enlace han sido usadas para distinguir estos tipos de enlace, como la flecha para el enlace coordinado o dativo. Pero, ¿todos estos tipos de enlace son realmente diferentes o son esencialmente lo mismo?

Los químicos han utilizado varias propiedades físicas como la distancia, la energía y la dirección (ángulos de enlace), para decidir cuándo se presenta un enlace en una molécula. La distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados es descrita por la distancia de enlace y frecuentemente este dato es tomado como criterio de que dos átomos están enlazados. Si la distancia entre los núcleos de dos átomos es menor que la suma de los radios de van der Waals de los dos átomos, se considera que hay un enlace entre ellos. Sin embargo, cuando la distancia interatómica es cercana a dicha suma existe una incertidumbre considerable, en particular porque el radio de van der Waals de un átomo es una cantidad definida pobremente, con una incertidumbre que es considerablemente mayor que la precisión con la cual es usualmente referida. A la energía necesaria para separar dos átomos en una molécula se le describe como energía de enlace y es también usada en ocasiones como criterio para decidir si existe un enlace entre ellos. Pero esta cantidad es difícil de determinar con exactitud, excepto para moléculas diatómicas y, además, el valor de mínima energía utilizada para decidir si existe enlace es seleccionada de manera arbitraria. Decidir cuándo existe o no un enlace entre dos átomos dados es entonces algunas veces difícil y ha llevado a muchas controversias. Sin embargo, al paso del tiempo se han producido acuerdos generales acerca de dónde se localizan los enlaces en la mayoría de las moléculas, aunque persisten varios casos dudosos y controversiales.

A pesar de los acuerdos generales acerca de qué átomos están unidos, hay menor coincidencia sobre la *naturaleza del enlace químico*, es decir, acerca de la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en una molécula. ¿Son realmente diferentes

\* Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ont., Canada. L8S 4M1.

*Educación Química* agradece la traducción realizada por Fernando Cortés Guzmán, quien realizó estudios de posdoctorado con el Dr. Richard Bader, autor de la "teoría cuántica de átomos en moléculas", referida como QTAIM en este artículo.

los diversos tipos de enlace, que involucran diferentes tipos de fuerzas, o son realmente todos lo mismo?

Lewis propuso el concepto de “pares de electrones compartidos” en su modelo de enlace covalente como medio para entender la valencia; sin embargo, la manera en que los pares de electrones compartidos mantienen unidos a los átomos o cómo los electrones en una molécula forman pares no era claro para Lewis ni para nadie más en ese tiempo. En contraste, Kosell consideraba que los enlaces eran iónicos y que dos iones de cargas opuestas se mantenían unidos simplemente por la fuerza electrostática entre ellos. Estos dos tipos de enlace han sido la base para la mayoría de las subsecuentes discusiones de la naturaleza del enlace químico. En realidad no existen enlaces puramente iónicos y muy pocos enlaces covalentes puros. La gran mayoría de los enlaces están descritos como de naturaleza intermedia, en la que los electrones se comparten de manera asimétrica, por lo que los átomos pueden presentar cargas parciales; se les denomina como parcialmente iónicos y parcialmente covalentes o polares. Una estimación cualitativa gruesa del carácter iónico de un enlace puede hacerse en términos de la diferencia de electronegatividades de los átomos enlazados, aunque la electronegatividad es de por sí una cantidad incierta. Sin embargo, no hay manera en la que se pueda hacer una descripción cuantitativa. Se han hecho aproximaciones pero todas ellas se han basado en consideraciones arbitrarias e injustificadas y lo más que se han producido son aproximaciones burdas. Pauling, por ejemplo, intentó usar el momento dipolar en una molécula diatómica para estimar el porcentaje del carácter iónico del enlace. Pero asumió incorrectamente que los átomos en una moléculas son esféricos y por tanto no presentan momento atómico como el que surge de los pares solitarios; por tanto, éste no es un método válido.

Claramente, en el pasado no se ha dado una definición única ni ha habido un acuerdo firme sobre la naturaleza del enlace químico; éste no es una entidad física como una vara en un modelo de bolas y varas, a pesar del hecho de que ciertas propiedades, como la distancia, puedan ser medidas y adscritas a los enlaces. Decir que existe un enlace entre dos átomos es simplemente una manera de manifestar que existe una intensa fuerza de atracción entre ellos, que los acerca. Una analogía burda puede hacerse con la aseveración de que existe un enlace entre dos individuos humanos, queriendo decir que ambos son

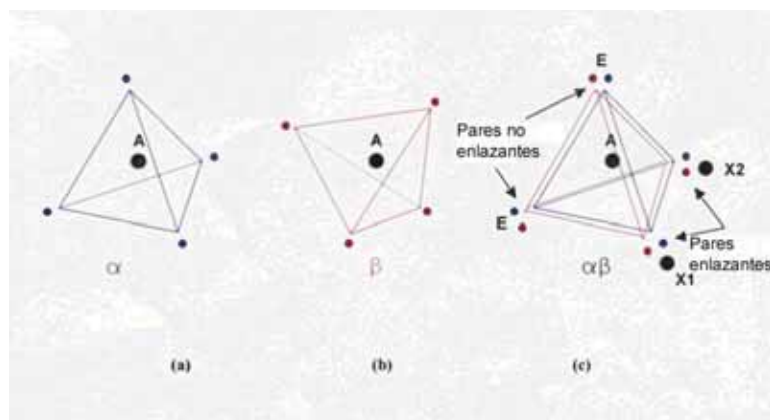
atraídos el uno por el otro. Sin embargo, el concepto de enlace ha probado ser, y lo continúa siendo, muy útil y fructífero en química. Nos permite, por ejemplo, representar la estructura de una molécula de manera simple y muy conveniente.

### **Mecánica cuántica y densidad electrónica**

Porque el comportamiento de los electrones está determinado por la mecánica cuántica más que por la mecánica clásica, aquélla ha aumentado nuestro entendimiento del enlace químico. Entre otras cosas, ha quedado claro que la única fuerza responsable de la formación de las moléculas es la fuerza electrostática, sin importar el tipo de enlace considerado; es decir, no hay fuerzas misteriosas de resonancia o mecano-cuánticas actuando en las moléculas.

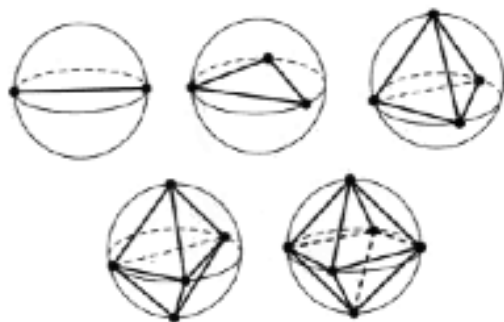
De acuerdo con la mecánica cuántica, podemos obtener la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en un punto dado en la molécula. Aunque los electrones se mueven a alta velocidad la distribución de carga total o la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en cierto punto —la densidad electrónica— es una cantidad estática. La mecánica cuántica determina la distribución o densidad electrónica, en tanto que la fuerza electrostática entre la densidad electrónica y los núcleos mantiene unida a la molécula y se opone a la repulsión entre los núcleos. En una molécula estable estas dos fuerzas se balancean. Para un electrón, la densidad electrónica es  $\rho(r) = \psi^2$ . Mientras que la función de onda  $\psi$  no tiene significado físico, la densidad  $\rho(r)$  es una cantidad física que puede ser medida experimentalmente por cristalografía de rayos X y puede ser calculada a partir de la función de onda. Estos cálculos son ahora relativamente fáciles de llevar a cabo usando los métodos modernos *ab initio*.

La mecánica cuántica también ha clarificado por qué los electrones se encuentran en pares en las moléculas. La función de onda  $\psi$  para un sistema electrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín para cualquiera dos electrones, un requerimiento conocido como principio de Pauli. Lennard-Jones mostró hace muchos años que una consecuencia importante es que los electrones del mismo espín tienen una alta probabilidad de ser encontrados separados y una baja probabilidad de encontrarse juntos. En contraste, no existe tal restricción en las posiciones relativas de electrones de espines opuestos, con excepción de la impuesta por la menos importante interacción electrostática mutua. El arreglo más probable para



**Figura 1.** (a) Arreglo más probable para cuatro electrones de espín  $\alpha$ . (b) Arreglo más probable para cuatro electrones  $\beta$ . (c) Cuatro pares de electrones  $\alpha\beta$  en la molécula de  $H_2O$ .

cuatro electrones con el mismo espín, ya sea  $\alpha$  o  $\beta$ , en la capa de valencia de un átomo ocurre en los vértices de un tetraedro. En una molécula, si la atracción del núcleo de un átomo ligante es lo suficientemente fuerte, éste acerca a los electrones de espín opuesto formando tanto pares de enlace como de no-enlace (pares solitarios<sup>1</sup>) (véase la figura 1); por ello, los pares de electrones de Lewis son consecuencia del principio de Pauli. El incremento en la probabilidad de encontrar dos electrones en la región de enlace produce un incremento de densidad electrónica en esta región y es esta densidad electrónica



**Figura 2.** El modelo de puntos-en-una-esfera. El arreglo más probable de dos, tres, cuatro, cinco y seis electrones en la superficie de una esfera que maximiza la distancia entre ellos.

<sup>1</sup> **N del T:** El traductor ha preferido referirse como "pares solitarios" a estos pares de no-enlace, en lugar de "pares libres", como también a menudo se les refiere en español.

asociada con estos dos electrones la responsable de la fuerza atractiva entre los átomos enlazados.

### El modelo VSEPR<sup>2</sup>

La tercera propiedad de los enlaces que no se ha discutido es su direccionalidad, que produce la característica geometría de las moléculas. El modelo VSEPR ha sido, por muchos años, un método popular y muy útil para debatir la geometría de las moléculas. Sin embargo, este modelo es presentado comúnmente como un conjunto de reglas empíricas, y particularmente en niveles introductorios tiene una base sólida en el principio de Pauli. Como acabamos de ver, este principio determina los lugares más probables de un número dado de pares de electrones en la capa de valencia de un átomo: a saber, el arreglo que los mantiene lo más separados posible: dos pares, colineal; tres pares, trigonal; cuatro pares, tetraedral; cinco pares bipirámide trigonal, y seis pares, octaedral (figura 2).

Cada par de electrones tiene una alta probabilidad de encontrarse en cierto lugar, misma que disminuye conforme uno se aleja de este lugar. Cuando un par de electrones está lo suficientemente bien localizado en una región, excluye de manera casi completa a otros electrones de esta región, a la que llamaremos el dominio del par de electrones. Cuando algunos de los pares de electrones es un par solitario se presentan desviaciones de las formas regulares de los poliedros dadas anteriormente, ya que toma más espacio en la capa de valencia que los dominios de los pares de enlace. Esto se debe a que ellos se esparcen alrededor del núcleo en lugar de concentrarse en la región de enlace, lo que fuerza a los dominios de enlace a acercarse (figura 3), dando ángulos de enlace menores que  $120^\circ$ ,  $109.5^\circ$  y  $90^\circ$ , como sucede, por ejemplo en  $H_2O$  ( $104.5^\circ$ ),  $NH_3$  ( $107.3^\circ$ ) y  $BrF_5$  ( $87^\circ$ ).

Los dominios de enlace doble y triple son necesariamente más grandes que los de enlace sencillo ya que están ocupados por cuatro y seis electrones respectivamente, por lo que los ángulos que involucran enlaces dobles son mayores que los sencillos alrededor del mismo átomo (figura 4).

Los efectos de los pares solitarios y los enlaces múltiples en los ángulos de enlace pueden ser impar-

<sup>2</sup> VSEPR se refiere a las siglas del inglés "Valence shell electron pair repulsion", que significa "Repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia".

tidos como reglas empíricas en los niveles introductorios. El reto para los maestros es decidir a qué nivel y con qué detalle deben darse las bases físicas del modelo VSEPR.

Sin embargo, existen excepciones en el modelo VSEPR. Por ejemplo, los ángulos de enlace de  $\text{Cl}_2\text{O}$  ( $111.2^\circ$ ) y  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  ( $163.4^\circ$ ) son ambos mayores que  $109.5^\circ$ . Casi todas estas excepciones son debidas a la repulsión ligante-ligante.

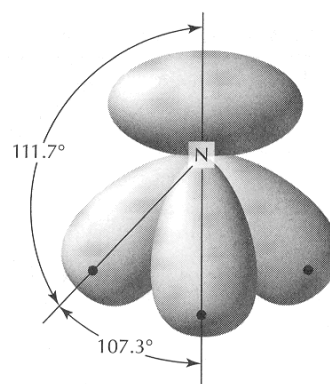
### Repulsiones ligante-ligante y el modelo de empaquetamiento cercano

El modelo VSEPR ignora las repulsiones ligante-ligante. Cuando fue propuesto, estas repulsiones no se consideraban de importancia en la determinación de la geometría, a menos que los ligantes fueran particularmente voluminosos, como en el caso del *ter*-butilo. Ciertamente, las repulsiones entre ligantes monoatómicos vecinos fueron consideradas como no importantes en la determinación de la geometría.

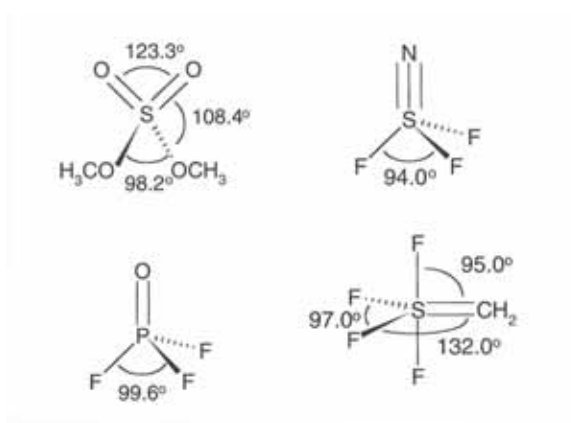
Sin embargo, tan pronto como en 1960 Bartell encontró que el isobuteno tiene una estructura de triángulo equilátero perfecto con tres distancias C-C iguales, pensó que la estructura estaba determinada por el simple empaquetamiento de tres átomos de carbono de los ligantes alrededor de un átomo central de C (figura 5). Posteriormente estudió diversas moléculas con números de coordinación de 3 y 4, y encontró distancias similares entre dos ligantes, confirmando su sugerencia de que los ángulos de enlace en esas moléculas eran determinadas simplemente por el empaquetamiento de ligantes esencialmente esféricos alrededor de un átomo central de C (figura 6). Con estas bases fue capaz de calcular los radios de cada ligante, los cuales encontró aditivos; así, con datos experimentales obtuvo los valores de distancias interligante entre diferentes ligantes.

Por desgracia, este importante trabajo fue ignorado por mucho tiempo, principalmente porque en ese tiempo la geometría molecular era casi universalmente discutida en términos de la teoría enlace-valencia (VB) y con base en el concepto de hibridación; sin embargo, se sabe que la teoría VB y la hibridación no explican en realidad la geometría molecular, sino que simplemente proveen de un método para describir el enlace en términos de orbitales atómicos.

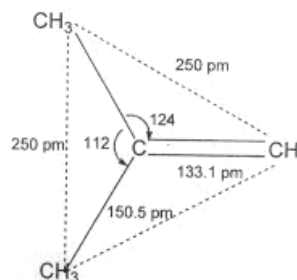
La importancia del trabajo de Bartell se volvió claro y fue más aceptado, en lo general, cuando en 1997 Gillespie y Robinson confirmaron y extendieron su trabajo a un gran conjunto de moléculas,



**Figura 3.** Representación de los dominios de enlace y no-enlace (par solitario, E) en la molécula de amoníaco, una molécula tipo  $\text{AX}_3\text{E}$ .



**Figura 4.** Moléculas de fósforo y azufre con enlaces múltiples con carbono, nitrógeno y oxígeno.

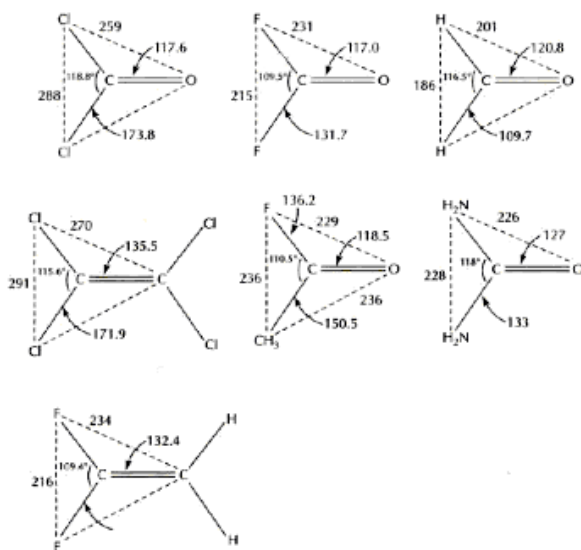


**Figura 5.** La estructura del 2-metilpropeno (*iso*-buteno) determinada por Bartell en 1960. Los tres carbonos están en las esquinas de un triángulo equilátero.

**Tabla 1.** Distancias, ángulos de enlace y distancias F–F en algunas moléculas que contiene los grupos  $\text{BeF}_3^-$ ,  $\text{BF}_n^-$  y  $\text{CF}_n^-$ .

Molécula ( $\text{F}_3\text{A}^-$ )	Número de coordinación	A – F (pm)	FAF (°)	FF (pm)
$\text{BeF}_3^-$	3	149	120.0	258
$\text{BeF}_4^{2-}$	4	155.4	109.5	254
			<b>Promedio</b>	<b>256</b>
$\text{F}_3\text{B}$	3	130.7	120.0	226
$\text{F}_2\text{B} - \text{OH}$		132.3	118.0	227
$\text{F}_2\text{B} - \text{NH}_2$		132.5	117.9	227
$\text{F}_2\text{B} - \text{Cl}$		131.5	118.1	226
$\text{F}_2\text{B} - \text{H}$		131.1	118.3	225
$\text{F}_4\text{B}^-$	4	138.2	109.5	226
$\text{F}_3\text{B} - \text{CH}_3$		142.4	105.4	227
$\text{F}_3\text{B} - \text{CF}_3$		139.1	109.9	228
$\text{F}_3\text{B} - \text{PH}_3$		137.2	112.1	228
			<b>Promedio</b>	<b>226</b>
$\text{CF}_3^+{}^a$	3	124.4	120.0	216
$\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$		131.9	112.4	219
$\text{F}_2\text{C} = \text{CCl}_2$		131.5	112.1	218
$\text{F}_2\text{C} = \text{CH}_2$		132.4	109.4	216
$\text{F}_2\text{C} = \text{CHF}$		133.6	109.2	218
$\text{F}_4\text{C}$	4	131.9	109.5	215
$\text{F}_3\text{C} - \text{CF}_3$		132.6	109.8	217
$\text{F}_3\text{C} - \text{OF}$		131.9	109.4	215
$\text{F}_3\text{CO}^-$		139.2	101.3	215
			<b>Promedio</b>	<b>216</b>

<sup>a</sup> Estructura calculada por métodos *Ab initio*.

**Figura 6.** Distancias interligante (pm) en algunos etanos y cetonas de los que Bartel dedujo los radios de los ligantes.

incluyendo las que contienen boro y nitrógeno como átomos centrales y un vasto conjunto de ligantes (tablas 1 y 2). A partir de las distancias constantes entre los mismos dos ligantes se pueden obtener sus radios, que son simplemente la mitad de esa distancia (tabla 3); éstos son aditivos y pueden ser utilizados para obtener valores de distancias entre dos ligantes no idénticos, que coinciden bien con los valores experimentales (tabla 4).

El radio de un ligante dado depende sólo de la naturaleza del átomo central y es independiente de la presencia de otros ligantes. Depende de la naturaleza del átomo central porque la electronegatividad de éste determina la carga en el ligante y, por tanto, su tamaño –a mayor carga negativa, mayor es el radio del ligante– (figura 4).

En aquellas moléculas que no presentan pares solitarios como el  $\text{BF}_3$  y  $\text{CF}_4$  se predice la misma geometría tanto con los modelos LCP<sup>1</sup> y VSEPR –trigonal plana y tetraédrica respectivamente–, ya que la geometría es independiente de que consideremos, para determinarla, las repulsiones entre los pares de electrones de enlace o las repulsiones entre los ligantes.

En las moléculas con pares solitarios, si se trata al par solitario como un pseudo ligante, ya que ocupa espacio en la capa de valencia, entonces de nuevo se predice la misma geometría con los dos modelos. Sin embargo, no se puede dar al par solitario un radio de ligante porque se esparce alrededor del núcleo lo más posible empujando a los pares de enlace y, por tanto, a los ligantes. En aquellos casos donde los ligantes son lo suficientemente grandes se espera que éstos sean empujados hasta tocarse –es decir, hasta que la distancia interligante iguale la suma de los radios de los ligantes–. Entonces, si se conocen las distancias de enlace se pueden predecir los ángulos de enlace. Por ejemplo, los ángulos muy pequeños de  $93.8^\circ$  para  $\text{PH}_3$  y  $92.3^\circ$  para  $\text{H}_2\text{S}$  son consistentes con el modelo LCP que calcula ángulos de  $88^\circ$  y  $87^\circ$ , respectivamente, por el radio muy pequeño del ligante H. En estas moléculas la repulsión debida al esparcimiento del par solitario no es lo suficientemente grande como para forzar a los ligantes a juntarse hasta tocarse. En contraste, si los ligantes son voluminosos, entonces tal vez no sea posible empujar los ligantes hasta encontrar al ángulo ideal. Por

<sup>3</sup> **N del T:** Hemos dejado sin traducir las siglas LCP (por *Ligand close packing model*) para referirnos a lo que hemos traducido como “modelo de empaquetamiento cercano”.

ejemplo,  $\text{Cl}_2\text{O}$  tiene el ángulo de enlace  $111.2^\circ$  mientras que el  $\text{F}_2\text{O}$  tiene uno de  $103.1^\circ$ . Hay aún más excepciones al modelo VSEPR, como por ejemplo  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ , que tiene un ángulo de enlace de  $154^\circ$ . La razón para esta gran desviación de la predicción de  $109.5^\circ$  según el modelo VSEPR tiene dos orígenes. El átomo de Si en el grupo  $\text{SiH}_3$  tiene una mucho menor electronegatividad que el carbono, por lo que los electrones de la capa de valencia del oxígeno están muy pobremente localizados y el átomo se acerca al ion óxido esférico con un enlace muy iónico de manera que los electrones de capa de valencia tienen poca influencia en la geometría, la que es determinada principalmente por la repulsión entre los grupos  $\text{SiH}_3$  (figura 8). No hay razón para pensar que el ángulo de enlace se deba a la contribución de un doble enlace como comúnmente se asume sin evidencia.

Sólo las moléculas hexacoordinadas de un elemento grande del periodo 3 como el  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SF}_6$  y  $\text{BrF}_6^+$  están empacadas en distancias cortas. A estas moléculas comúnmente se les denomina hipervalentes porque no obedecen a la regla del octeto. Pero no existe nada especial en estas moléculas que las clasifique en una clase de moléculas con enlace inusual. El número de coordinación más alto de 5 y 6 es simplemente una consecuencia del mayor tamaño del átomo central. Para átomos aun más grandes como el yodo es posible encontrar coordinación de

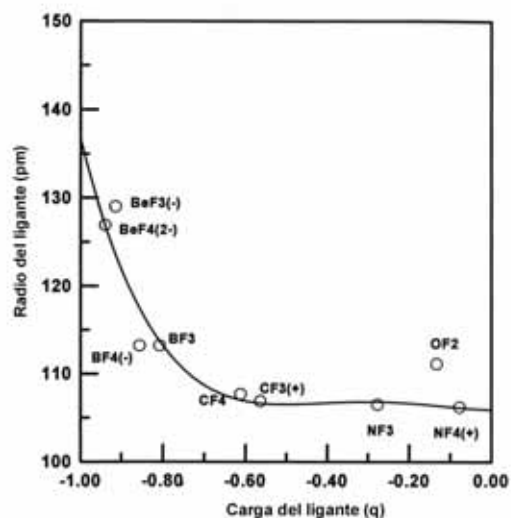


Figura 7. Gráficas del radio del ligante contra la carga atómica para algunos fluoruros de elementos del segundo periodo.

Tabla 2. Distancia interligante (pm) para moléculas con elementos del periodo 2

	Átomo central					
	Boro	Carbono	Nitrógeno			
	<b>Distancia interligante (X-X)</b>					
H-H	204(2)	178(2)	164(2)			
C-C	274(1)	252(2)	240(1)			
N-N	248(1)	240(2)				
O-O	238(2)	224(2)	218(2)			
F-F	226(1)	216 (2)	214(2)			
Cl-Cl	302(2)	290(2)	(282)			
	<b>Distancia interligante (X-Y)</b>					
	Observada	Suma de radios	Observada	Suma de radios	Observada	Suma de radios
H-C			219(1)	215		
H-N	226	226				
H-O			203(2)	201		
H-F	216	215	204(2)	197	189(2)	189
H-Cl			236(2)	234	222(1)	222
C-F			234(2)	234		
C-Cl			271(2)	271		
N-F	226	227			240(2)	
O-N			228(1)	232		
O-F	232(2)	232	223(2)	220		
O-Cl			260(1)	257		
F-Cl			253(1)	253	248(3)	247

Tabla 3. Radio del ligante (pm)<sup>a</sup>

Ligante	Átomo central			
	Be	B	C <sup>b</sup>	N
H		102	89	82
C		137	126	(125)
N	144	124	120	(114)
O	133	119	112	(113)
F	126	113	108	(108)
Cl	168	151	145	(144)

<sup>a</sup> Confianza probable de 2 pm; <sup>b</sup> Radios de Bartell en itálicas.

Tabla 4. Distancia interligante en algunas moléculas oxofluorocarbonadas.

Moléculas	Longitudes de enlace (pm)		Ángulos de enlace (°)	O...F (pm)
	C - F	C - O		
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	132.7	136.9	110.2	221
CF <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	139.2	122.7	116.2	223
CF <sub>3</sub> OF	131.9	139.5	109.6	222
F <sub>2</sub> CO	131.7	117.0	126.2	222
FCH <sub>3</sub> CO	134.8	118.1	121.7	221
FCICO	133.4	117.3	123.7	222
FBrCO	131.7	117.1	125.7	222
			Promedio	222
		Suma de radios de ligantes		222

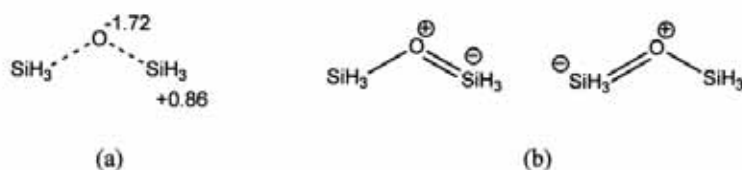


Figura 8. (a) Cargas atómicas en la molécula de disiloxano mostrando que es una molécula muy iónica. (b) Estructuras de doble enlace resonantes que se proponen para explicar el ángulo de enlace largo pero de las cuales no hay evidencia independiente.

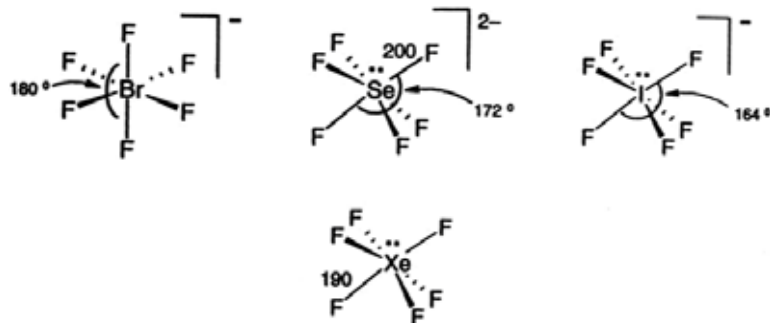


Figura 9. Estructuras de algunos fluoruros tipo AX<sub>6</sub>E.

siete, haciendo posible una bipirámide pentagonal en IF<sub>7</sub> y TeF<sub>7</sub><sup>-</sup>.

Moléculas del tipo AX<sub>6</sub>E han sido de gran interés porque muchas de ellas tienen estructuras octaédricas a pesar de la presencia de pares solitarios, los cuales se dice que son estéricamente inactivos. Sin embargo, otros tienen una estructura octaédrica distorsionada con simetría C<sub>3v</sub> (figura 9) que se debe a pares solitarios activos estéricamente débiles. La es-

tructura de pirámide pentagonal esperada con un par solitario en una punta de una bipirámide pentagonal no ha sido observada para ninguna de estas moléculas. En el octaedro BrF<sub>6</sub><sup>-</sup> y todas las demás moléculas octaédricas de este tipo, los ligantes están empaquetados de manera cercana, de tal forma que no hay espacio en la capa de valencia para el par solitario de electrones que permanece como una capa exterior a la última capa del núcleo (en un orbital 5s en términos de la aproximación de orbitales atómicos). Sin embargo, el átomo ligeramente mayor de selenio en SeF<sub>6</sub><sup>2-</sup> tiene espacio en su capa de valencia para algo de densidad de un par solitario pero no para el par solitario completo, por lo que los pares solitarios de electrones están parcialmente deslocalizados en la capa de valencia causando la distorsión observada (figura 10). En el IF<sub>6</sub><sup>-</sup>, el aún grande átomo de yodo tiene todavía más espacio en su capa de valencia para el par solitario de electrones por lo que la distorsión es todavía mayor.

En general los enlaces especialmente dirigidos son consecuencia de la localización de los electrones de la capa de valencia en pares de enlace o no-enlace como se describe en el modelo de VSEPR y de la repulsión ligante-ligante como los describe el modelo LCP. Juntos, los dos modelos son capaces de predecir cualitativamente la geometría de la gran mayoría de las moléculas de los no-metales.

### Análisis de la densidad electrónica y la función de localización electrónica (ELF)

Los recientes desarrollos de los métodos *ab initio* para calcular la función de onda y, por tanto, la densidad electrónica con un alto grado de exactitud, así como de los métodos para analizar la densidad electrónica calculada o experimental de una molécula han provisto nuevas ideas acerca del enlace químico. Dos de los métodos más usados para analizar la densidad electrónica son la función de localización electrónica (ELF, por *Electron localization function*) desarrollada por Savin, Silvi y otros, y la teoría de átomos en moléculas de Richard F. W. Bader (QTAIM, por *Quantum theory of atoms in molecules*).

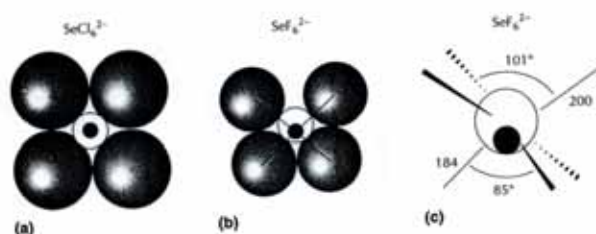
ELF, que se denota con el símbolo  $\eta$ , es una función de la densidad electrónica que muestra dónde es más probable que se encuentren los pares de electrones de espín opuesto. En otras palabras, esta función expresa la consecuencia del principio de exclusión de Pauli de una manera cuantitativa. Está definida en una escala del 0 al 1: a mayor valor de  $\eta$  mayor es la probabilidad de encontrar un par de

electrones en un punto dado. La función tiene su máximo en aquellos puntos en los cuales la probabilidad de encontrar un par de electrones es máxima. De esta manera, la molécula es dividida en regiones llamadas cuencas de localización<sup>4</sup> que rodean cada máximo y donde se incrementa la probabilidad de encontrar un par de electrones de espín opuesto. Estas regiones corresponden muy bien con la predicción cualitativa en la discusión anterior como consecuencia del principio de Pauli y, por tanto, con los dominios del modelo VSEPR. Algunos de los ejemplos dados en la figura 11 muestran gráficas de las isosuperficies para cada cuenca de localización para un valor conveniente de  $\eta$ . En estas figuras se puede observar las cuencas de localización correspondientes a los núcleos atómicos y a los electrones de enlace y no-enlace. Cuando el enlace es predominantemente iónico las cuencas de pares de electrones de enlace son muy pequeñas y están ocupadas por menos de dos electrones. Para un enlace puramente iónico no se observa una cuenca de enlace.

#### La teoría de átomos en moléculas (QTAIM)

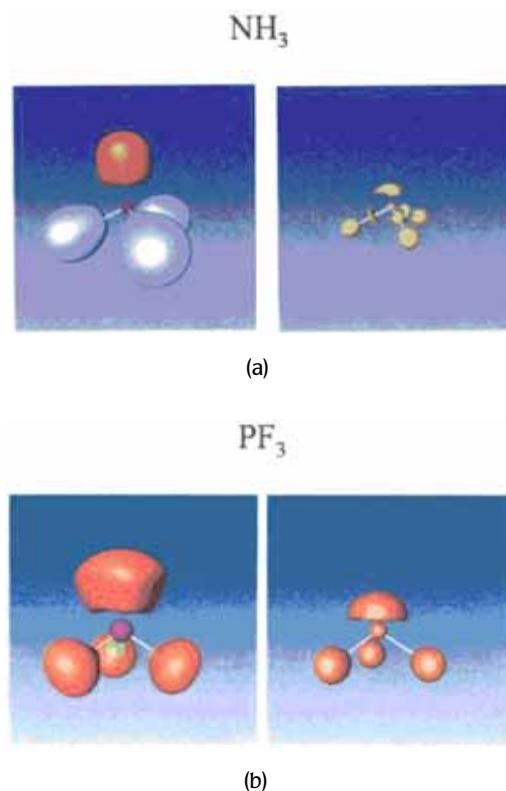
La partición de la densidad electrónica de una molécula por la QTAIM se produce a partir de su campo vectorial gradiente en cuencas separadas por una superficie interatómica (llamada “de flujo cero”). Cada una de estas cuencas rodean un núcleo en donde la densidad tiene su máximo valor.

La figura 12 muestra una vista de dos dimensiones isosuperficies de la densidad electrónica junto con líneas del campo vectorial del gradiente en un plano de la molécula  $\text{BF}_3$ . Las cuencas que rodean cada máximo en un núcleo definen de manera única a cada átomo dentro de una molécula, de tal manera que las propiedades de cada átomo en una molécula, como la cara o el momento dipolar, puede ser determinada unequivocamente. La QTAIM divide al espacio en átomos y no en cuencas correspondientes a pares electrónicos de enlace y no-enlace, como lo hace ELF. Una carga atómica puede ser determinada por la integración de la densidad electrónica sobre una cuenca atómica particular. Cuando la cuenca de un átomo comparte una superficie interatómica con otro átomo, esos átomos están enlazados entre sí.



**Figura 10.** (a) Empaquetamiento cercano de cuatro ligantes de  $\text{Cl}^-$  alrededor de un átomo central de  $\text{Se}^{4+}$  (el ión  $\text{Se}^{6+}$  más dos electrones de no enlace) en el ión  $\text{SeCl}_6^{2-}$ . (b) Los ligantes  $\text{F}^-$  no están tan empaquetados tan cerca del ión  $\text{Se}^{4+}$  dejando espacio para que algo de la densidad de no enlace en la capa de valencia. (c) Estructura del octaedro distorsionado  $\text{C}_{3v}$  del ión  $\text{SeF}_6^{2-}$ , mostrando que el núcleo del  $\text{SeF}_6^{2+}$  (círculo relleno) y el dominio electrónico de no-enlace que rodea parcialmente al core y parcialmente ocupa la capa de valencia (círculo vacío).

Existe una línea que pasa por la superficie de cero flujo y que corre de un núcleo a otro a lo largo de la cual la densidad es mayor que en las demás direcciones fuera de esa línea. Esta línea se le conoce



**Figura 11.** (a) Molécula de  $\text{N}_3$ . (izquierda) isosuperficie de ELF. (derecha) isosuperficie del Laplaciano, y (b) molécula de  $\text{PF}_3$  (izquierda) isosuperficie de ELF. (derecha) isosuperficie del Laplaciano.

<sup>4</sup> **N del T:** Hemos traducido como “cuencas de localización” a “localization basins”, entendiendo por “cuenca” o “cuenco” como “concauidad”, en sentido amplio, considerando el origen de “basin” como “recipiente de agua”, del latín “bacchinus”.



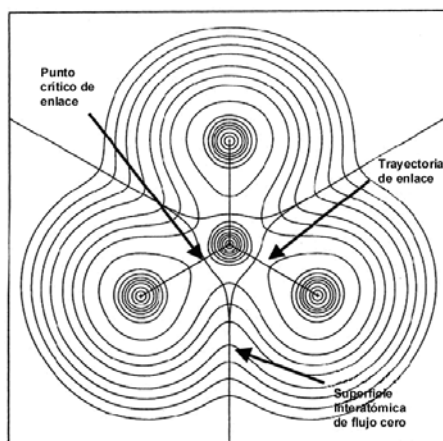


Figura 12. Gráfica de la densidad electrónica de la molécula de B<sub>3</sub> en el plano molecular.

como trayectoria de enlace. La región alrededor de las trayectorias de enlace puede verse como región de enlace y, como se espera, hay mayor densidad electrónica en esta región que en las regiones vecinas. Pero la densidad en esta región es, sin embargo, mucho menor comparada con las densidades en los máximos. Las trayectorias de enlace forman una red que ha sido encontrada idéntica a la estructura de Lewis de una molécula para la que sólo una estructura puede ser escrita y en la que los electrones están bien localizados en pares de espín opuesto. En general la existencia de superficies interatómicas y de trayectorias de enlace entre un par de átomos es una clara indicación de que los átomos están enlazados; es decir, que existe un enlace entre ellos. La trayectoria de enlace es una característica de la densidad electrónica de ambos átomos y no algo independiente de los mismos. La densidad electrónica se acumula a lo largo de la trayectoria de enlace como una consecuencia de la localización de un par de electrones de enlace en esta región. Las trayectorias de enlace indican cuáles de los átomos en una molécula están enlazados pero no indican si el enlace se debe a un solo par de electrones o a menos de un par de electrones. Una trayectoria de enlace no distingue entre los diferentes tipos de enlace, sólo muestra dónde hay un enlace y, de hecho, muestra que fundamentalmente sólo existe un tipo de enlace que se debe a la acumulación de densidad electrónica entre dos átomos.

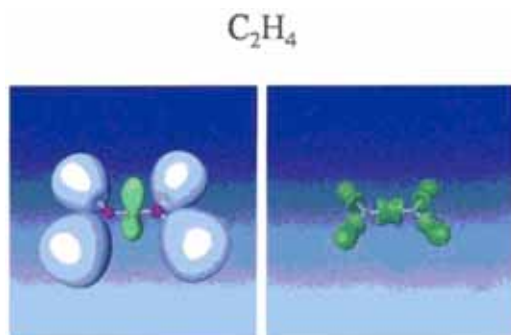
Una trayectoria de enlace no es un enlace. En efecto, un enlace no es algo que se pueda observar en la densidad electrónica. Sin embargo, tiene signifi-

ficado la afirmación de que existe un enlace entre dos átomos en una molécula que comparten una superficie interatómica, tienen una trayectoria de enlace entre sus respectivos núcleos y existe una fuerza atractiva entre los dos átomos. Tal vez el término "trayectoria de enlace" es una elección desafortunada ya que parece implicar que las fuerzas de enlace actúan sólo a lo largo de esta línea mientras que ésta se produce del total de la distribución electrónica y principalmente de la concentración en la región de enlace. Es interesante notar que no se observa ningún par de electrones localizado de enlace o no-enlace en la densidad electrónica; sin embargo, se puede ver el incremento ligero de la densidad electrónica en la región de la trayectoria de enlace y en algunos casos, si se busca con cuidado, también en las regiones donde se espera encontrar a los pares solitarios. Se necesita analizar la densidad electrónica con más detalle para obtener esta información.

Otro método se basa en el laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$ . El laplaciano muestra dónde la densidad se encuentra más concentrada, esto es, dónde la densidad electrónica es mayor que el promedio de la densidad electrónica a su alrededor. Estas regiones son llamadas concentraciones de carga. La ubicación de estas concentraciones de carga se corresponden muy bien en muchas moléculas, no en todas, con las cuencas de localización de ELF y los dominios de pares de electrones (tanto de enlace como de no-enlace) del modelo VSEPR (figura 11). A pesar de que tanto ELF como el laplaciano tiene diferentes definiciones, no es de sorprender que las concentraciones de carga se encuentren comúnmente en regiones donde existe una alta probabilidad de encontrar un par de electrones. Un caso particular en donde ELF y el laplaciano dan claramente diferentes descripciones de un enlace es en las concentraciones de carga de un doble enlace. ELF muestra dos cuencas de enlace indicando dos enlaces curvos, de acuerdo con el modelo VSEPR, mientras que el laplaciano muestra dos concentraciones de carga a lo largo del eje de enlace (el carbono-carbono en la figura 13).

### Teoría de enlace-valencia

Es bien conocido que la teoría de enlace-valencia (VB, por *valence bond*) ha sido durante mucho tiempo usada para describir el enlace en las moléculas en términos de orbitales, particularmente en la aproximación de combinaciones lineales de orbitales atómicos



**Figura 13.** Molécula de etano, (izquierda) isosuperficie de ELF y (derecha) isosuperficie del Laplaciano.

(LCAO, por *linear combination of atomic orbitals*). La función de onda VB es una combinación o superposición de todas las posibles estructuras de pares canónicos (estructuras de Lewis). Está basada en la idea de que para un sistema que consiste de dos átomos de hidrógeno que están en, o cerca de la distancia de enlace, los dos electrones no pueden ser distinguidos; por ello, la función de onda debe ser escrita como una combinación antisimétrica de dos estados  $H_a(1)H_b(2)$  y  $H_a(2)H_b(1)$ ; por ejemplo,  $\psi = H_a(1)H_b(2) + H_a(2)H_b(1)$  para el caso de dos electrones de espín opuesto. Hay que decir que están en resonancia entre las dos estructuras a las que contribuyen. Sin embargo, esta función de onda no tiene una realidad física y, por lo tanto, tampoco la resonancia entre las estructuras, que no es un fenómeno físico como algunas veces se ha dicho para explicar la estabilidad de la molécula de hidrógeno. Los cálculos de la energía de la molécula de  $H_2$  a partir de la función de onda muestran que la contribución más importante es la energía que surge de la atracción de la densidad electrónica acumulada entre los núcleos. Pauling extendió esta teoría a otras moléculas describiendo los enlaces en una molécula como si éstos estuvieran formados por el traslape de orbitales atómicos ocupados por un electrón u orbitales híbridos de un átomo con orbitales ocupados por un electrón en el otro átomo para formar orbitales de enlace localizados. Ésta es una descripción útil para el enlace en términos de orbitales atómicos e híbridos pero no es una explicación por sí sola del enlace que se debe a la acumulación de densidad electrónica en la región de enlace.

## Conclusiones

1. No existe una definición única de enlace; a lo más se puede decir que cuando dos átomos están fuertemente unidos hay un enlace entre ellos.
2. Ningún criterio clásico como la distancia de enlace y la energía de enlace pueden mostrar definitivamente si hay o no un enlace entre dos átomos.
3. El fundamento físico del modelo VSEPR es el principio de Pauli como lo muestra ELF.
4. La geometría molecular está determinada por el principio de Pauli (VSEPR) y por la repulsión ligante-ligante (Modelo LCP).
5. Tanto ELF como QTAIM muestran dónde se encuentran ubicados los enlaces.
6. La teoría unión-valencia no da una explicación a la geometría molecular, solamente da una descripción en términos de orbitales atómicos.

## Referencias

### Modelos VSEPR y LCP

- Gillespie R. J. and Robinson E. A., *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 395, 2005.
- Gillespie R. J. and Popelier P. L. A. *Chemical Bonding and Molecular Structure*, Oxford University Press, New York, 2001.
- Bartell L. S. *J. Chem. Phys.*, **32**, 827, 1960.
- Bartell L. S. *J. Chem. Educ.*, **45**, 754, 1968.

### QTAIM y el Laplaciano

- Gillespie R. J. and Popelier P. L. A. *Chemical Bonding and Molecular Structure*, Oxford University Press, New York, 2001.
- Popelier, P. L. A. *Atoms in molecules: An Introduction*, Pearson Education, Harlow, UK, 2000.
- Bader R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

### ELF

- Savin, A. Nesper, R. Wengertan S., Fässler T. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1808, 1997.
- Chevreau H., Fester F., Silvi B., *L'Actualité Chimique* March, 15-22, 2001.