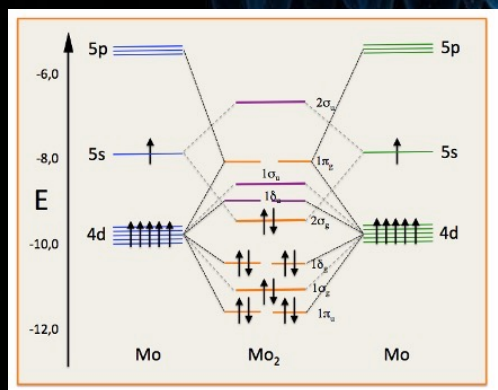
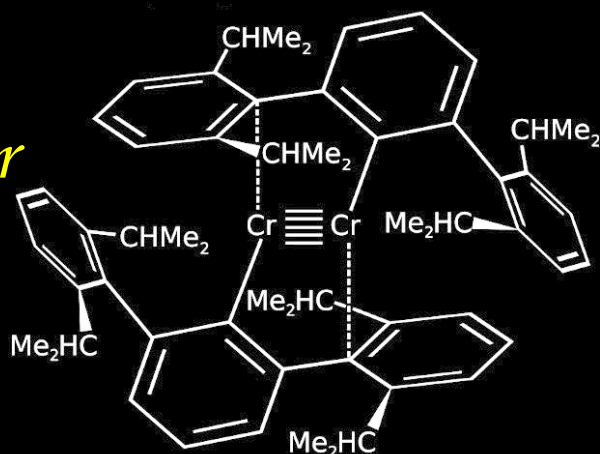
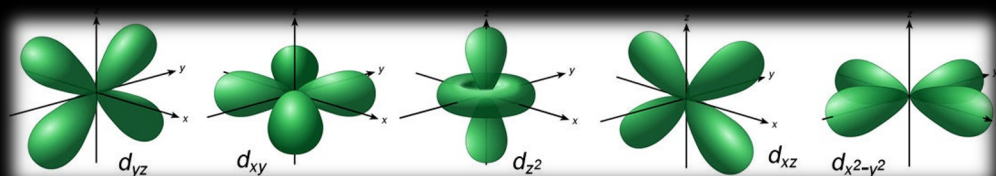


$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

Órdenes de Enlace Superior



Pedro Augusto Mejías





Una Noticia

El 27 de junio de 2017 la revista *Chemical Communications* de la Royal Chemical Society de Gran Bretaña publicaba un artículo aceptado sobre un método para síntesis de moléculas con enlaces cromo-cromo mediante el uso de compuestos halogenados que permitirían acortar aún más los estrechos enlaces séxtuples cromo-cromo en compuestos de coordinación¹.

Tras comentar esta noticia, una amiga lega en química más allá de los estudios de secundaria se sorprendió con la frase “enlace séxtuple” por lo que el título dio inicio a una explicación sobre la naturaleza del enlace químico para la cual no solo faltó el tiempo adecuado para abarcarlo con la suficiente profundidad sino que al tratarse de un tópico de ciencia de frontera su explicación requiere la referencia a numerosas bases teóricas previas para exponerlo con mediana claridad.

Entre los comentarios que surgieron tras la mención del método de síntesis traje a colación un recuerdo de cuando era estudiante de secundaria y nuestro profesor de química orgánica nos explicaba las hibridaciones del carbono, imprescindibles para comprender la química orgánica y la geometría molecular y en una oportunidad el docente comentó que se había detectado un compuesto de fórmula C_2 llamado dicarburo que debía tener algún tipo de hibridización que excediera por mucho las que nos estaba explicando para comprender los enlaces en química orgánica, y culminó el comentario con la frase: “uno de estos días me voy a acercar a la universidad para preguntarle a uno de esos químicos bien fogueados cómo hibridiza el carbono en el dicarburo”.

En las líneas subsiguientes quisiera permitirme explicar la naturaleza del enlace químico, sus reglas de formación, ¿qué es la hibridización? y las implicaciones que puede tener un enlace séxtuple en la tecnología.

¹ Jyothish Joy, Eluvathingal D. Jemmis. **A Halogen Bond Route to Shorten the Ultrashort Sextuple Bonds in Cr_2 and Mo_2** . *Chemical Communications* **2017**. 53 (58), 8168-8171.



Parte I: El átomo y su estructura

Para comprender por qué hay enlaces séxtuples quisiera permitirme hacer un necesario repaso de algunos conceptos que comienzan a exponerse a los estudiantes de secundaria y que inician con la estructura del átomo.

Sin entrar en los detalles históricos relacionados con la evolución de las teorías atómicas, muy interesantes por demás por cuanto muestran como las teorías físicas y químicas sobre la estructura del átomo se fueron proponiendo, perfeccionando o abandonando para adecuarlas a fin de que sirvieran para explicar las evidencias experimentales que se iban encontrando, debemos partir del hecho de que el átomo contiene un núcleo y electrones que orbitan a su alrededor.

En el núcleo del átomo se pueden encontrar dos tipos de partículas: protones, partículas de carga positiva y neutrones, sin carga como lo refleja su nombre.

Los electrones por su parte se ubican en regiones alrededor del núcleo, poseen carga negativa y mantienen cierta atracción con los núcleos mientras que por principio electrostático se repelen entre sí. En un momento histórico se denominó a la zona en la que se encontraban **REMPEE**, como un acrónimo de **R**egión de **E**spacio **M**olecular de **P**robabilidad **E**lectrónica **E**levada.

Uno de los mayores avances en nuestras teorías de comprensión de la estructura del átomo ha sido haber descubierto experimentalmente que los electrones en la corona del átomo ocupan posiciones específicas y no se agrupan en una única región.

Para explicar este hecho se desarrolló paulatinamente durante la primera mitad del siglo XX una nueva teoría que permitiera dotar a esos hechos de una explicación teórica satisfactoria: la mecánica cuántica.

Correspondió a Erwin Schrödinger postular el modelo matemático que explica la estructura de los electrones alrededor del núcleo atómico mediante una ecuación que hoy lleva su nombre:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

Es la resolución de esta ecuación diferencial la que permite asignar una “forma” a las regiones del espacio alrededor del núcleo donde hay una mayor probabilidad de encontrar electrones y que técnicamente se denominan orbitales, es una descripción matemática precisa basada en ondas, que el sustituyó al concepto de REMPEE.

También con la resolución de la ecuación de Schrödinger nacen los conceptos de números cuánticos, cuatro valores que permiten caracterizar el



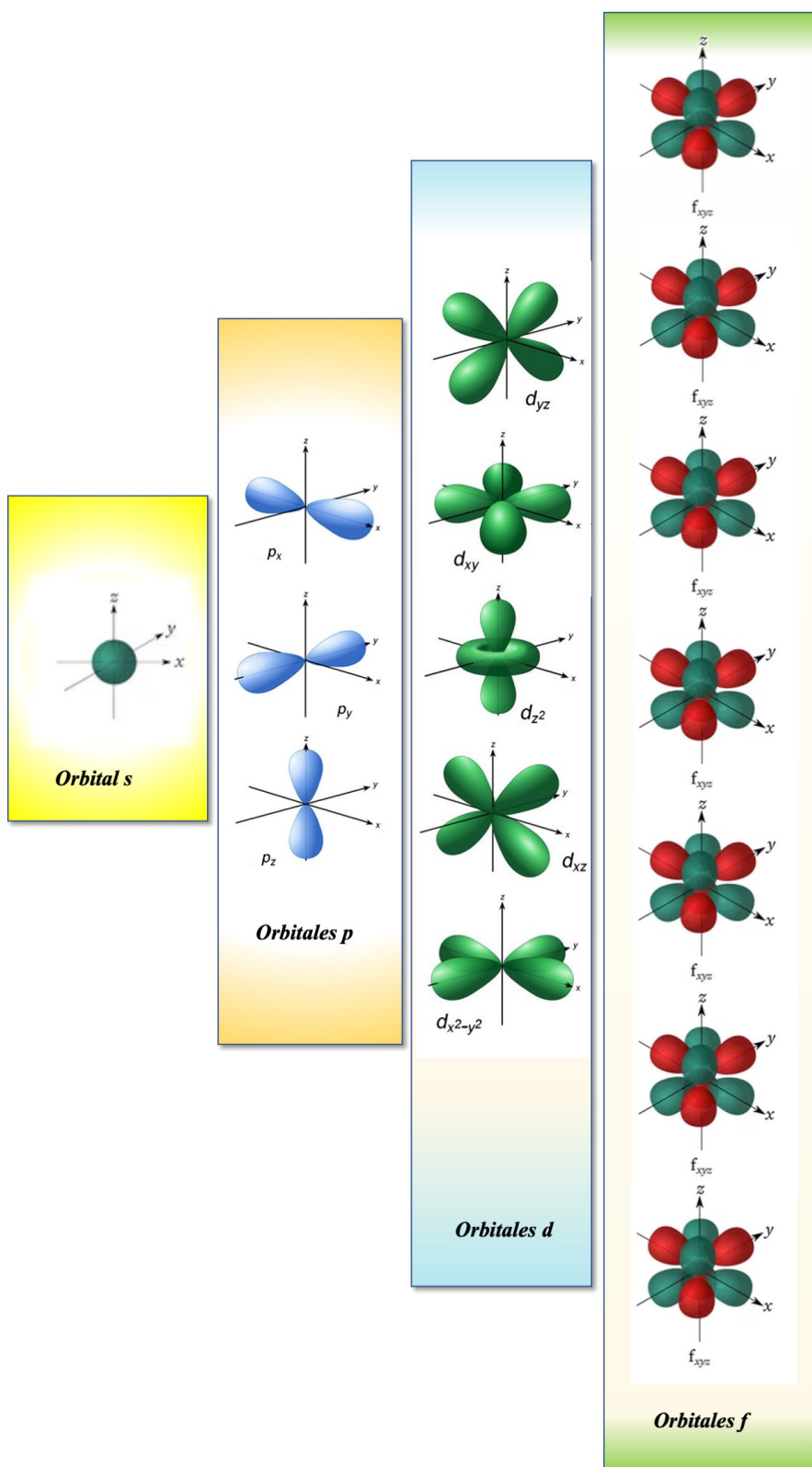
estado energético que caracteriza a un electrón en su ubicación alrededor del núcleo y que a fines didácticos podemos asemejar con las coordenadas de un lugar con las que es posible asignar una “dirección” a cada electrón alrededor del núcleo.

Los cuatro números cuánticos se denominan principal, secundario, magnético y de espín.

Nº cuántico	Notación	Valores		Características
principal	n	1 a 7 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) o K, L, M, N, O, P,Q)		- Establece la energía del nivel principal del orbital. - Se corresponde con los períodos o filas de la tabla periódica. - Permite definir la distancia media a la que se ubican los electrones con respecto al núcleo - Consecuentemente con el punto anterior, permite definir el volumen atómico.
secundario	l	0 hasta n-1 (1, 2, 3, 4, 5, 6) o s, p, d, f, g, h)		- Establece la energía de los subniveles correspondientes a cada nivel principal. - Define la “forma” de la nube del orbital que contiene los electrones. - La “forma” de la nube del orbital contiene l-1 nodos.
magnético	m _l	l=0	No aplica	- Representación de la posible orientación de un subnivel en el campo magnético del átomo. - La cantidad de orientaciones posibles esta sujeta al número cuántico secundario por la relación 2l+1 - Valores para l=4 y mayores no han sido encontrados experimentalmente
		l=1	x; y; z	
		l=2	xy; yz; xz; x ² -y ² ; z ²	
		l=3	z ³ ; xz ² ; yz ² ; xyz; z(x ² -y ²); x(x ² -3y ²); y(y ² -3x ²);	
		l=4	No definidos	
de espín	m _s	+ ½ ó - ½		- Expresa la solución a los casimires de los grupos de Poincaré que da lugar a dos representaciones irreducibles. - Para los electrones tiene valores semienteros lo que los caracteriza como fermiones, es decir, partículas sujetas a la estadística de Fermi-Dirac.

En el caso del número cuántico magnético se tiene que para $l=0$ la forma es esférica y por tanto completamente simétrica y por eso no aplica un valor de m_l que defina diferentes orientaciones en el espacio. Para el subnivel p se pueden encontrar: $p_x; p_y; p_z$; para d: $d_{xy}; d_{yz}; d_{xz}; d_{x^2-y^2}; d_{z^2}$ y para f: $f_{z^3}; f_{xz^2}; f_{yz^2}; f_{xyz}; f_{z(x^2-y^2)}; f_{x(x^2-3y^2)}; y f_{y(y^2-3x^2)}$.

Se han representado gráficamente mediante modelos tridimensionales las formas asociadas a cada uno de estos orbitales que son más complejas de p a f.



Formas asociadas a los orbitales según sus números cuánticos secundario y magnético



La combinación de los tres números cuánticos describe los niveles energéticos que puede ocupar un electrón; así $2p_x$ refleja un orbital del nivel 2 subnivel p orientado en el eje x mientras que un $4d_{z^2}$ significa un orbital del nivel 4 subnivel d orientado en el eje z.

Una consecuencia derivada de la definición de niveles de energía en los orbitales es que los electrones pueden moverse entre diferentes orbitales en procesos que involucran cambios de energía. Para que un electrón ascienda desde un orbital $2p_x$ hasta uno $4s$ requiere que se le entregue energía al átomo, por ejemplo, calentando el material que lo contiene, pero ese electrón no permanecerá en un nivel de energía superior si existen niveles más bajos disponibles y si en efecto los hay, va descender a ellos emitiendo la energía extra entre los niveles. Este es el principio básico de los análisis espectroscópicos: separar, analizar y medir la intensidad de la energía emitida por los átomos o moléculas de sustancias en forma de radiación electromagnética algunas veces visible como luz de diferentes colores y otras entrando en los campos infrarrojo o ultravioleta.

El concepto de niveles de energía en los orbitales es de suma importancia porque los sistemas siempre van a tender a ocupar los niveles más bajos disponibles, del mismo modo que una persona que debe esperar podría hacerlo de pie haciendo equilibrio en una de sus piernas, pero a la primera oportunidad disponible, bajará la pierna para asentarse sobre dos pies y allí podrá permanecer por más tiempo a menos que tenga la oportunidad de esperar sentado donde podrá esperar más tiempo, pero si tiene la oportunidad, se acostará porque cada etapa permite una espera más cómoda.

El Espín

El cuarto número cuántico fue propuesto en 1925 por Kronig, Unlenbeck y Gouldsmit para explicar los resultados del experimento de Otton Stern y Walther Gerlach de 1922 en el que se había detectado una propiedad intrínseca de los átomos. Su descripción inicial y más simple fue asociada de forma coloquial con el giro de una partícula y se explicó inicialmente que describía el sentido de giro del electrón en el recorrido de sus orbitales.

La realidad es que el resultado del experimento muestra la presencia de un momento angular intrínseco en los electrones y que los dos valores que se identificaron se obtienen de cómo solución de la representación irreducible del grupo de rotaciones de grupo ortogonal que se utiliza para describir el estado de los electrones.

Posteriormente se encontró que todas las partículas elementales están caracterizadas por un espín, número cuántico al que se le fueron describiendo propiedades matemáticas que posteriormente encajarían en resultados experimentales:



Cuantización: los valores de espín siempre han de ser múltiplos de $\hbar/2$ donde $\hbar$ es la constante de Planck dividida entre 2π .

Dualidad: para una medición de espín se obtienen valores de probabilidad de proyección en una dirección particular y su contrario, generalmente identificados como valor positivo y valor negativo.

Característica: la magnitud total del espín es única para cada tipo de partícula elemental, para los electrones es $\frac{1}{2}$.

El estudio teórico de las partículas elementales permitió identificar que siguen estadísticas de comportamiento claramente diferenciadas, esto sirvió para postular el teorema de la estadística del espín que señala que las **partículas con espín semientero** siguen una distribución estadística desarrollada en forma independiente por Enrico Fermi y Paul Dirac y conocida como estadística de Fermi-Dirac, a este tipo de partículas se les denomina **fermiones** mientras que las **partículas con espín entero** siguen la estadística de Bose-Einstein desarrollada por Satyendra Nath Bose y Albert Einstein y se conocen como **bosones**.

Fermiones

Sus propiedades siguen la mecánica estadística de Fermi-Dirac para partículas que se rigen por el principio de exclusión de Pauli según el cual sólo dos partículas con espín opuesto pueden ocupar el mismo estado cuántico.

$$n_{i(e,T)} = \frac{g_i}{e^{\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right)} + 1}$$

Bosones

Sus propiedades siguen la mecánica estadística de Bose-Einstein para grandes conjuntos de partículas indistinguibles capaces de coexistir en el mismo estado cuántico en equilibrio térmico.

$$n_{i(e,T)} = \frac{g_i}{e^{\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right)} - 1}$$

Acorde con el principio de mínima energía en química los átomos forman enlaces químicos —compartiendo o transfiriendo electrones— solo si el estado final unido es **más estable** (esto es tiene menor energía potencial) que el estado elemental inicial.

Al formar un enlace químico los átomos

- 1)- **Buscan estabilidad** alcanzando una configuración electrónica más estable.
- 2)- **Ahorran de energía**, normalmente se libera energía de enlace resultando en sistemas más estables;
- 3)- **Es un proceso espontáneo** por cuánto si no disminuye la energía del sistema entonces el enlace no se forma espontáneamente.

Los gases nobles constituyen una excepción porque ya tienen sus orbitales externos llenos con ocho electrones.



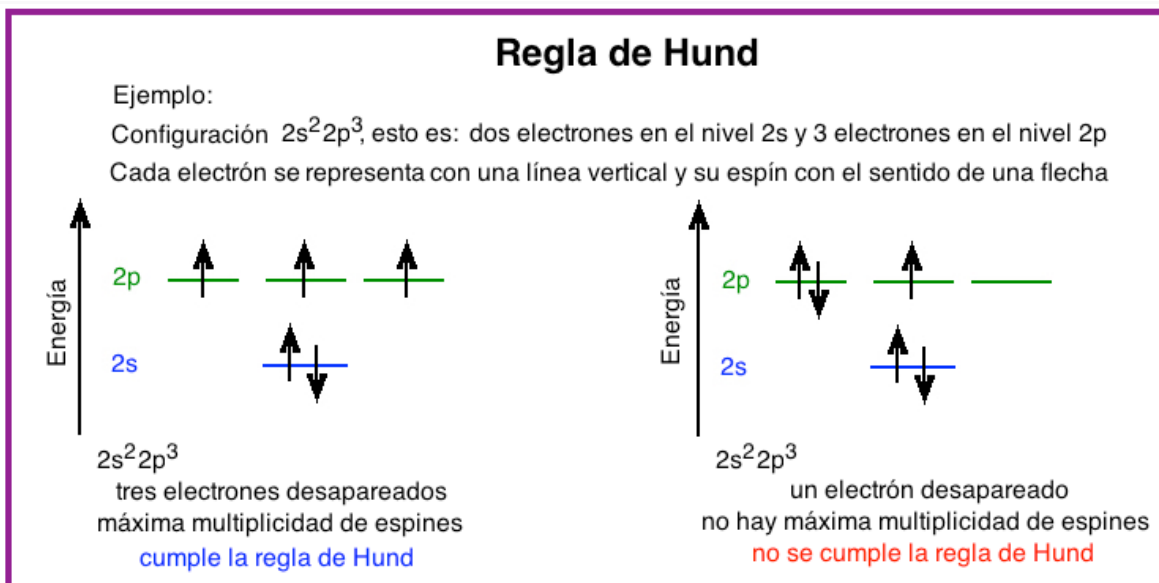
Parte II: Estructura Molecular

De todo lo anteriormente expuesto podemos sacar en claro que los electrones en los orbitales atómicos ocupan niveles de energía creciente a distancias progresivas del núcleo atómico: 1s; 2s; 2p; 3s; 3p; 3d; 4s...

En 1925 Wolfgang Pauli, expuso el principio de que dos fermiones no pueden tener los 4 números cuánticos iguales. Puesto que los electrones son fermiones, ello significa que la distribución de electrones en los distintos orbitales debe cumplir con la regla de que deben tener un máximo de dos con espines opuestos lo que define el máximo cupo de electrones en cada orbital:

Para efectos de descripción de enlaces no es frecuente requerir identificar el número cuántico magnético de un electrón por cuanto todos los subniveles tienen el mismo nivel de energía, lo que técnicamente se denomina como estados degenerados, por ejemplo, un electrón en el orbital $2p_x$ tiene la misma energía que uno en $2p_y$ o en $2p_z$ por lo que basta indicar cuantos electrones hay en el orbital 2p, lo que se denota como $2p^1$; $2p^2$; $2p^3$; $2p^4$; $2p^5$ o $2p^6$ que el máximo que caben en ese orbital.

Aquí es cuando entra en juego la regla de Hund que indica que cuando varios electrones se ubiquen en orbitales degenerados, la mayor estabilidad energética se consigue cuando se presenta la mayor cantidad de espines desapareados.



Tipos de Enlace

En química los enlaces covalentes se clasifican con base en su simetría en sigma, pi, delta y phi.

Esta denominación con letras griegas se asocia al número cuántico



secundario en el que esté involucrado el enlace. El número cuántico secundario se denota con las letras s, p, d, f, g, h provenientes de los nombres de los tipos de líneas espectrales que se iban descubriendo en los átomos y tiene relación con la forma de los orbitales. Así se vería una tabla que resumiera las características del número cuántico secundario:

I	Notación	Nombre de la línea espectral del que deriva	Cantidad máxima de electrones que puede alojar		Tipo de enlace que define	Cantidad de Planos del enlace
0	s	Sharp	2	K=2	σ	0
1	p	Principal	6	L=8	π	1
2	d	Diffuse	10	M=18	δ	2
3	f	Fundamental	14	N=32	ϕ	3
4	g	Alfabético	18*	O=50	-	4
5	h	Alfabético	22*	P=72*	-	5
6	i	Alfabético	26*	Q=98*	-	6

*La cantidad máxima de electrones que puede alojar cada nivel o subcapa para los números g, h e i son teóricas por cuando no se han observado experimentalmente átomos con estos niveles de energía.

De esta tabla es relevante para nuestra explicación el tipo de enlace en el que pueden participar los átomos. Los enlaces sigma son lineales, cilíndricos; los enlaces pi contienen un plano, los enlaces delta tienen 2 planos y los enlaces phi tienen 3 planos.

La tabla periódica, entre otra información, refleja el último orbital lleno de los átomos de un elemento, así es como dependiendo de su posición en la tabla periódica un elemento tiene sus electrones más externos en determinado subnivel electrónico, así, los metales alcalinos y alcalino-térreos los tienen en la capa "s", la química de todos los 36 miembros de los grupos 13 al 18 es la de la capa "p" mientras que la química de los 34 metales de transición responde a la capa "d" y los 15 actínidos y 15 lantánidos tienen sus electrones más externos en la capa "f".

Esto significa que cuando forman parte de estructuras con enlaces químicos esa distribución de electrones será la que predomine. La química del carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos se puede describir con interacciones entre electrones de los niveles "s" y "p".

Es por eso que en los cursos de química orgánica se estudian las interacciones entre los orbitales s y p así como las hibridaciones que se producen entre esos dos tipos de orbitales lo que permite prever la geometría molecular de diferentes compuestos.

Mientras se mantengan esos elementos en las moléculas, en sus enlaces se pueden encontrar hasta 3 enlaces entre dos átomos que forman parte de una especie química. Y aproximadamente hasta allí llega la química de secundaria, por eso son tan conocidos y populares los enlaces sencillos, dobles y triples donde



participan enlaces tipo σ y π .

Es, en una primera parte cuando se comienza a estudiar la química de los elementos de transición donde toman protagonismo los orbitales “d” con su geometría más complicada cuando entran en escena los enlaces delta que permiten ampliar el número de enlaces desde 4 hasta 6 pares de electrones entre dos átomos constituyentes de una molécula o especie química generando enlaces cuádruplos, quintuplos o séxtuplos.

Teoría de Orbitales Moleculares

Una de las teorías más exitosas que se han propuesto para explicar la naturaleza y propiedades del enlace químico es la Teoría de Orbitales Moleculares.

Un enlace químico representa la unión de dos átomos mediante algún tipo de interrelación en la que participan electrones.

Para comprenderla se deben tener en consideración

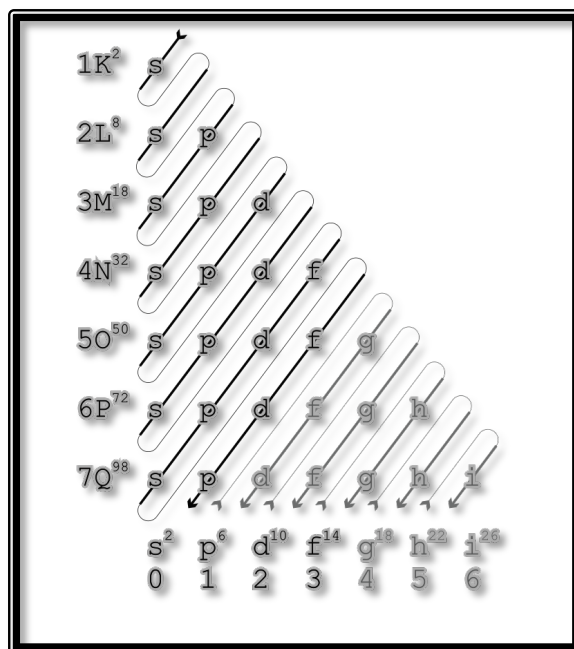
1- El Principio de llenado progresivo Aufbau (en alemán)

2- Principio de exclusión de Pauli

3- Regla de Hund

Los tres conceptos los hemos desarrollado con anterioridad.

El principio de llenado progresivo o Aufbau es parte del contenido de los cursos de química de bachillerato donde se le suele llamar método de la lluvia, regla del serrucho, o regla de Madelung y que señala el orden creciente de llenado de electrones en los diferentes orbitales atómicos según su orden de energía:





Por ejemplo, los electrones de un átomo de oxígeno se organizarían en niveles crecientes de energía que se representaría gráficamente así:

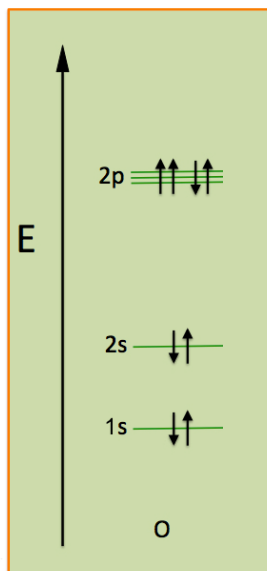


Diagrama de orbitales atómicos de un átomo de oxígeno

Se aprecia en primer término la distribución creciente de los orbitales de acuerdo con su nivel de energía representado por las líneas verdes (*Principio de Aufbau*).

En segundo lugar se ve la distribución en pares con espines opuestos (*principio de exclusión de Pauli*).

En tercer término se puede advertir que en los orbitales 2p hay dos electrones desapareados lo que da 3 electrones con espín igual (*regla de Hund*) si se hubieran colocado dos juegos de pares apareados se tendrían 2 electrones con espín igual y no se habría cumplido la regla.

Cuando ocurre un enlace químico los orbitales pueden formar combinaciones entre sí que dan lugar a híbridos.

Los átomos hibridizan para formar enlaces debido al principio de menor energía que indica que los sistemas se mantendrán en un estado dado a

menos que dispongan de un nuevo sistema o configuración que les permita un uso de energía menor.

Así, los orbitales híbridos siempre van a permitir a los electrones de un átomo disponer de una configuración de menor energía que el estado original, las razones teóricas son por ejemplo que al hibridizar se aumenta el número de electrones desapareados en una configuración lo cual permite cumplir mejor con la regla de Hund.

Ejemplos de hibridizaciones de orbitales

Cantidad y denominación de orbitales			
Originales			Híbridos
s	p	d	
1	1	0	sp
1	2	0	sp ²
1	3	0	sp ³
1	3	1	sp ³ d
1	3	2	sp ³ d ²



En la teoría de orbitales moleculares los dos átomos que toman parte en un enlace se representan a la derecha y a la izquierda de un diagrama de orbitales moleculares con los orbitales de su capa de valencia como la que se vio anteriormente para el caso del oxígeno. En el centro del diagrama y entre los niveles correspondientes a los átomos se colocan los orbitales híbridos. De acuerdo con lo indicado anteriormente siempre se debe generar un nivel energético más bajo que los correspondiente a cualesquiera de los átomos ubicados a la derecha o a la izquierda.

Por cada orbital de menor energía se generará otro simétrico de mayor energía, al primero se le llama enlazante mientras al segundo antienlazante.

La tarea de calcular los valores de energía correspondientes a cada orbital es compleja y utiliza como base teórica el método de combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) y para ello se debe recurrir a programas de computación especializados como PLATO, ORBKIT o CRYSTAL entre otros.

Un diagrama de orbitales moleculares permite apreciar datos de sustancias tales como magnetismo (paramagnetismo o diamagnetismo) así como calcular el orden de enlace, que es en definitiva el parámetro teórico que indica si un enlace es sencillo, doble, triple, cuádruple, quintuple séxtuple o cualquier fracción como por ejemplo 1,1; 1,2 o 1,5.

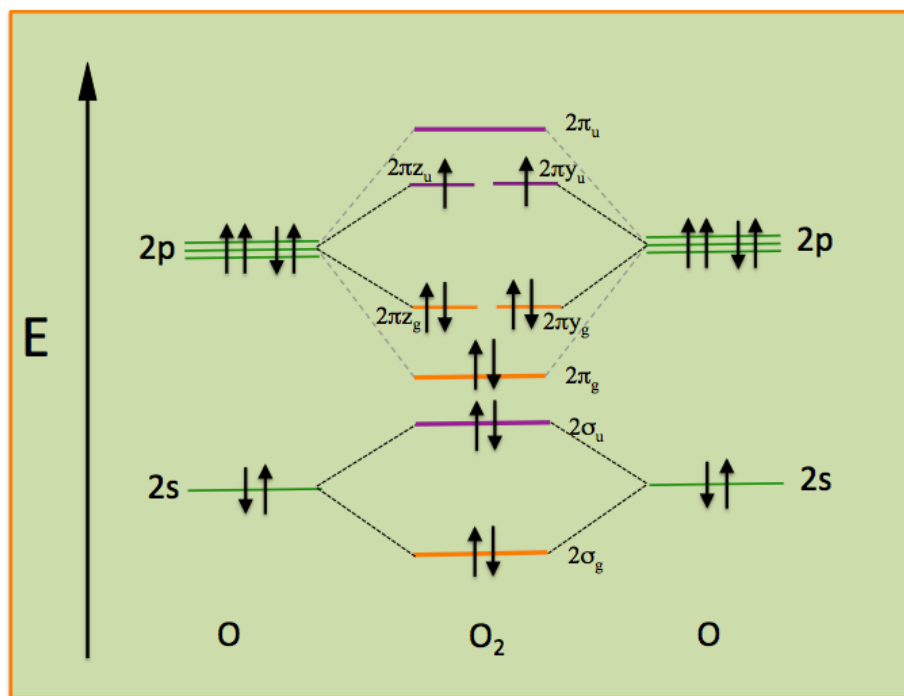


Diagrama de Orbitales Moleculares del oxígeno

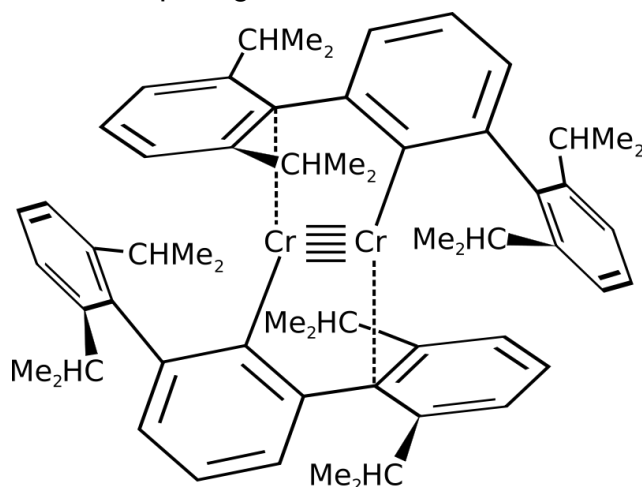


Los ejemplos

Los enlaces de orden superior a 3 se conocen desde hace bastante tiempo, he encontrado referencias de síntesis de compuestos de metales de transición de más de tres enlaces en publicaciones de 1980.

A partir de las posibilidades que abre la estructura teórica de enlaces se comprende que los candidatos más razonables para formar parte de enlaces de orden superior a 3 son los metales de transición por cuando su química está regida por el subnivel d y dentro de ellos, los más proclives son los que presentan un máximo de electrones desapareados en ese orbital: 5 lo que apunta al grupo del cromo².

Con base en todas las consideraciones anteriores no es de extrañar que los enlaces cromo-cromo y molibdeno-molibdeno sean los hayan sido reportados en los trabajos de síntesis como protagonistas de estos enlaces de orden 4, 5 y 6.



Estructura del diterfenilo de cromo
(2,6-[(2,6-diisopropil)fenil]fenil cromo)

Así como este ejemplo de dos átomos de cromo acercados entre si por ligandos voluminosos, en condiciones de laboratorio se han identificado el dimolibdeno³ y compuestos de uranio⁴ con enlaces de orden superior a 3.

Por cierto la especie C₂, conocida como dicarburo existe, se ha detectado en condiciones de energía extrema tales como arcos eléctricos, o estrellas, en esas condiciones de alta energía los electrones pueden ascender a hibridaciones

² Gabriel Merino et al. **The Many Ways To Have a Quintuple Bond**. J. Am. Chem. Soc. 2007, **129**, 15295-15302.

³ Kraus et al. **On the dimers of the VIB group: a new NIR electronic state of Mo₂**. PhysChemComm, 2001, 0, 1-5

⁴ Ruipérez, F. et al. **Molecules with High Bond Orders and Ultrashort Bond Lengths: CrU, MoU, and WU**. Inorg. Chem. 2013, **52**, 2838-2843.



no típicamente alcanzadas. Para una profundización de esta discusión se sugiere leer la discusión al respecto que sostuvieron tres profesores que incluyen nada menos que al Premio Nobel de Química Roald Hoffmann⁵.

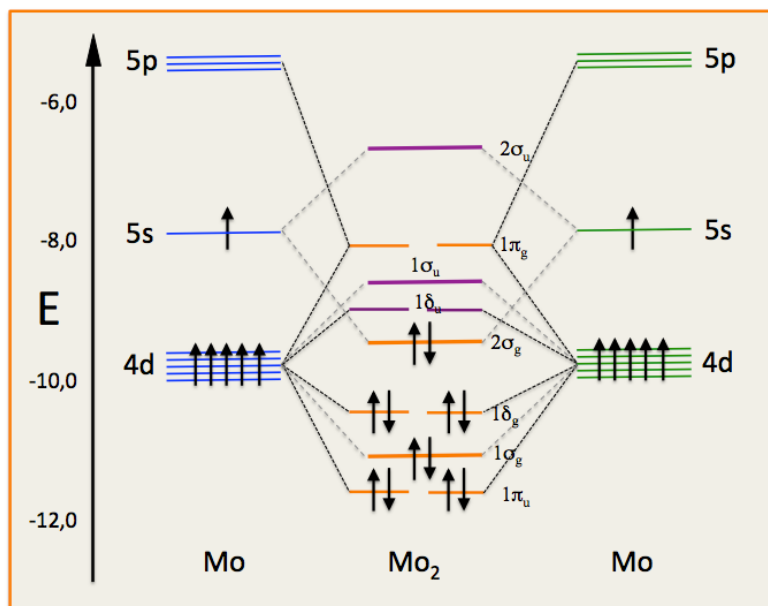


Diagrama de Orbitales Moleculares del dimolibdeno

Hay estudios teóricos como los liderados por el profesor Roos del Departamento de Química Teórica de Lund que apuntan a que no es de esperar la síntesis o hallazgo experimental de enlaces covalentes de órdenes superior a seis⁶.

Si además de las consideraciones esbozadas aquí el lector desea ampliar su visión acerca de las posibilidades y características de los enlaces menos frecuentes de elementos conocidos se sugiere que vean la excelente ponencia del Dr. Gabriel Merino “El Carbono no es como lo pintan” para la American Chemical Society en colaboración con la Sociedad Química de México emitida el 31 de Mayo de 2017, está en español y muy bien sustentada.

⁵ Sason Shaik, Henry S. Rzepa, and Roald Hoffmann. **One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?**. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 3020 – 3033. DOI: 10.1002/anie.201208206.

⁶ Roos, B. et al. **Reaching the Maximum Multiplicity of the Covalent Chemical Bond**. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1469 –1472.