

### **3.11 MOLECOLE POLIATOMICHE E ORBITALI IBRIDI**

In questo paragrafo svilupperemo una semplice discussione qualitativa della struttura elettronica delle molecole poliatomiche, prendendo in esame alcune fra le molecole più semplici e facendo uso del principio del massimo *overlap*.

Ovviamente, per molte delle molecole esistenti (fatta eccezione per le più grosse macromolecole biologiche contenenti molte migliaia di atomi) è possibile uno studio quantitativo molto accurato, basato sul calcolo degli stati elettronici tramite procedure auto-consistenti o metodi LCAO variazionali o altre tecniche teorico-computazionali. Uno studio più approfondito degli stati elettronici delle molecole è al di fuori dello scopo di questo corso e per esso si rinvia ai testi citati in nota <sup>1</sup>.

Se fissiamo l'attenzione su due atomi adiacenti (primi vicini) all'interno di una molecola poliatomica, possiamo definire come direzione di legame la congiungente i rispettivi nuclei. Possiamo quindi chiederci come è distribuita la probabilità di presenza degli elettroni di valenza rispetto a tale direzione. La risposta a tale domanda può essere ottenuta in termini qualitativi considerando come sono orientati, rispetto alla direzione di legame, gli orbitali atomici che contribuiscono alla formazione degli orbitali molecolari. Da questo punto di vista, lo studio delle molecole biatomiche svolto nei paragrafi precedenti porta alla seguente conclusione che possiamo enunciare come **principio di massimo *overlap***:

**1) il legame fra due atomi avviene nella direzione lungo la quale le funzioni d'onda atomiche che contribuiscono alla formazione dell'orbitale molecolare si sovrappongono maggiormente.**

**2) L'intensità del legame dipende dal grado di *overlap* fra le funzioni d'onda atomiche.**

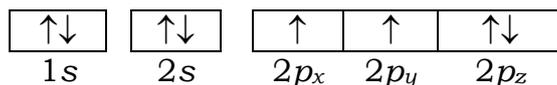
Questo principio è molto utile per interpretare in maniera semplice e qualitativa la struttura spaziale di molecole non troppo grandi.

Consideriamo per esempio la **molecola di acqua, H<sub>2</sub>O**: l'atomo di ossigeno nel suo stato fondamentale ha configurazione elettronica  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ :

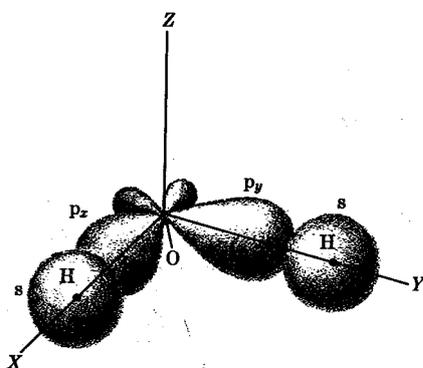
---

#### <sup>1</sup> NOTA BIBLIOGRAFICA:

- 1) J. C. Slater, Teoria Quantistica della Materia, Zanichelli, Bologna, 1985.
- 2) J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol.1, McGraw-Hill, New York, 1963.
- 3) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Un. Press, New York, 1967.
- 4) M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Academic Press, New York, 1978.
- 5) M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, New York, 1964.



Supponiamo che gli elettroni negli orbitali atomici  $(1s)^2$  e  $(2s)^2$  e gli elettroni accoppiati in uno degli stati  $2p$  non partecipino al legame. Scegliamo l'asse  $z$  lungo la direzione dell'orbitale  $p$  occupato due volte. Allora il principio di massimo *overlap* dice che il legame avviene nelle direzioni  $x$  ed  $y$ . Data la differenza di affinità elettronica dell'ossigeno e dell'idrogeno, si verifica un trasferimento parziale dell'elettrone dall'idrogeno all'ossigeno. Di conseguenza, la repulsione coulombiana fra i due protoni poco schermati allarga l'angolo di legame a  $105^\circ$ .

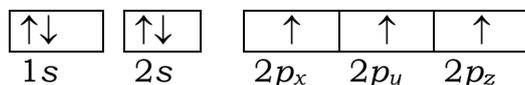


**Figura 15**

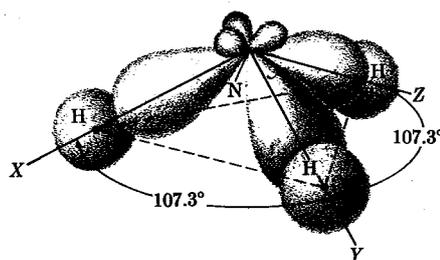
Distribuzione elettronica nella molecola di  $H_2O$ .

Facendo i calcoli si vede che gli elettroni  $1s$  negli atomi di idrogeno sono spinti verso l'ossigeno (intendendo che la probabilità di presenza dell'elettrone presenta un picco più prossimo all'ossigeno che al protone). Pertanto, la molecola di  $H_2O$  possiede un momento di dipolo elettrico permanente.

Consideriamo ora la **molecola dell'ammoniaca  $NH_3$** : l'azoto ha numero atomico  $Z=7$  e configurazione elettronica nello stato fondamentale  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ :



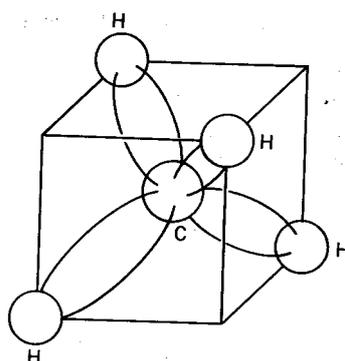
Quando l'atomo di azoto è isolato, ognuno degli orbitali  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  è occupato da un solo elettrone, pertanto al diminuire della distanza fra gli atomi, i tre atomi di idrogeno si dispongono lungo le direzioni  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . La molecola quindi assume la forma a **piramide**, la cui base è un triangolo equilatero ai cui vertici si trovano i tre protoni, mentre l'azoto è posto nel quarto vertice, sulla perpendicolare al triangolo di base passante per il centro. Anche in questo caso esiste un notevole trasferimento di carica elettronica dagli atomi di idrogeno all'azoto. Di conseguenza, la repulsione fra i protoni fa sì che gli

**Figura 16**

Distribuzione di probabilità di presenza elettronica nella molecola di  $\text{NH}_3$ .

angoli al vertice della piramide (occupato dall'azoto) siano di circa  $107^\circ 3'$  anziché di  $90^\circ$ . Pertanto anche questa molecola possiede un momento di dipolo elettrico permanente. Notiamo, che le due posizioni dell'atomo di azoto, al di sopra ed al di sotto, del piano individuato dai tre idrogeni, sono equivalenti per simmetria. In effetti, tenendo conto del moto vibrazionale (che discuteremo nei prossimi paragrafi) si vede che l'atomo di azoto oscilla fra queste due posizioni (e di conseguenza oscilla anche il momento di dipolo elettrico della molecola).

Consideriamo ora i **composti del carbonio**. Essi costituiscono una classe importantissima di molecole: infatti il carbonio combinato con circa 6 o 7 altri elementi dà origine a circa un milione di molecole, note come **molecole organiche**, tipicamente studiati dalla cosiddetta chimica organica. In particolare, i composti binari di C ed H del tipo  $\text{C}_n\text{H}_m$  sono detti **idrocarburi**. Cominciamo con il considerare uno dei composti più semplici, la molecola di **metano,  $\text{CH}_4$** . Sperimentalmente si osserva che la molecola del metano è un tetraedro di cui gli atomi di H occupano i vertici ed il carbonio il centro, con i **quattro legami** fra carbonio-idrogeno completamente **equivalenti** (stessa energia di legame, stessa lunghezza, stessi angoli fra le coppie).

**Figura 17**

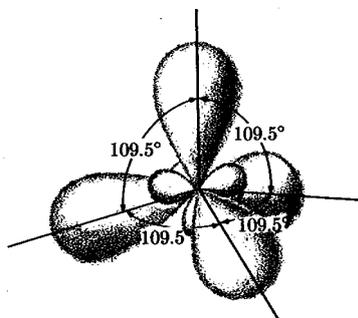
Schematizzazione della struttura di una molecola di metano,  $\text{CH}_4$ .

Se consideriamo la configurazione elettronica nello stato fondamentale dell'atomo di carbonio:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ , non si capisce come possano

instaurarsi quattro legami identici con altrettanti atomi di idrogeno. Tuttavia, esiste uno stato atomico eccitato, con energia di poco superiore, corrispondente alla configurazione  $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$ . Pertanto si può assumere che l'energia spesa per eccitare il carbonio sia recuperata nella formazione del legame con l'idrogeno. Questa configurazione eccitata presenta quattro elettroni di valenza, anche se tre occupano orbitali direzionali mentre l'altro elettrone occupa un orbitale sferico, la qual cosa non spiegherebbe l'esistenza dei quattro legami identici. Possiamo però pensare che, data la vicinanza in energia, i **quattro orbitali atomici 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> del carbonio si mescolino per effetto del campo elettrico generato dagli altri atomi vicini**, dando origine ai seguenti orbitali (sempre atomici) corrispondenti a quattro combinazioni lineari indipendenti degli orbitali s, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> e p<sub>z</sub>:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)\end{aligned}\tag{46}$$

Questi quattro orbitali atomici, detti **orbitali atomici ibridi**, puntano ai vertici di un **tetraedro** di cui il carbonio occupa il centro e formano fra di loro angoli di 109°28' (Fig. 17), come è facile verificare. In tal modo, combinando linearmente i quattro orbitali ibridi del carbonio e gli orbitali 1s degli atomi di idrogeno, si possono ottenere degli orbitali molecolari che forniscono una buona descrizione delle varie caratteristiche della molecola di CH<sub>4</sub> (il fattore 1/2 che compare nelle espressioni (46) garantisce la normalizzazione degli orbitali molecolari). Questo è solo un esempio di ibridizzazione (precisamente detta ibridizzazione **sp<sup>3</sup>**) ma esistono molte altre possibilità: **sp<sup>2</sup>, sp, sd<sup>3</sup>, sd<sup>2</sup>, dp<sup>2</sup>, d<sup>3</sup>**, ecc. determinate dal tipo di orbitali disponibili e dalla simmetria della molecola. Per questo motivo gli orbitali ibridi sono anche detti **orbitali a simmetria adattata**.

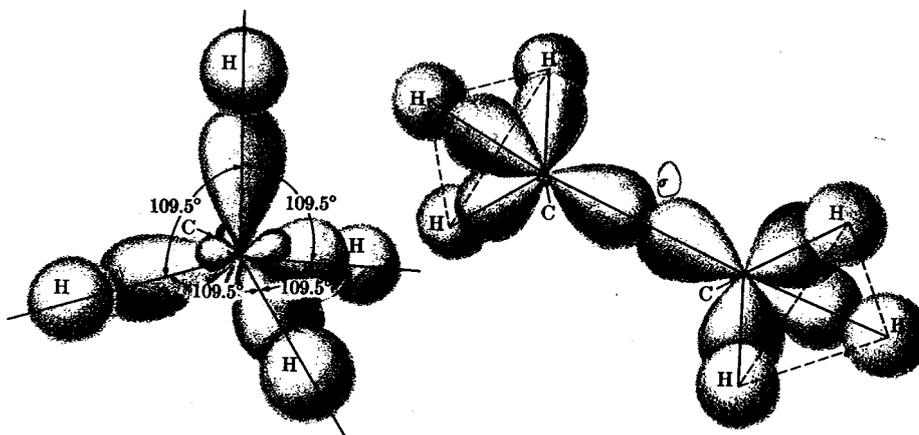


**Figura 18**

Ibridizzazione  $sp^3$  degli orbitali atomici.

Consideriamo ora altri esempi di idrocarburi: la molecola di **etano C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**, che può essere scritta anche come H<sub>3</sub>C - CH<sub>3</sub>. Anche in questo caso è presente

una ibridizzazione di tipo  $sp^3$  degli orbitali atomici. Gli orbitali molecolari si formano da un mescolamento (combinazione lineare) degli orbitali atomici  $sp^3$  del carbonio e di quelli  $1s$  dell'idrogeno e risultano **invarianti per rotazione attorno all'asse di legame C - H**, per questo motivo sono **orbitali di tipo  $\sigma$** . I legami che si instaurano sono detti **legami  $\sigma$** .



**Figura 19**

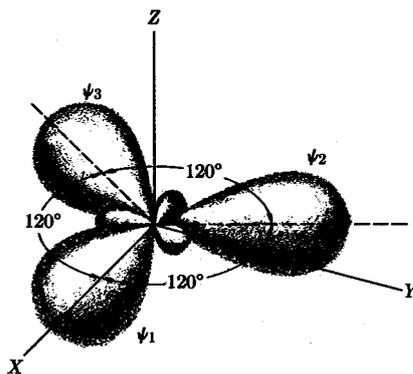
Molecole in cui è presente l'ibridizzazione  $sp^3$ :  
a sinistra metano, a destra etano.

Vediamo ora un esempio di **ibridizzazione  $sp^2$** : in questo caso si combinano gli orbitali atomici  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  per dar luogo ad orbitali, anch'essi atomici,  $sp^2$ :

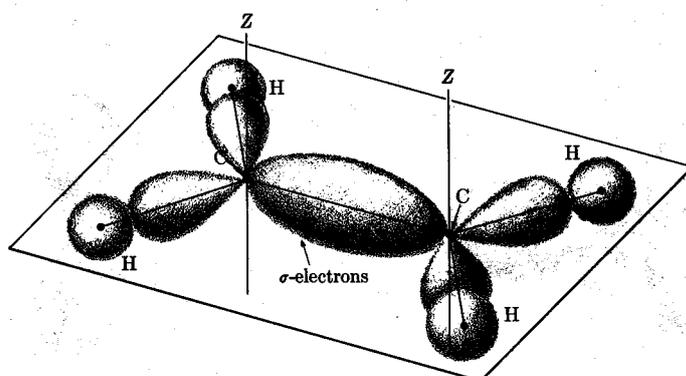
$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right)\end{aligned}\quad (47)$$

disposti nel piano  $xy$  e formanti tra di loro angoli di  $120^\circ$  (come si verifica facilmente). Questo tipo di ibridizzazione interviene nella molecola di **etilene  $C_2H_4$** , che è una molecola planare (gli atomi che la compongono giacciono in un piano). In questa molecola si viene a creare un cosiddetto **legame doppio fra due atomi di carbonio**, corrispondente all'occupazione da parte degli elettroni sia degli orbitali molecolari leganti di **tipo  $\sigma$**  (ottenuti combinando gli orbitali atomici  $sp^2$  dei due atomi di carbonio) che degli orbitali molecolari leganti di **tipo  $\pi$**  (ottenuti combinando linearmente i due orbitali atomici  $p_z$ ).

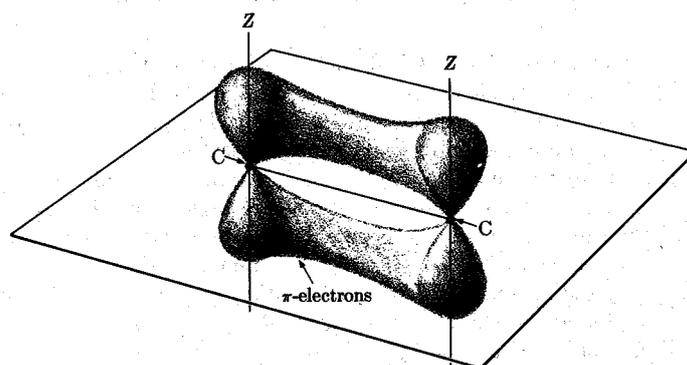
Molecole di questo tipo, costituite da carbonio ed idrogeno, ed in cui sono presenti **legami doppi o tripli** tra gli atomi di carbonio sono dette **idrocarburi insaturi**. Al contrario sono detti **idrocarburi saturi** i composti



**Figura 20**  
Esempio di ibridizzazione  $sp^2$



(a)



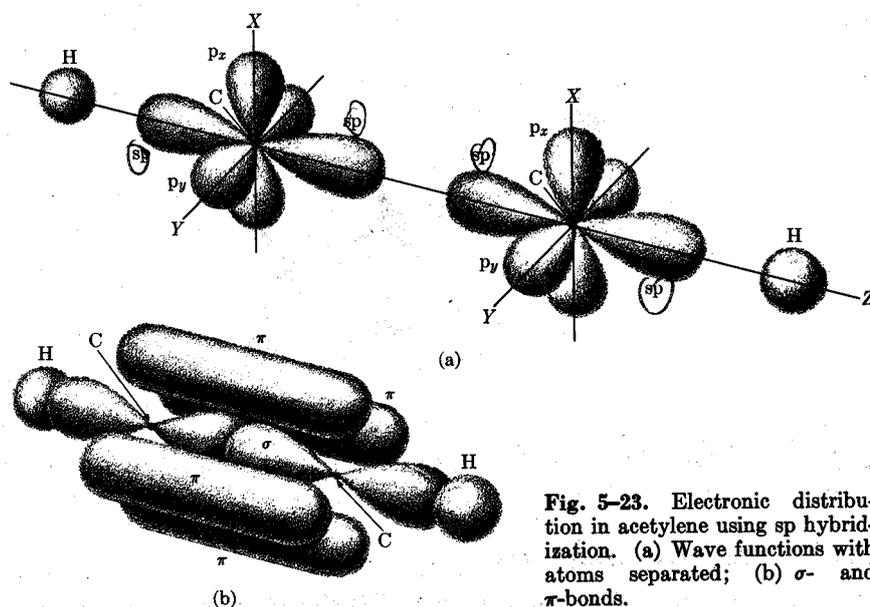
(b)

**Figura 21**  
Distribuzione elettronica nella molecola di etilene in cui è presente l'ibridizzazione  $sp^2$ .  
a) orbitali molecolari  $\sigma$ ; b) orbitali  $\pi$ .

di carbonio ed idrogeno in cui sono presenti **solo legami semplici** (fra orbitali molecolari  $\sigma$ ). La presenza di un legame doppio viene riportata nella seguente maniera nella formula di struttura molecolare  $H_2C=CH_2$ . Notiamo

che la presenza di legame doppio conferisce **rigidità alla molecola** (contrasta la rotazione fuori dal piano molecolare dei legami C-H). Questo fatto deriva dalla **direzionalità degli orbitali  $\pi$** . Inoltre, notiamo che in un legame  $\pi$  c'è una probabilità di presenza dell'elettrone nella regione mediana fra i due atomi minore rispetto a quanto succede in un legame  $\sigma$  (il piano molecolare è sempre un piano nodale per gli orbitali  $\pi$ ) e per questo motivo il **legame  $\pi$  è più debole di un legame  $\sigma$** . Infatti nella molecola di etilene ci vogliono  $6.33\text{eV}$  per rompere il legame  $\sigma$ , contro i  $3.98\text{eV}$  richiesti per la rottura di un legame  $\pi$ .

L'**ibridizzazione  $sp$**  interviene nella molecola dell'**acetilene  $\text{C}_2\text{H}_2$**  oppure  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , una molecola lineare, in cui uno dei due orbitali  $sp$  fornisce il legame con l'atomo d'idrogeno mentre l'altro dà un legame  $\sigma$  fra i due atomi del carbonio. Inoltre sono presenti due legami  $\pi$  formati dagli orbitali  $p_x$  e  $p_y$  dei due atomi di carbonio.



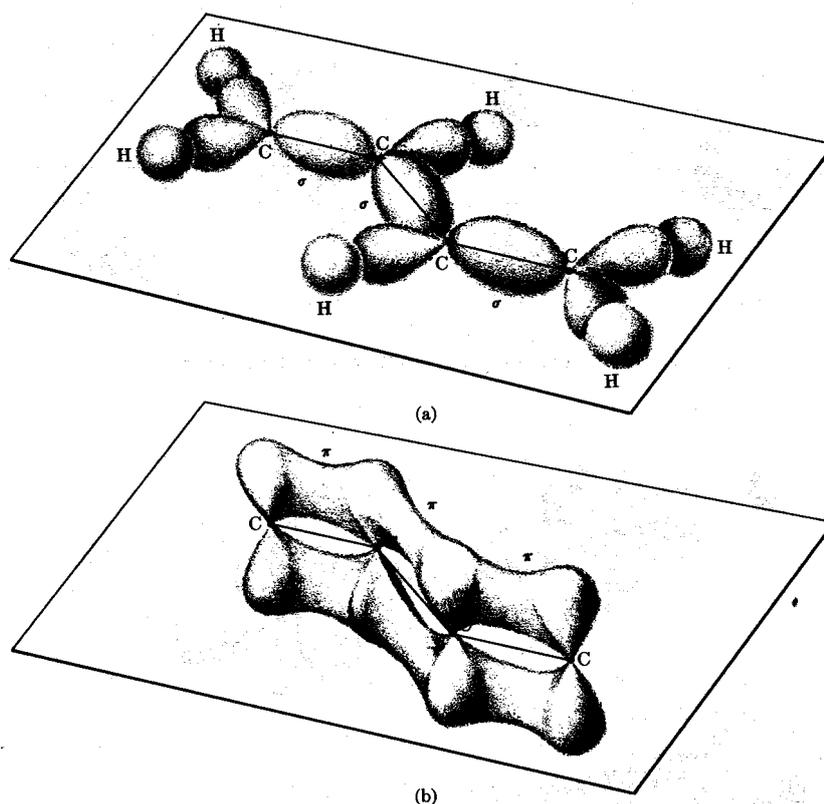
**Figura 22**

Distribuzione di probabilità di presenza elettronica nell'acetilene in cui interviene l'ibridizzazione  $sp$ . a): orbitali atomici; b): orbitali molecolari  $\sigma$  e  $\pi$ .

### 3.12 LEGAMI DOPPI CONIUGATI, L'APPROSSIMAZIONE AD ELETTRONI $\pi$ , METODO DI HÜCKEL

Tra gli idrocarburi insaturi particolarmente interessanti sono quelli in cui **legami doppi  $\text{C}=\text{C}$  si alternano lungo una catena con legami semplici  $\text{C}-\text{C}$** : in questo caso si parla di legami **doppi coniugati** e gli orbitali  $\pi$  sono **delocalizzati**.

Un esempio importante di ibridizzazione  $sp^2$  in cui sono presenti legami doppi coniugati è la molecola di **butadiene**,  $C_4H_6$ , schematizzata in Fig. 23. Ognuno dei quattro atomi di carbonio utilizza gli orbitali  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  (che si mescolano per dare origine ad orbitali ibridi  $sp^2$ ), per stabilire un legame di tipo  $\sigma$  con gli altri atomi di carbonio e con gli atomi idrogeno (Fig. 23 a). I rimanenti quattro orbitali  $p_z$  di ognuno dei quattro atomi di carbonio danno origine ad altrettanti orbitali molecolari  $\pi$  (Fig. 23 b).



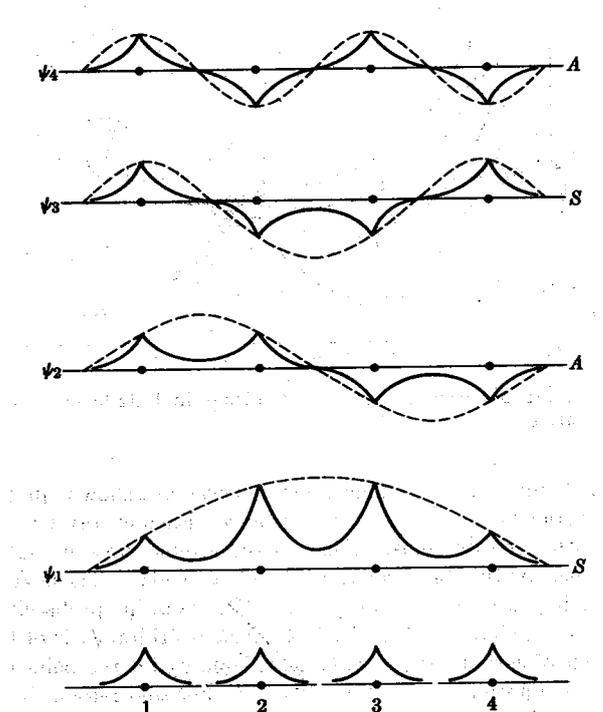
**Figura 23**

Distribuzione di probabilità di presenza elettronica nel butadiene. a): orbitali molecolari  $\sigma$  localizzati; b): orbitali molecolari  $\pi$  delocalizzati.

I legami doppi coniugati possono essere studiati in maniera semplice adottando l'**approssimazione ad elettroni  $\pi$** . Per questa approssimazione e per il **metodo di Hückel** ed il **metodo esteso di Hückel**, che sviluppano tale approssimazione, si rimanda a M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*<sup>1</sup>, pag. 596-605. Tuttavia, al discorso sviluppato in tale testo a pag. 599-600, aggiungere le seguenti considerazioni.

E' interessante analizzare, sia pure in maniera qualitativa, la **distribuzione di probabilità di presenza elettronica** che corrisponde agli orbitali molecolari  $\pi$ . Pertanto in Fig. 24 è riportato l'andamento qualitativo **lungo la catena carboniosa** degli orbitali molecolari,  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ , riportati a pag. 599 del testo citato ed ottenuti con il metodo di Hückel. In tale figura gli

orbitali sono riportati in ordine di energia crescente dal basso verso l'alto. La funzione  $\psi_1$  è simmetrica rispetto al centro della molecola ed è legante per tutte le coppie di atomi di carbonio; invece la  $\psi_2$  è

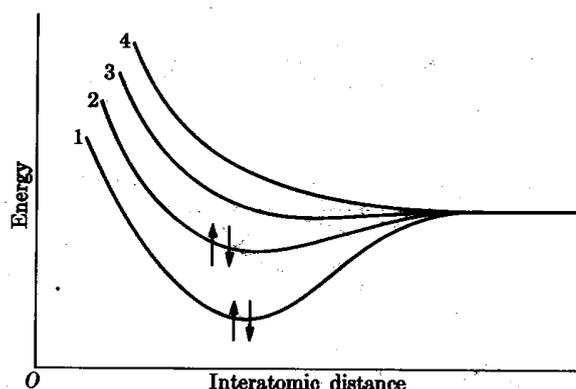


**Figura 24**

Orbitali molecolari  $\pi$  nel butadiene.

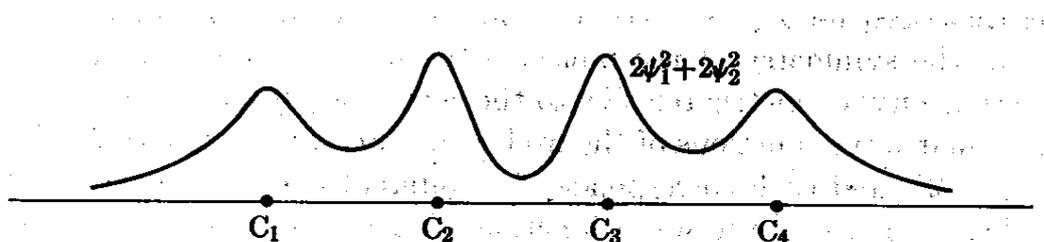
antisimmetrica ed è legante per gli atomi 1 e 2 e per quelli 3 e 4, mentre è antilegante per gli atomi 2 e 3; la  $\psi_3$  è simmetrica ed è antilegante per gli atomi 1 e 2 e per quelli 3 e 4 ed è legante per gli atomi 2 e 3; infine la funzione  $\psi_4$  è antisimmetrica rispetto al centro della molecola ed è antilegante per tutte le coppie. Quindi, l'energia dei quattro orbitali  $p_z$ , degeneri quando gli atomi sono a distanza infinita, si separa nei quattro livelli  $E_1, E_2, E_3, E_4$ , come riportato in Fig. 25 (ricordiamo che nelle molecole biatomiche  $H_2^+$  e  $H_2$  i due livelli energetici molecolari degeneri e coincidenti con i livelli atomici  $1s$  per  $R \rightarrow \infty$ , si separano per  $R$  finito in due livelli distinti). D'altra parte, ognuno dei quattro orbitali molecolari  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  può essere occupato da due elettroni con spin opposto, tuttavia solo quattro elettroni sono disponibili nella molecola per il riempimento di questi orbitali (gli altri elettroni della molecola occupano stati di energia minore rispetto a quella degli orbitali  $\pi$  in discussione). Pertanto, nello stato fondamentale elettronico **solo i primi due stati  $\psi_1$  e  $\psi_2$  sono occupati** (ciascuno da due elettroni) mentre gli altri due stati  $\psi_3$  e  $\psi_4$  sono vuoti. D'altra parte, entrambi gli stati  $\psi_1$  e  $\psi_2$  sono leganti per le coppie di atomi 1-2 e 3-4, mentre solo lo stato  $\psi_1$  è legante per la coppia 2-3, come evidenziato da Fig. 24. Pertanto,

nello stato fondamentale della molecola di butadiene i **legami 1-2 e 3-4 sono più forti del legame 2-3, anche se esiste una probabilità di presenza non nulla dell'elettrone nella regione mediana fra gli atomi 2 e 3, fornita dallo stato  $\psi_1$**  (Fig. 26). Quindi il legame fra la coppia di atomi di carbonio 2-3 non è solo dovuta all'orbitale  $\sigma$  ma presenta un contributo anche da parte dell'orbitale  $\pi$ . In altri termini, le coppie 1-2 e 3-4 presentano un legame "doppio", ma la coppia 2-3 presenta un legame che pur non essendo "doppio" non è nemmeno "semplice".



**Figura 25:**

Energia degli orbitali molecolari  $\pi$  in funzione della distanza C-C nel butadiene.



**Figura 26**

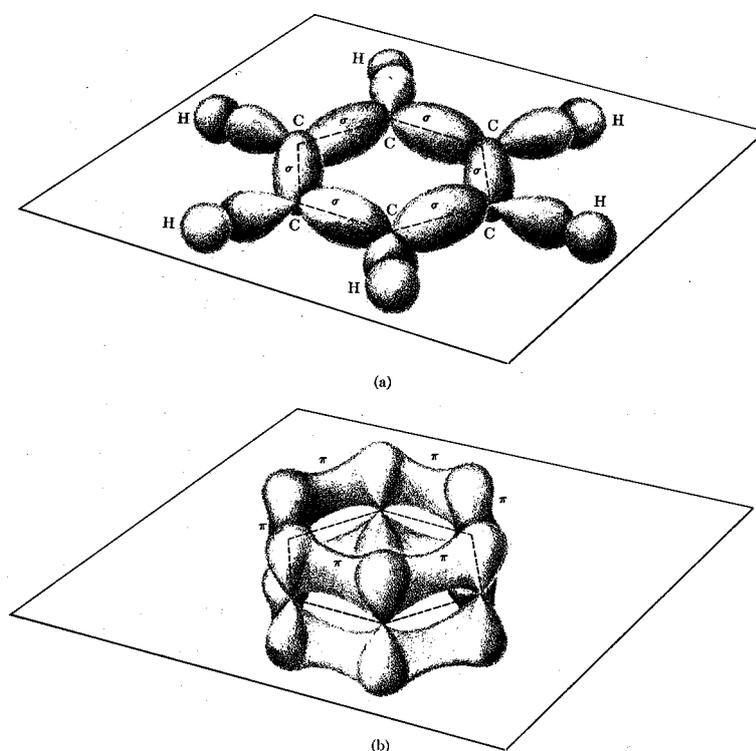
Densità di probabilità di presenza complessiva per i 4 elettroni  $\pi$  nel butadiene.

Per questo motivo, nelle molecole di idrocarburi in cui accade una situazione di questo tipo, diciamo che si instaurano **legami doppi coniugati**. Inoltre, sottolineiamo il fatto che in questo tipo di molecole, gli elettroni negli orbitali  $\pi$  non sono localizzati intorno ad un particolare coppia di atomi ma sono invece **delocalizzati su tutta la catena di atomi di carbonio della molecola**. Osserviamo infine che quanto detto si applica allo **stato elettronico fondamentale** della molecola. Tuttavia notiamo che è possibile

uno **stato elettronico eccitato** in cui uno dei due elettroni nel livello  $E_2$  è promosso al livello  $E_3$ . In questo caso il legame più forte diventa quello fra la coppia 2-3. Pertanto la **transizione** dallo stato elettronico fondamentale a quello eccitato è associata in questa molecola ad un **cambiamento della struttura della molecola (cambiamento conformazionale)**, che passa dalla cosiddetta struttura a **“sedia”** alla struttura a **“catino”**. Questo comportamento ci fornisce quindi un esempio semplice dei cambiamenti conformazionali che sono presenti in molte molecole organiche e che sono spesso alla base di alcune importanti funzioni biologiche esercitate da tali molecole.

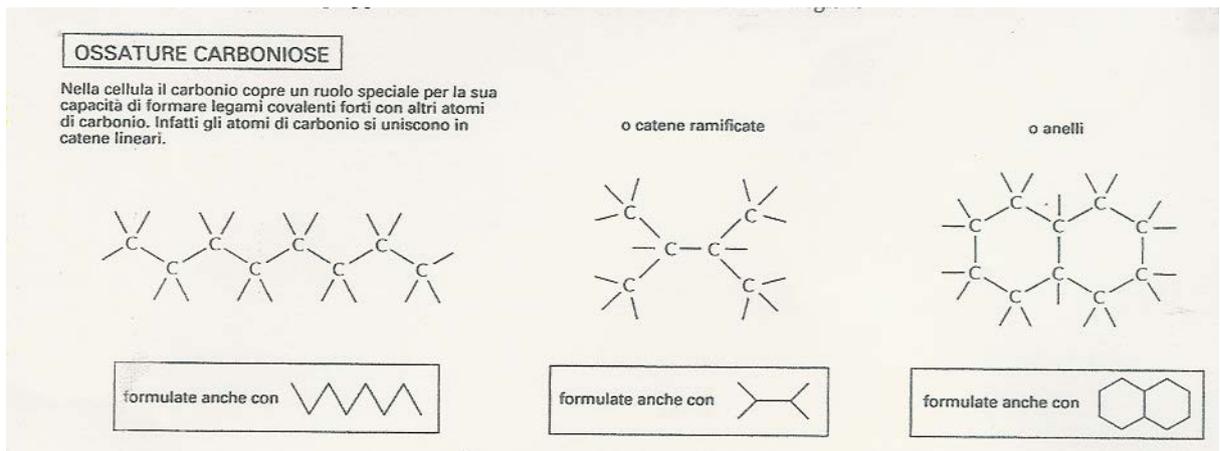
Le molecole organiche che abbiamo discusso finora appartengono alla classe degli **idrocarburi alifatici** come sono detti gli idrocarburi che **esibiscono catene carboniose aperte: lineari o ramificate** (Fig. 28).

Altri esempi di molecole che presentano legami coniugati sono i cosiddetti **idrocarburi aromatici**, come vengono chiamati gli idrocarburi in cui la catena di atomi di carbonio è chiusa in un cosiddetto anello benzenico. Fra questi il più importante è proprio il **benzene,  $C_6H_6$** , in cui il carbonio esibisce una ibridizzazione  $sp^2$  (vedi Weissbluth, pag. 601-603). Infine, ancora altri esempi di legami coniugati si verificano nei **polimeri**, che sono macromolecole formate dal concatenamento di unità strutturali identiche, dette **monomeri** (Fig. 29). L'esempio più semplice è il **poliene** formato da una catena di  $N$  atomi di carbonio.

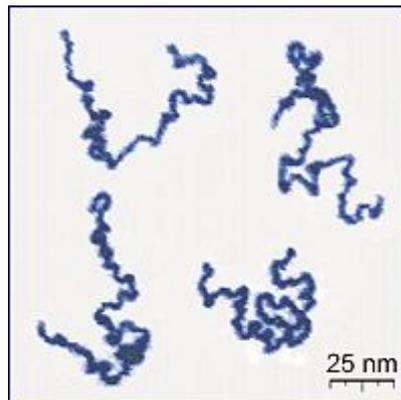


**Figura 27**

Molecolari orbitali del benzene. *a)*: orbitali  $\sigma$  localizzati  
*b)*: orbitali  $\pi$  delocalizzati.



**Figura 28**  
Catene carboniose



**Figura 29**  
Rappresentazione schematica di polimeri.

**Introduzione alla fisica dei polimeri: vedi G. Strobl, The Physics of Polymers, II ed., Springer, Berlin, 1997, cap. 1.**