Metodo Combinazioni lineare di orbitali atomici- orbitali molecolari (CLOA – OM)

Come abbiamo visto, la teoria del legame di valenza combinata con la teoria VSEPR è in grado di dare indicazioni soddisfacenti sulla geometria e sulla natura dei legami, riuscendo a spiegare molte delle proprietà strutturali come, ad esempio, le geometria e la struttura dei legami. In particolare spesso è necessario ricorrere ad ulteriori teorie per potere interpretare fenomeni come le lunghezze di legame uguali in ioni come SO_4^{2-}, spiegate con risonanza, etc.
Consideriamo però il caso dell'ossigeno: Sperimentalmente si osserva che l'ossigeno è una molecola paramagnetica (cfr figura).
(Ricordo che si definisce una sostanza paramagnetica, una sostanza che interagisce con il campo magnetico ed in particolare viene attratta dal campo magnetico, mentre sostanze che non vengono attratte dal campo magnetico si dicono diamagnetiche).

In base al modello di legame VB (valence bond), si otterrebbe invece una situazione in cui gli elettroni sono accoppiati:

$$\underline{\overline{O}}=\underline{\overline{O}}$$

E' evidente quindi che il modello VB è inadeguato al spiegare le proprietà dell'ossigeno.

Figura 1: effetto del campo magnetico sull'ossigeno liquido: Ossigeno viene attratto e solidifica tra i due poli del magnete.

Ricordiamo che gli elettroni possiedono un momento magnetico dello spin e, di fatto, le

sostanze paramagnetiche sono caratterizzate dal fatto di possedere elettroni spaiati mentre quelle con elettroni appaiati sono diamagnetiche. In realtà le sostanze con elettroni appaiati sono leggermente respinte da campo magnetico (diamagnetiche).

Per poter spiegare le proprietà magnetiche dell'ossigeno e, ovviamente, anche di altri sistemi, è necessario ricorrere al modello degli orbitali molecolari.
Tale modello sostanzialmente prevede che formando una molecola la configurazione degli elettroni non può essere descritta da orbitali atomici ma da orbitali molecolari.
Ovviamente, risulta impossibile risolvere in modo esatto l'equazione di Schroedinger per sistemi molecolari, data la loro complessità. Bisogna, anche in questo caso, ricorrere a soluzioni semplificate.
Il modello più semplice prevede che gli orbitali molecolari possono essere ottenuti per combinazione lineare di orbitali atomici.
E' da notare che anche la teoria del legame di valenza prevede che i legami si formino per sovrapposizione di orbitali, ma la differenza sostanziale (che si nota anche dal nome) è che in questo caso si considera che interagiscano solamente gli elettroni di valenza, mentre nel modello del orbitale atomico si considera che anche gli elettroni interni, oltre quelli di valenza, interagiscono e di conseguenza la loro situazione deve essere descritta da un orbitale molecolare.
Quali sono le regole per poter costruire un diagramma degli orbitali in funzione dell'energia per delle molecole semplici. In particolare, noi considereremo solamente il caso delle molecole biatomiche.
Innanzitutto dobbiamo assumere che l'energia degli elettroni deve essere descritta dalle funzioni Ψ che sono in questo caso sono orbitali molecolari. Anche essi sono definiti da numeri quantici cui corrispondono diverse forme e energie degli orbitali.
Ovviamente anche il riempimento degli orbitali molecolari deve rispettare gli stessi principi del riempimento degli orbitali atomici, ovvero il principio di auf-bau, di Pauli e la regola di Hund.
Il significato degli orbitali molecolari è lo stesso di quelli atomici, ovvero Ψ non ha un significato fisico essendo un ‘equazione d’onda associata all’elettrone, mentre Ψ^2 descrive la probabilità di trovare l'elettrone in una determinata regione dello spazio. Le usuali figure che descrivono la regioni dello spazio dove vi ‘è 95% di probabilità di trovare l’elettrone sono ovviamente distribuzioni radiali $4\pi r^2 \times \Psi^2$.

Come si costruiscono gli orbitali molecolari?
Bisogna seguire un certo numero di regole per costruire gli orbitali molecolari, facendo le combinazioni lineari degli orbitali atomici:

1. I valori delle energie degli orbitali che si combinano devono essere simili.
2. Bisogna soddisfare dei requisiti di simmetria per poter combinare gli orbitali in modo da massimizzare la sovrapposizione degli stessi.
3. I(l numero degli stati stazionari che si combinano è uguale al numero delle combinazioni che si ottengono (stati stazionari non si creano né si distruggono).

In figura sono indicate quindi alcune sovrapposizioni che sono permesse dalle regole di simmetria ed altre non permesse, che comportano infatti una sovrapposizione trascurabile.

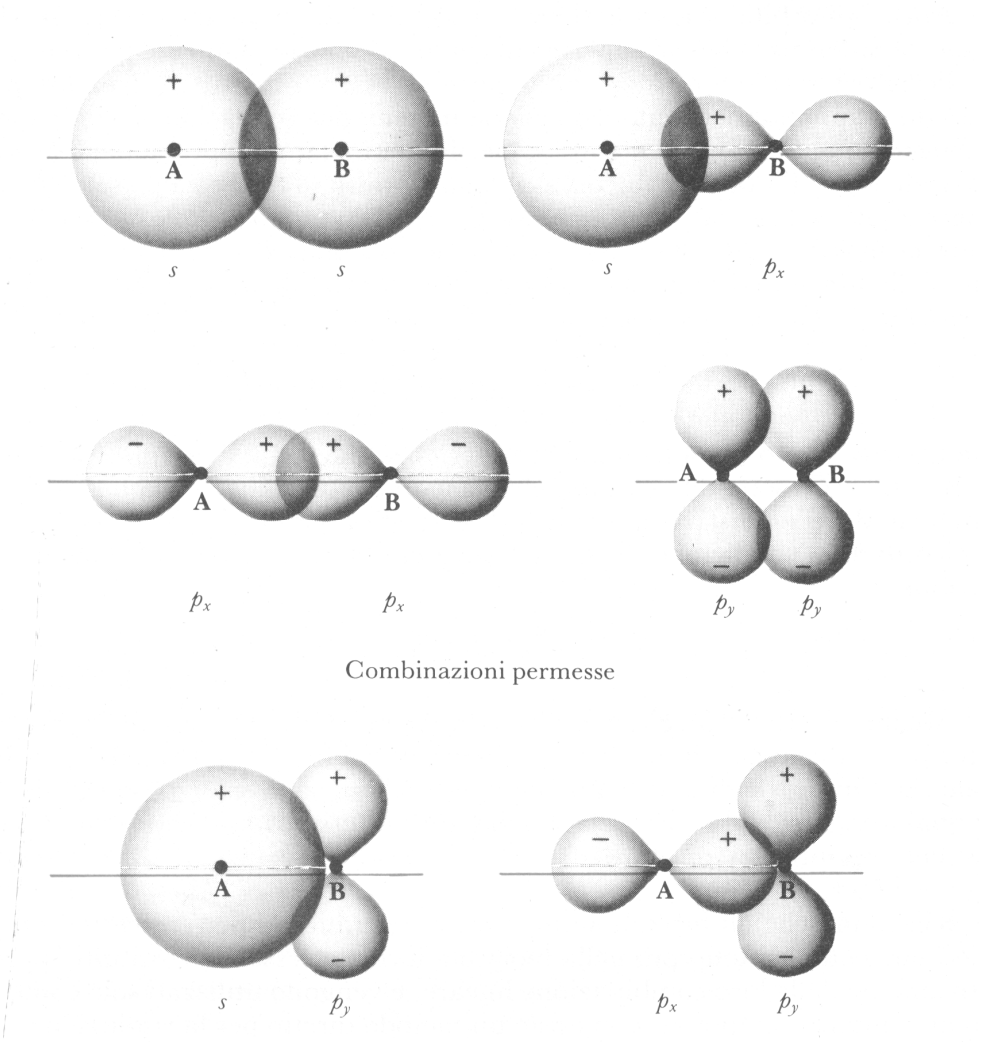


Figura 2. Combinazioni permesse e non permesse degli orbitali di tipo s e p.

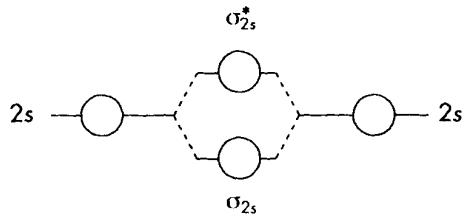
Osserviamo quindi che gli orbitali devono avere la stessa simmetria rispetto all'asse del legame. Inoltre bisogna sempre tenere presente che tanti orbitali atomici utilizziamo per la combinazione lineare e tanti orbitali molecolari dobbiamo ottenere.

Consideriamo il caso della molecola di idrogeno.
Ogni elettrone è descritto da una funzione d'onda del tipo Ψ_{1s}. Le combinazioni possibili che utilizziamo si ottengono, trascurando gli opportuni coefficienti, essenzialmente considerando di **sommare o di sottrarre i vari orbitali atomici**.
Quindi possiamo nel caso di H_2 derivare i due orbitali come segue:

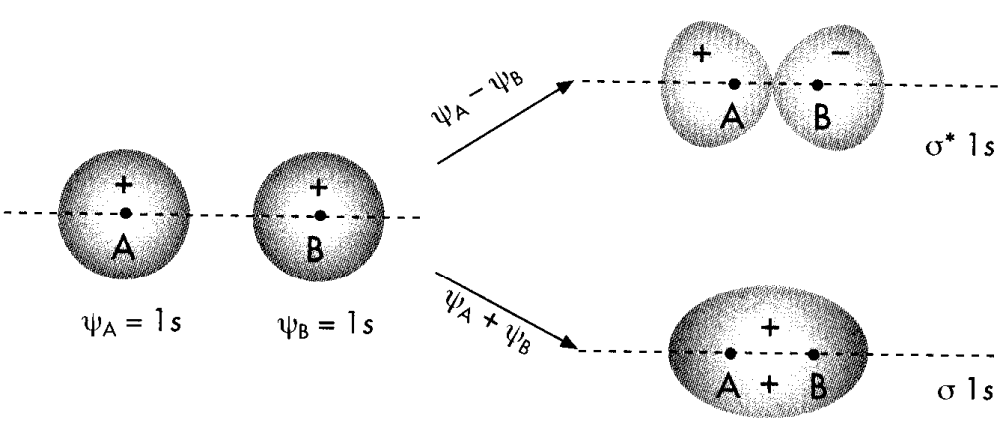
$$\Psi_1 = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

$$\Psi_1 = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B$$

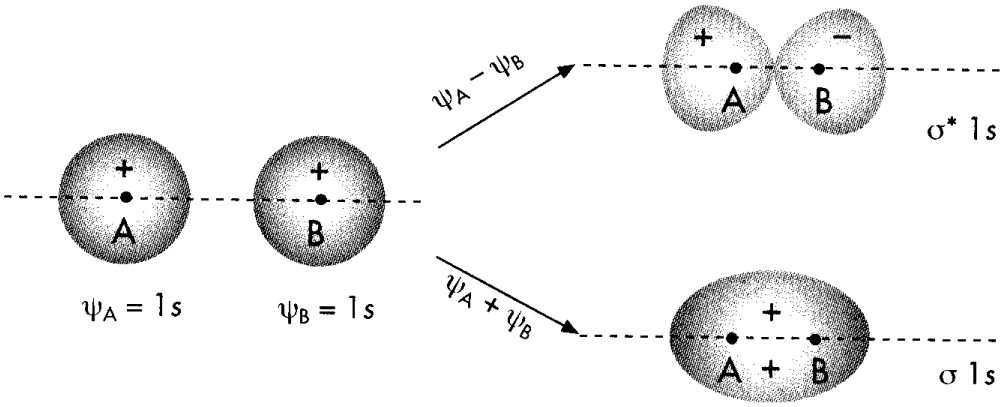
L'energia che si ottiene sommando gli orbitali è inferiore a quella che si ottiene sottraendo gli orbitali.
Questo processo può essere descritto con il seguente diagramma

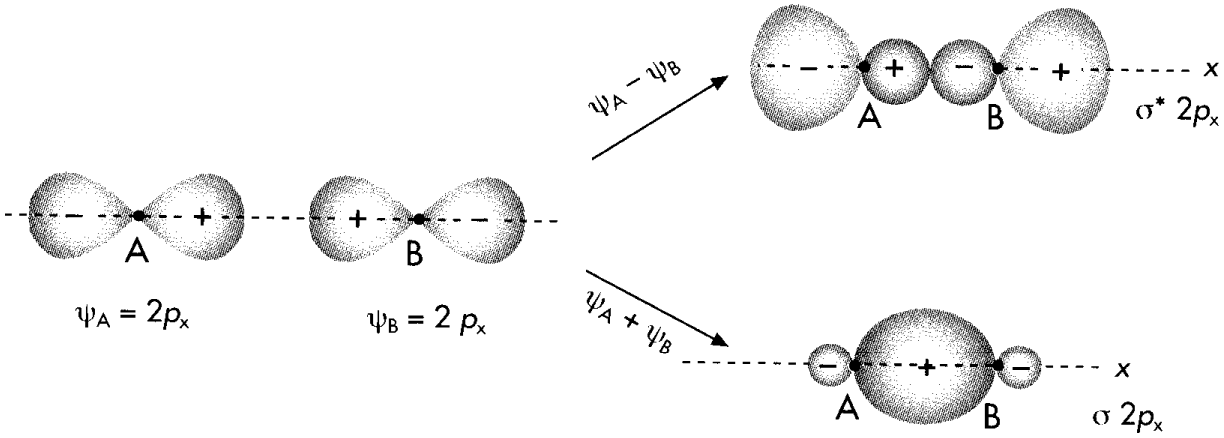


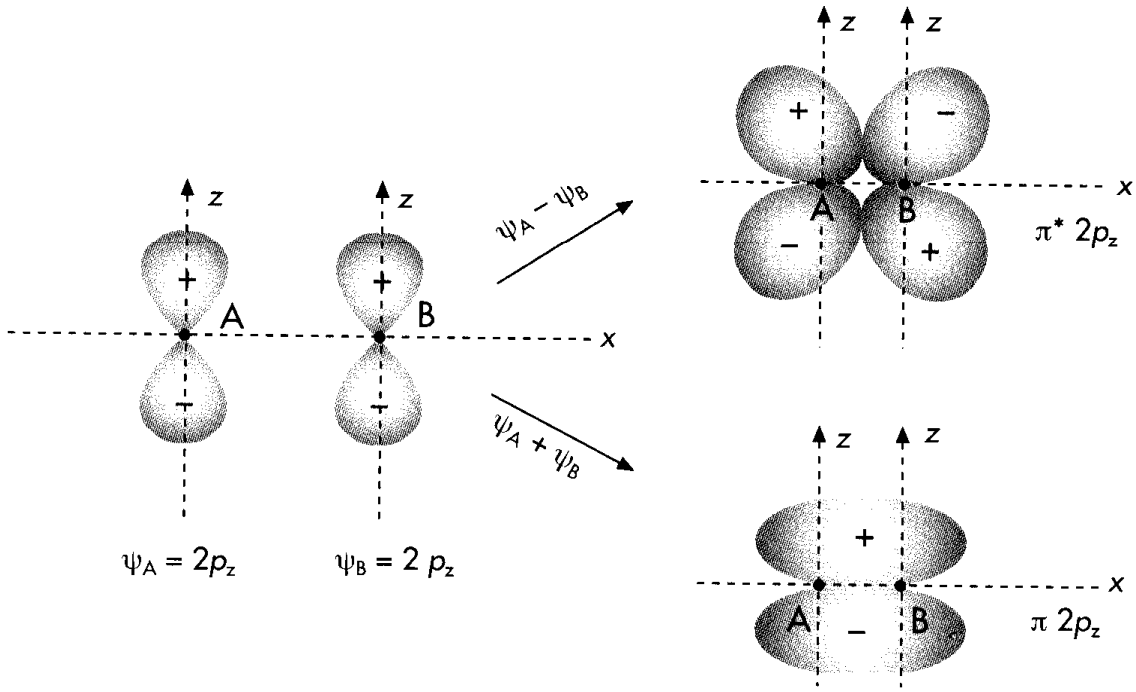
N.B. il baricentro si può considerare, in prima approssimazione, costante.
Tuttavia risulta forse più facile rappresentare graficamente la combinazione lineare ovvero la somma o sottrazione degli orbitali:



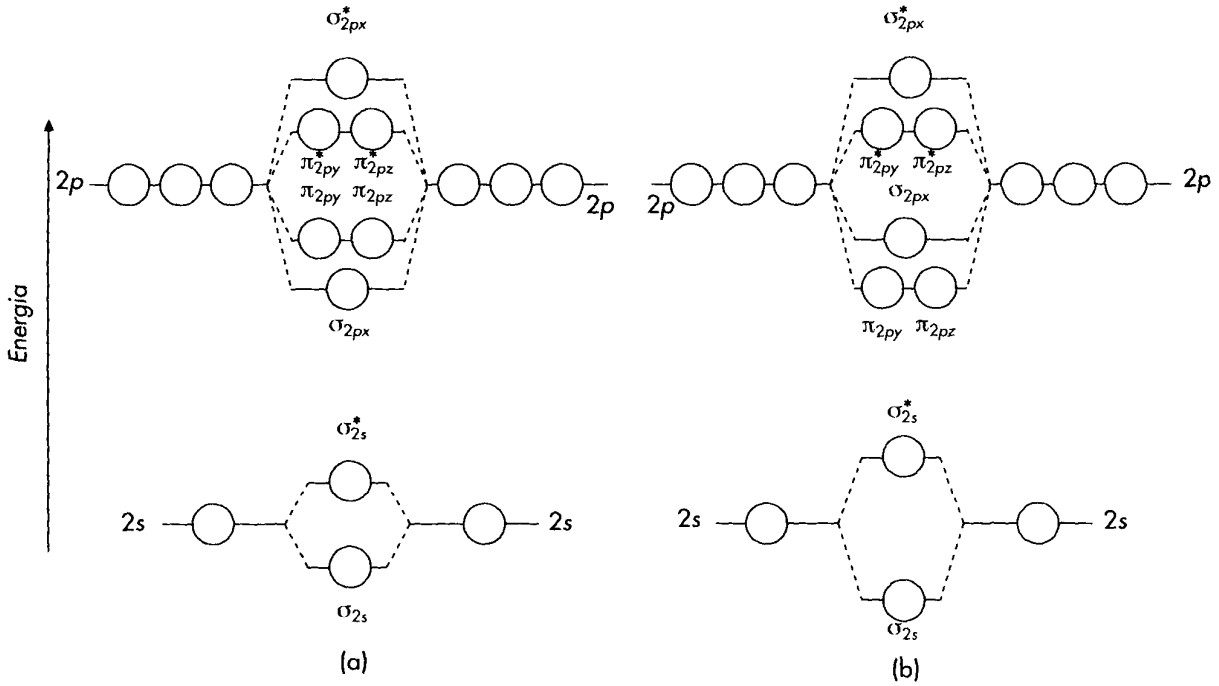
Dalla figura risulta immediatamente chiaro che l'orbitale a minore energia è quello che si ottiene sommando le due funzioni d'onda, infatti esso non presenta piani nodali.
E' da notare inoltre che la distribuzione della carica è localizzata essenzialmente tra i due nuclei contribuendo quindi a formare un legame tra i nuclei. Infatti, l'orbitale che si forma per somma è detto orbitale legante. L'orbitale che si forma per sottrazione, invece presenta un energia maggiore, infatti ha un piano nodale, ed è detto antilegante, infatti vi è un piano nodale tra i due atomi.
L'energia di stabilizzazione che si osserva nel formare la molecola di H_2, ovvero l'energia di legame è da attribuire al fatto che nella molecola popoliamo con gli elettroni due orbitali molecolari che si trovano a energia più bassa rispetto a quelli atomici. L'energia di questo orbitale è più bassa perché possiamo pensare qualitativamente che esso sente l'attrazione di due nuclei.
Seguiamo ora queste regole e vediamo come si possono combinare i vari orbitali anche a energia superiore.


ψA − ψB
ψA + ψB
A
B
σ* 1s
σ 1s
ψA = 1s
ψB = 1s


ψA − ψB
ψA + ψB
A
B
x
σ* 2px
σ 2px
ψA = 2px
ψB = 2 px


z
x
A
B
ψA − ψB
ψA + ψB
π* 2pz
π 2pz
ψA = 2pz
ψB = 2 pz

Si noti che per costruire tale diagramma di energia è necessario considerare le solite condizioni di sovrapposizione degli orbitale che devono soddisfare requisite geometrici e quelli energetici per ottenere combinazioni permesse (leganti) e qulle no permesse (antileganti).
Come vediamo a seconda come combiniamo gli orbitali possiamo ottenere orbitali molecolari leganti o antileganti a simmetria σ oppure π. Antilegante si indica con asterisco.
Nella nomenclatura degli orbitali molecolari si tiene quindi conto del tipo di orbitale che si tratta σ oppure π, e di quali sono stati gli orbitali atomici utilizzati per fare la combinazione lineare.
Proviamo quindi a costruire il diagramma energetico per le molecole biatomiche omonucleari:



- a) Energie degli orbitali molecolari di O_2, F_2, Ne_2. b) Energie degli orbitali molecolari di Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2.

Figura 3. Configurazione elettronica molecolare del livello n=2 per molecole biatomiche generata a partire da orbitali atomici consegnando l'asse x quale asse molecolare.

E' da notare che questo diagramma è valido per molecole biatomiche a partire da ossigeno. Nel caso di azoto o di altre molecole più leggere invece si ha inversione tra gli orbitali σ_{2p_x} e gli orbitali π_{2p_y} e π_{2p_z}. Questo è comprensibile se noi consideriamo il fatto in queste molecole minore è la carica nucleare e di conseguenza i livelli di energia degli orbitali 2s di partenza sono più elevati, di conseguenza anche il livello di σ_{2s} e σ^*_{2s} sono più elevati e quindi tendono ad interagire con gli orbitali σ_{2p_x} innalzandone l'energia.
Fisicamente succede che gli elettroni dei due legami σ si trovano nella stessa zona tra i due nuclei e di conseguenza si respingono. Nelle molecole più pesanti questo non succede perché gli elettroni σ_{2s} sono a energia più bassa ovvero confinati più vicino ai nuclei. Anche per questo spesso la descrizione dell'orbitale molecolare si limita spesso solo ai livelli di valenza. Questo infatti come vedremo è l'approccio che si fa per descrivere i legami in atomi policentrici.

Pertanto, seguendo quanto descritto in Figura 3, la configurazione elettronica molecolare di O_2 risulta $\sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}, \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \sigma_{2p_x}^2, \sigma_{2p_x}^{*2}, \pi_{2p_y}^2, \pi_{2p_z}^2, \pi_{2p_y}^{*1}, \pi_{2p_z}^{*1}$, con due e^- spaiati per cui la molecola è paramagnetica.
Si noti che l'ordine di legame (OL) nel modello di orbitali molecolare viene definito :

ordine di legame = (n° elettroni leganti - n° elettroni antileganti)/2

Di conseguenza l'ordine di legame di O_2 è 2, ovvero la molecola presenta un legame doppio. Si noti inoltre che la lunghezza del legame è funzione dell'ordine del legame.

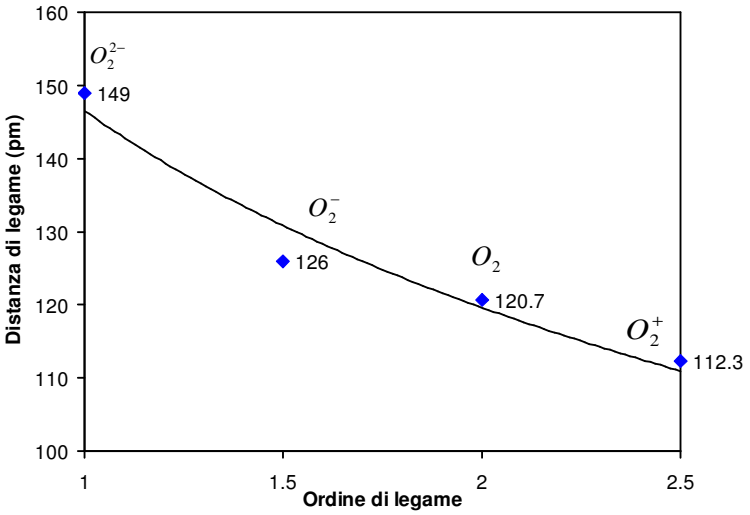


Figura 4. Lunghezza di legame vs. ordine di legame molecola-ioni di di-ossigeno.

Di seguito sono descritte configurazioni molecolari di alcune ,molecole:

N_2 : $\sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}, \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \pi_{2p_y}^2, \pi_{2p_z}^2, \sigma_{2p_x}^2$

F_2 : $\sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}, \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \sigma_{2p_x}^2, \sigma_{2p_x}^{*2}, \pi_{2p_y}^2, \pi_{2p_z}^2, \pi_{2p_y}^{*2}, \pi_{2p_z}^{*2}$

risulta ovvio che nella costruzione del diagramma degli orbitali molecolari per molecole eteronucleari bisogna tenere presente che le energie di partenza non sono simili.

Consideriamo il caso del CO: isoelettronico con N_2. E' da osservare che le specie isoelettroniche hanno la stessa struttura.
Polarità del legame: energia del orbitale legante è più vicina a quella dell'elemento più elettronegativo, ciò significa che l'orbitale ha maggiore carattere del nucleo più elettronegativo di conseguenza gli elettroni si trovano in prevalenza vicino a questo nucleo. Viceversa gli orbitali antileganti si trovano a energia più vicina al nucleo elettropositivo e di conseguenza avranno più carattere di questo nucleo.

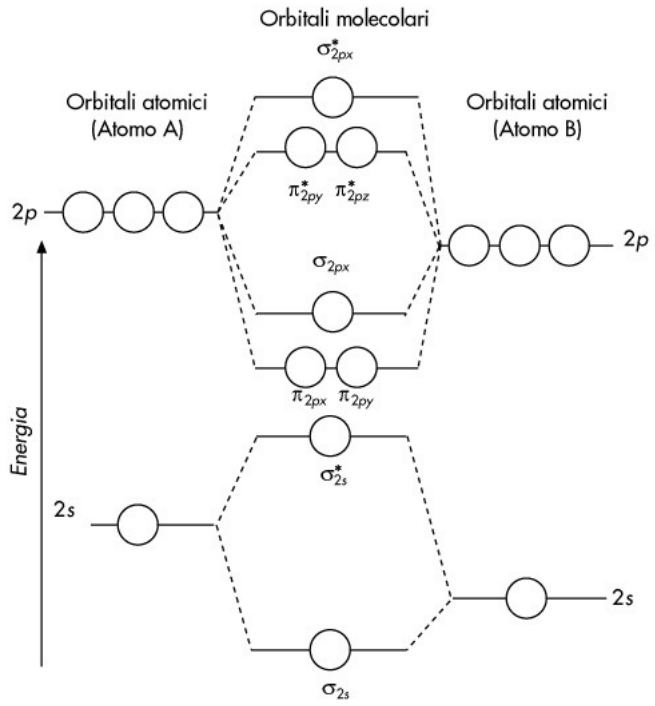


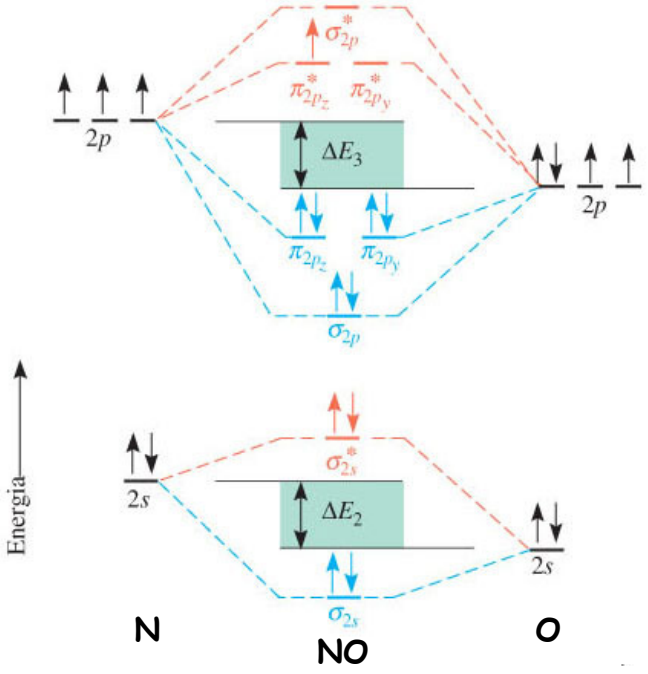
Figura 5.Schema degli orbitali molecolari nel monossido di carbonio dove A e l'atomo di carbonio e B è l'atomo di ossigeno. Si noti che la sequenza degli orbitali è quella degli atomi leggeri (N_2).

Si noti che riempiendo lo schema riportato in Figura 5 con i dieci elettroni localizzati nei livelli 2 di C e O (gli elettroni con n=1 possono essere considerati localizzati su orbitali a carattere sostanzialmente atomico – guscio kk) si ottiene una configurazione

$$CO: \qquad \sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}, \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \pi_{2p_y}^2, \pi_{2p_z}^2, \sigma_{2p_x}^2$$

Nel caso di CO, gli elettroni localizzati nell'orbitale σ_{2p} sono quelli ad energia maggiore e, pertanto, il relativo orbitale viene chiamato HOMO (highest occupied molecular orbital) mente gli orbitali π_{2p_x}, π_{2p_z} sono gli orbitali vuoti a minore energia (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital).
L'identificazione correta della simmetria e forma degli orbitali LUMO e HOMO è fondamentale per comprendere la natura chimica della molecola in quanto LUMO rappresenta il centro dove la molecola può subire un attacco nucleofilo da parte di una base di Lewis, ovvero è il centro di acidità di Lewis, mentre HOMO è il centro di basicità di Lewis della molecola, suscettibile di un attacco elettrofilo.

Esempio NO :



Paramagnetico, 1 elettrone spaiato.

Esempio HF

Consideriamo i dati riportati in Tabella 1. Si osserva che a differenza di quanto osservato per gli ossiacidi, l'aumento della elettronegatività dell'elemento non comporta un aumento dell'acidità dell'idracido.

Tabella 1. Proprietà e forza degli idracidi del 17 gruppo: Effetto del gruppo

Proprietà	HF	HCl	HBr	HI
Peso molecolare	20.01	36.46	80.92	127.91
Punto di ebollizione (°C)	19.9	-85	-67	-35
Punto di fusione (°C)	-83	-114	-87	-51
Elettronegatività alogeno	3.98	3.16	2.96	2.66
Energia di dissociazione del legame (kJ/mol)	565	431	364	297
Distanza H-X (pm)	92	127	141	161
Solubilità in H_2O (g/100g H_2O, 10°C)	∞	78	210	234
Acidità (pK_a, 25°C)	3.2	-7	-9	-10

Diversamente, l'acido più forte tra quelli riportati è l'acido iodidrico che rappresenta la minore differenza di elettronegatività tra l'idrogeno e lo iodio. Tenendo presente la reazione di dissociazione di HX in acqua:

$$HX_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+{}_{(aq)} + X^-{}_{(aq)}$$

Ci si aspetta che le energie di idratazione sia dell'acido che dell'anione dissociato siano

sostanzialmente equivalenti per i vari alogeni e, pertanto, il fattore chiave, responsabile dell'andamento dell'acidità degli idracidi nel gruppo appare essere la forza del legame $H-X$.
Come possiamo interpretare questo fatto, tenendo presente che il legame covalente è generalmente più forte rispetto al legame ionico ?

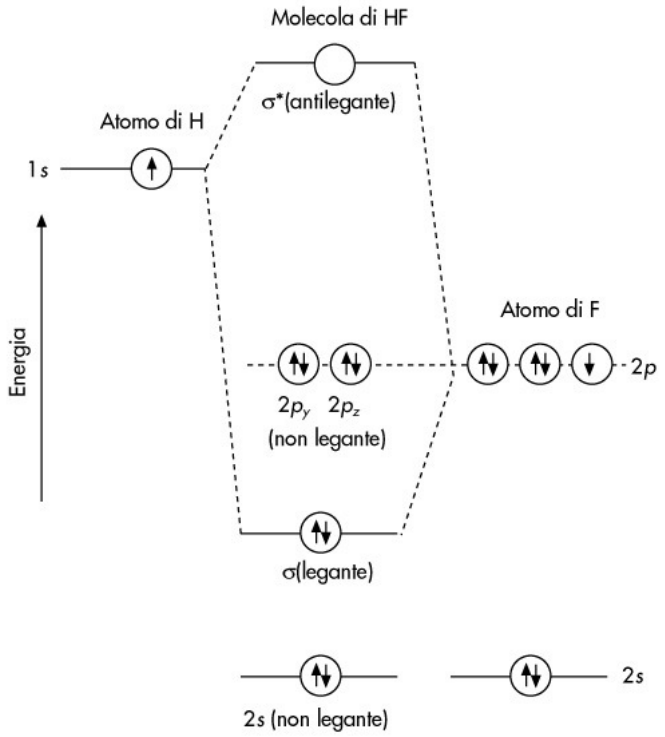


Figura 6. Livelli energetici e distribuzione degli elettroni nella molecola HF.

Figura 6 riporta il diagramma dei livelli energetici atomici di H e F Si noti che a causa dell'effetto della carica nucleare, l'energia di 1s di H è paragonabile a quella di 2p del fluoro, di fato è a energia maggiore!
Tenendo presente le proprietà di simmetria degli orbitali p del fluoro, risulta quindi possibile solamente una combinazione legante/antilegante a simmetria σ, che a causa della vicinanza energetica degli orbitali, conferisce un significativo contributo covalente al legame $H-F$ rendendolo molto forte.
Scendendo nel gruppo, prevale l'effetto schermo della chiusura del guscio e, pertanto, gli orbitali degli altri alogeni si trovano ad un energia più elevato rendendo la sovrapposizione degli orbitali meno efficace e pertanto il legame risulta più debole. Si noti gli orbitali p del fluoro in Figura 6 che non si combinano con quelli dell'idrogeno, mantenendo quindi le caratteristiche dell'orbitale atomico: sono orbitali di non legame

Orbitali molecolari di molecole triatomiche: CO_2.
Consideriamo infine il caso di una molecola triatomica, prendendo come esempio la molecola di anidride carbonica.
La molecola è lineare (cfr. VSEPR). Possiamo quindi costruire le combinazioni lineari considerando l'approssimazione che la sovrapposizione e quindi la formazione di orbitali molecolari riguarda solamente il livello n=2 ed in particolare gli orbitali di tipo 2p degli ossigeni e orbitali 2s e 2p del carbonio. Il principio con cui possiamo considerare le combinazioni degli orbitali atomici è quello di scegliere i segni in modo che non ci siano nodi per gli orbitali di legame di legame mentre risultino nodi internucleari negli orbitali di legame. Questi orbitali hanno energia minore quando la molecola è lineare.
La figura Figura 7 riporta lo schema con cui possono essere costruiti gli orbitali molecolari a partire da quelli atomici, mentre la Figura 8 riporta i relativi livelli energetici.

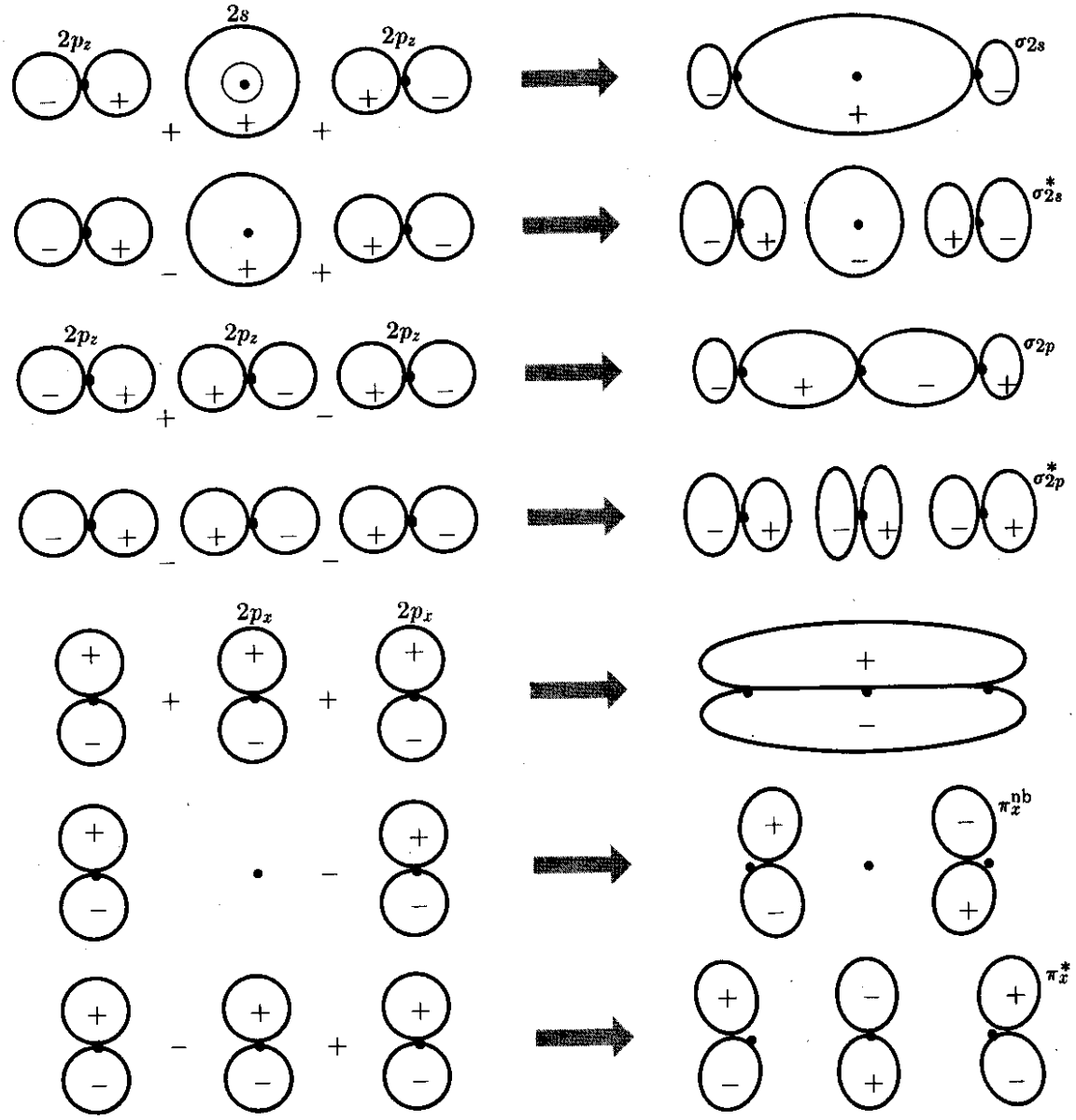


Figura 7 Rappresentazione schematica degli orbitali di legame, non legame e antilegame per la molecola CO_2. E' mostrata l'origine degli orbitali molecolari costruiti per combinazione lineare di orbitali atomici. Si noti che per semplicità non sono riportati i tre orbitali a simmetria π orientati lungo asse y.

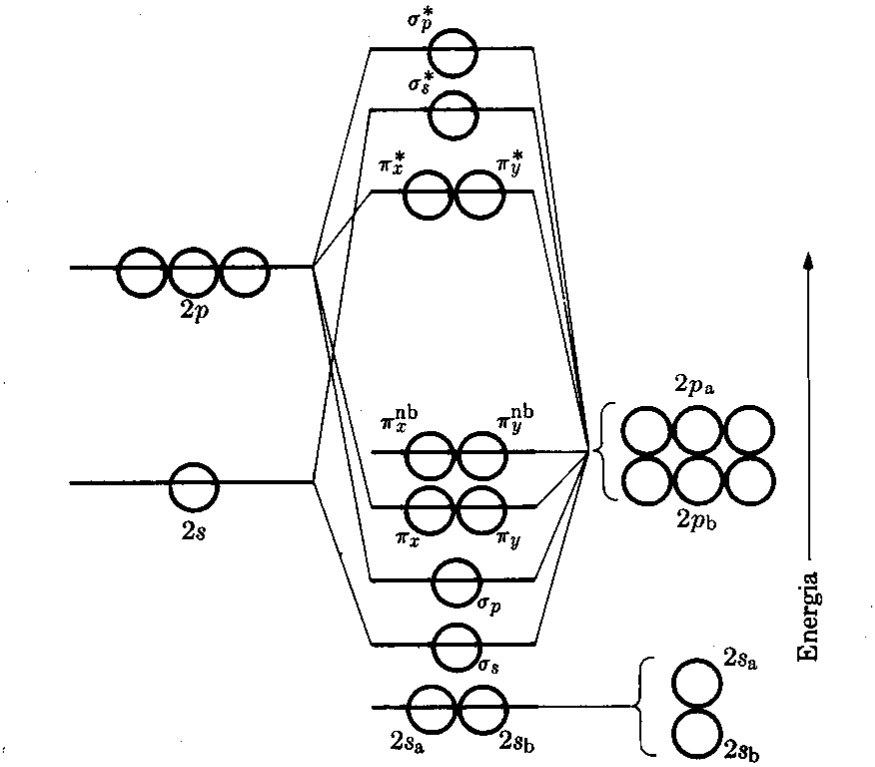
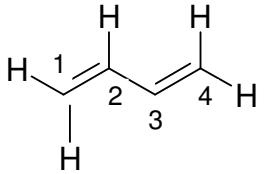


Figura 8. Diagramma energetico degli orbitali molecolari della molecola lineare CO_2. Tale diagramma è valido anche per altre molecole lineari triatomiche.

Si noti che lo schema riportato in Figura 8 può essere utilizzato per altre molecole triatomiche sia quelle isolelettroniche (N_2O, N_3^-. CS_2, OCS) che quelle che hanno meno di 16 elettroni di valenza (NCO, NCN).
Per molecole triatomiche con più di 16 elettroni si osserva che gli elettroni in eccesso andrebbero ad occupare gli orbitali di antilegame π_x^* aumentando l'energia del sistema. Per minimizzare tale effetto si osserva in genere un piegamento della molecola in modo da rendere questi orbitali di tipo non legante.

Metodo di Huckel : schema sima p greco
Consideriamo il butadiene (IUPAC : 1,3-butan.diene) la cui formula di struttura è:



Si noti che al centro della molecola, in posizione 2, vi è presente un legame singolo. Ciò, di fatto, dovrebbe permettere una rotazione libera intorno a tale legame.
Sperimentalmente si riscontra invece che il butadiene è una molecola planare, indicando quindi che non è possibile una rotazione lungo tale asse.
Come possiamo interpretare tale dato sperimentale e descrivere il suo legame? E' chiaro che utilizzare orbitali molecolari è piuttosto complesso. Si ricorre quindi al metodo Huckel-Debye, ovvero allo schema $\sigma - \pi$. Con questo metodo si descrive la struttura dei legami a simmetria σ con VB (valence bond) e si applica il metodo LCAO (combinazione lineare di

orbitali atomici) solo a orbitali a simmetria π, permettendo di avere una descrizione efficace della delocalizzazione di questi legami.
Abbiamo quindi una situazione in cui dobbiamo combinare 4 orbitali a simmetria π. Il procedimento è analogo a quello utilizzato precedentemente ovvero si combinano gli orbitali aumentando progressivamente il numero dei piani nodali.
Lo schema che si ottiene cosi è riportato in Figura 9, da cui si evince che gli elettroni localizzati nel orbitali legante ad energia più bassa,sono delocalizzati lungo tutto la molecola conferendo quindi ordine di legame maggiore di 1 in posizione 2. Si può infatti sitmare l'ordine di legame in posizione 2 come:
$OL = 1(legame\,\sigma) + \frac{1 legame\,\pi}{3\,posizioni} = 1\frac{1}{3}$. Si noti che i due elettroni orbitali localizzati nell'orbitale legante vengono considerati come 1 legame.

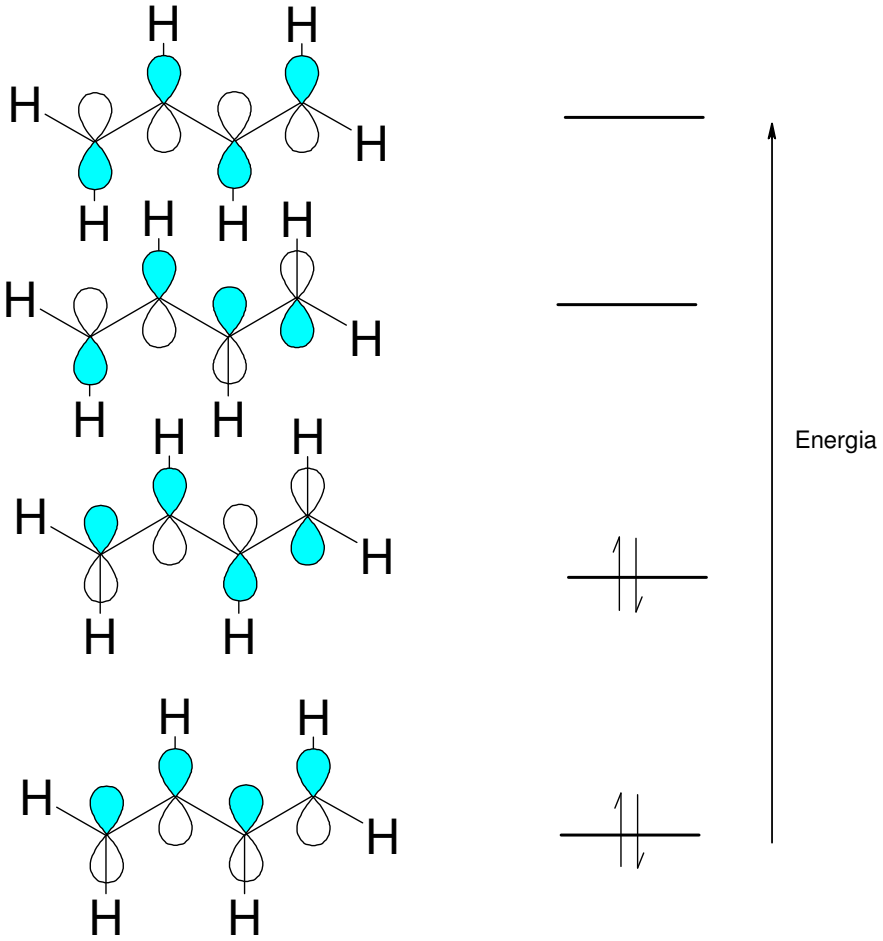
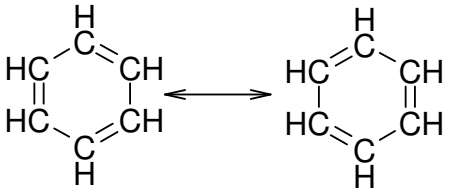


Figura 9. Schema degli orbitali molecolari relativi ai legami π nella molecola di butadiene.

Un latro esempio che può essere convenientemente interpretato con questo modello di legame è la struttura del benzene, dove si osserva una lunghezza di legame C-C di 1.40 Å per tutti i legami e che è stato interpretato con la teoria della risonanza:



.Le figure riportate di seguito illustrano che la delocalizzazione degli elettroni nella molecola di benzene può essere interpretata con facilità considerando gli orbitali molecolari generati per combinazione degli orbitali 2p del carbonio a simmetria π.

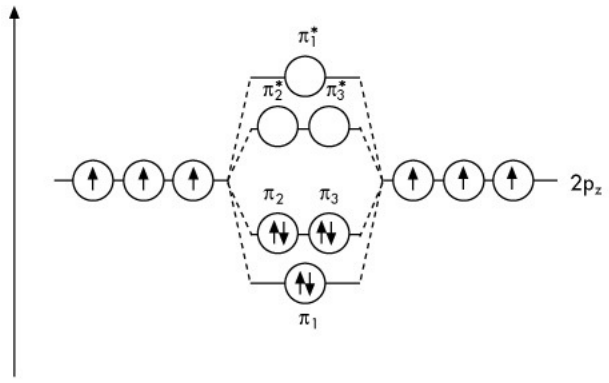


Fig. 5.36 – Livelli energetici degli orbitali molecolari π del benzene.

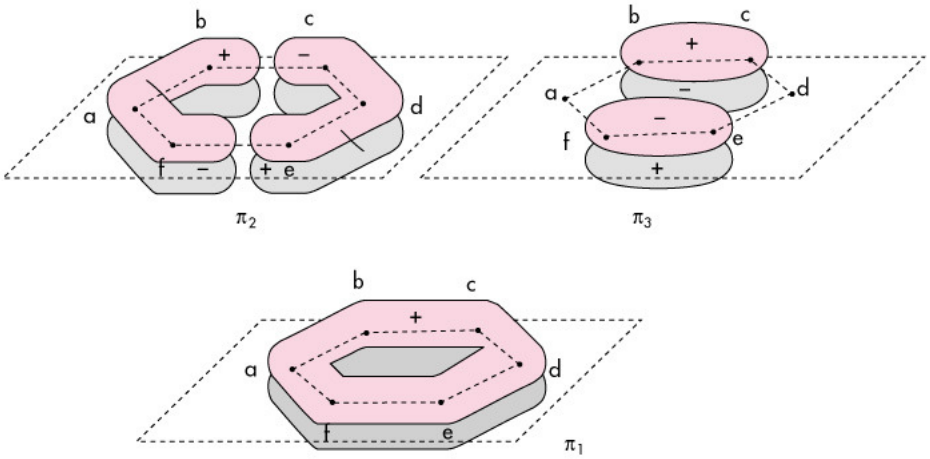


Fig. 5.37 – Orbitali molecolari π di legame del benzene.