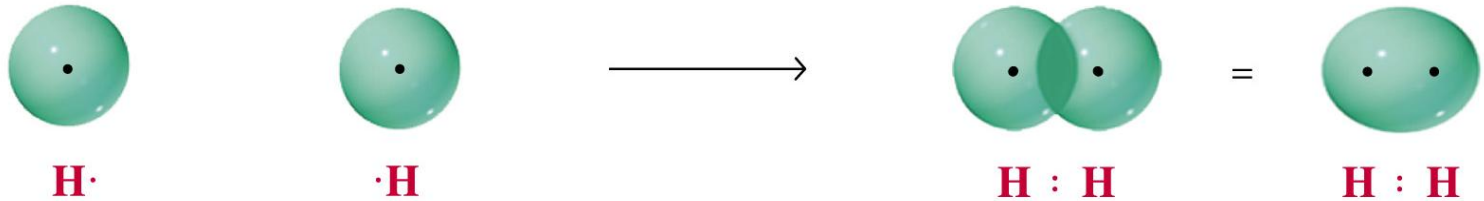


# ORBITALI MOLECOLARI

Secondo la teoria degli orbitali molecolari (OM) , i legami covalenti risultano dalla combinazione di orbitali atomici per formare orbitali molecolari, cioè **orbitali che appartengono all'intera molecola**.

*COME SI FORMA UNA MOLECOLA D'IDROGENO (H<sub>2</sub>)?*



Quando l'orbitale 1s di un atomo di H si avvicina all'orbitale atomico 1s di un secondo H i due orbitali iniziano a sovrapporsi. Man mano che gli atomi si avvicinano la sovrapposizione aumenta finchè gli orbitali non si combinano per formare un orbitale molecolare.

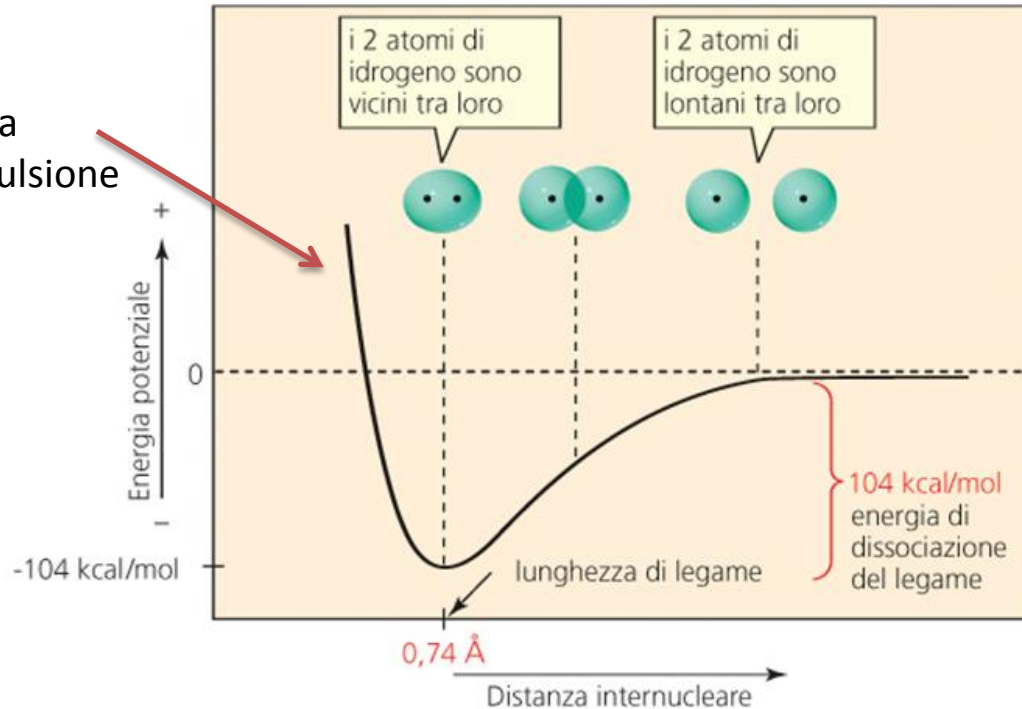
Il legame covalente che si forma dalla sovrapposizione di due orbitali atomici **s** si chiama legame **σ** (sigma).

Un legame sigma ha **simmetria cilindrica** poichè gli elettroni del legame sono disposti simmetricamente intorno ad una linea immaginaria che congiunge i due nuclei.

# ORBITALI MOLECOLARI

Durante la formazione del legame si libera energia quando gli orbitali atomici iniziano a sovrapporsi, poichè l'elettrone di ogni atomo è attratto non solo dal suo nucleo, ma anche dal nucleo dell'altro atomo. Tanto più gli orbitali si sovrappongono, tanto più l'energia del sistema scende, finchè gli atomi non raggiungono la distanza ottimale corrispondente al minimo energetico (0.74 Å lunghezza del legame H-H).

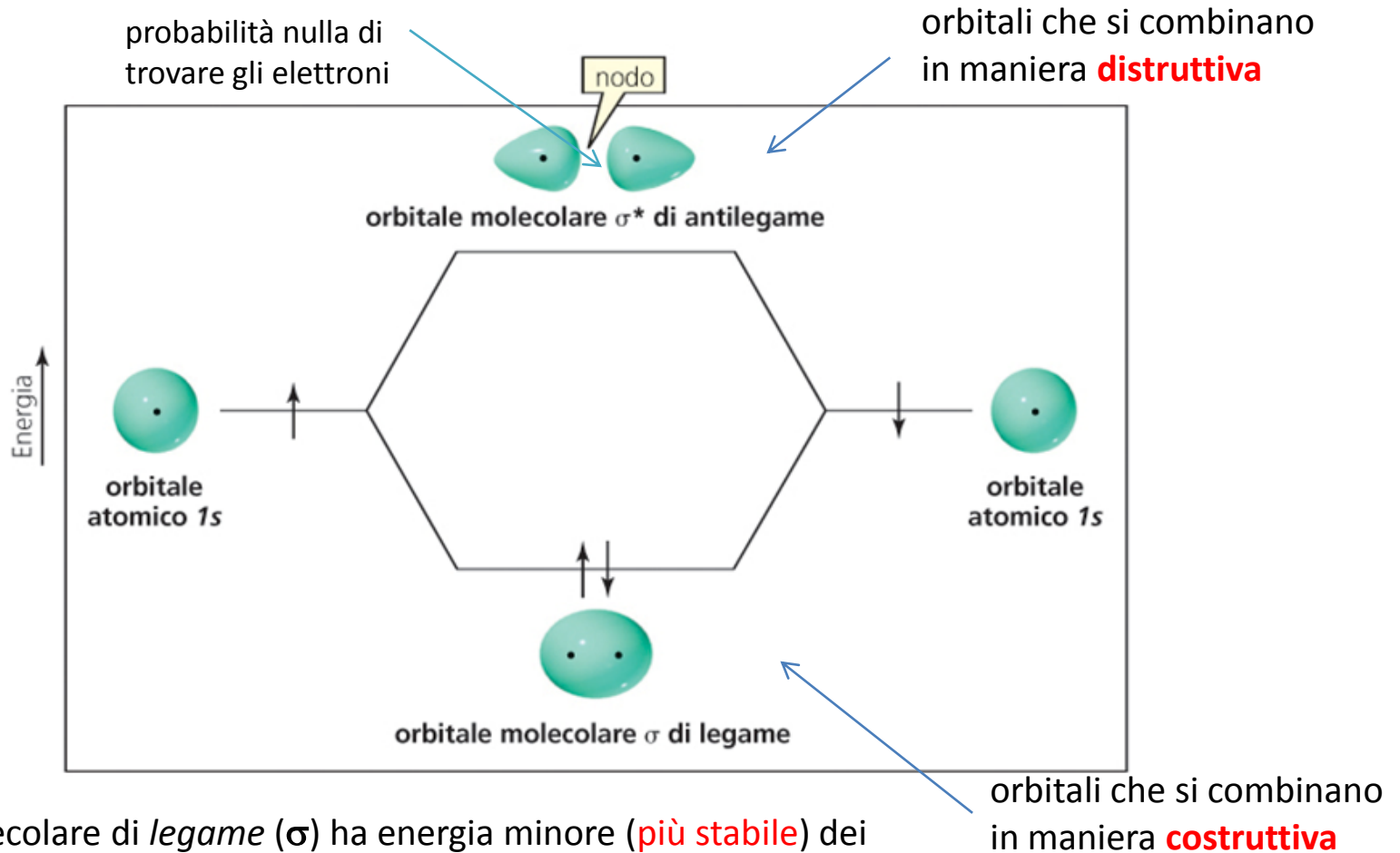
l'energia aumenta a causa della repulsione tra i nuclei.



Quando si forma il legame H-H si liberano 104 kcal/mol. La rottura del legame richiede esattamente la stessa quantità di energia. **La forza di legame** (o energia di dissociazione di legame) è l'energia che si libera quando si forma il legame (o è l'energia necessaria per rompere un legame)

# ORBITALI MOLECOLARI

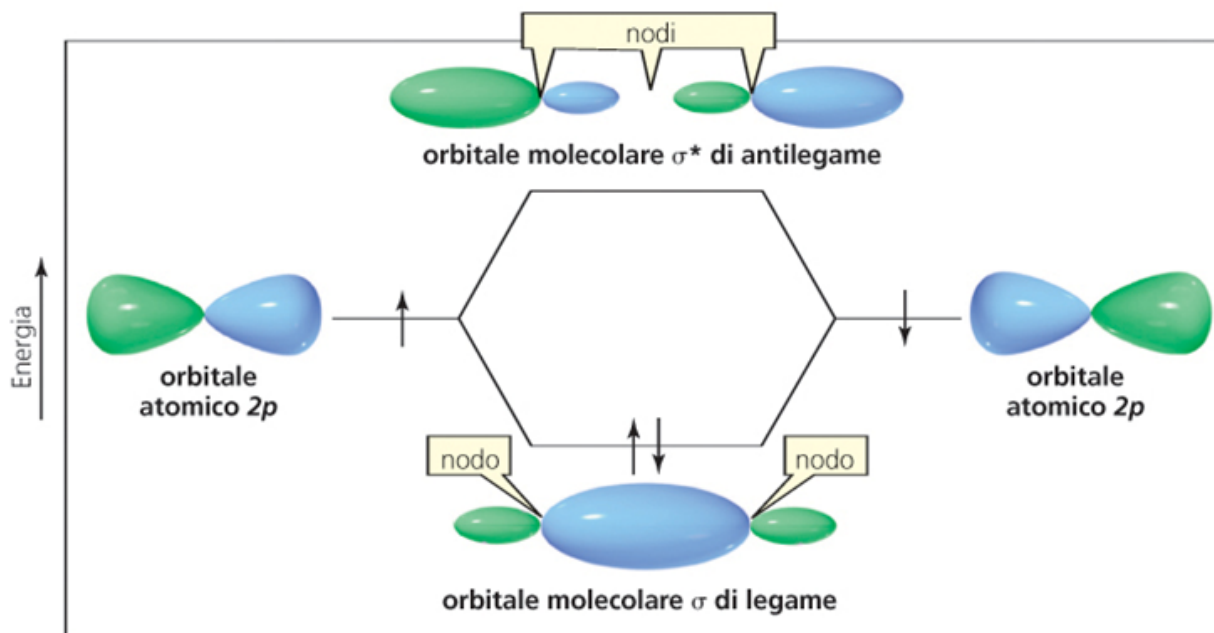
Gli ORBITALI si conservano, cioè il numero di orbitali molecolari che si formano deve essere uguale al numero di orbitali atomici che si combinano.



L'orbitale molecolare di *legame* ( $\sigma$ ) ha energia minore (**più stabile**) dei singoli orbitali atomici. Questo accade perché l'elettrone è tanto più stabile quanto maggiore è il numero di nuclei con i quali interagisce. L'orbitale di *antilegame* ha energia maggiore dei singoli orbitali atomici.

# ORBITALI MOLECOLARI

Due orbitali atomici **p** possono sovrapporsi sia assialmente che lateralmente. Dalla sovrapposizione **assiale** si formano due orbitali molecolari: uno sigma ( $\sigma$ ) di legame e l'altro sigma asteriscato ( $\sigma^*$ ) di antilegame.

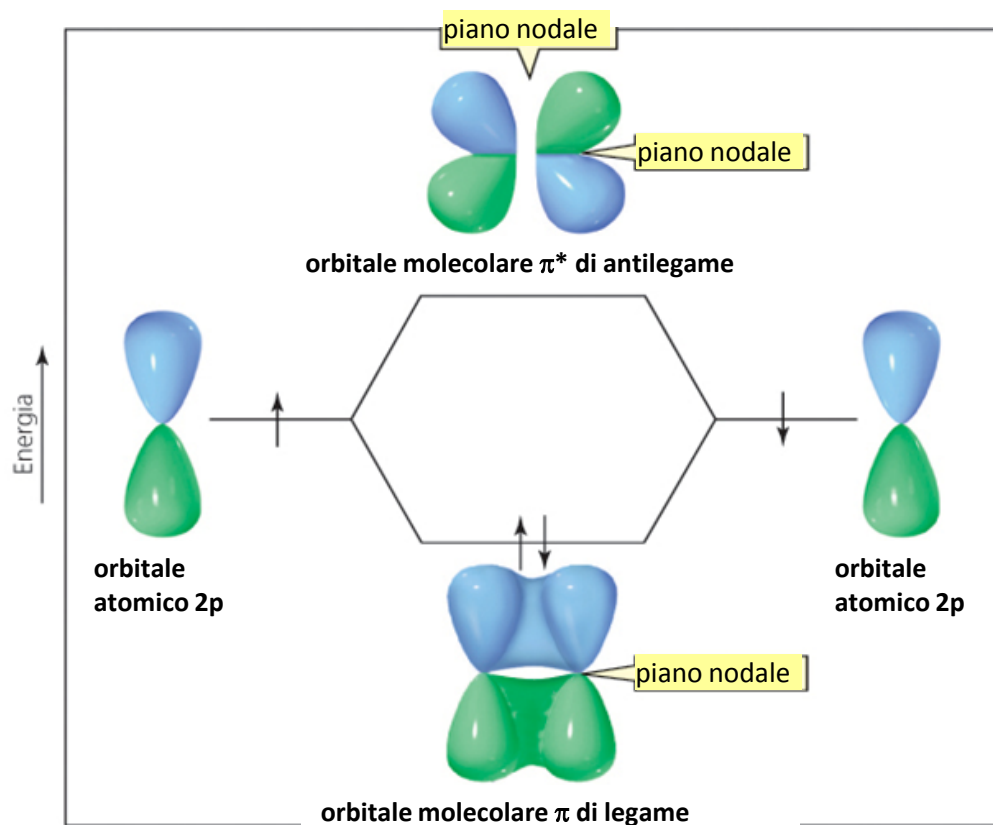


Sovrapposizione in fase: lobo blu si sovrappone a lobo blu (costruttiva - legame)

Sovrapposizione in antifase: lobo blu si sovrappone a lobo verde (distruttiva - antilegame)

# ORBITALI MOLECOLARI

Dalla sovrapposizione **laterale** di due orbitali atomici **p** si formano due orbitali molecolari: un orbitale **pi greco** ( $\pi$ ) di legame, l'altro **pi greco asteriscato** ( $\pi^*$ ) di antilegame.



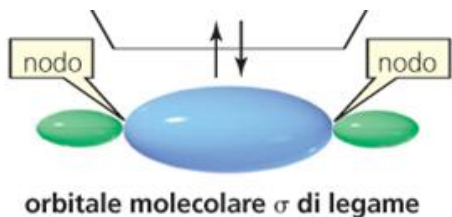
Sovrapposizione in fase: lobo blu si sovrappone a lobo blu (costruttiva - legame)

Sovrapposizione in antifase: lobo blu si sovrappone a lobo verde (distruttiva - antilegame)

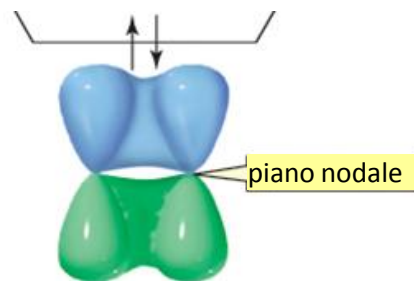
# ORBITALI MOLECOLARI

L'entità della sovrapposizione è maggiore quando gli orbitali p si sovrappongono assialmente rispetto a quando si sovrappongono lateralmente.

Assiale (legame  $\sigma$ )



Laterale (legame  $\pi$ )



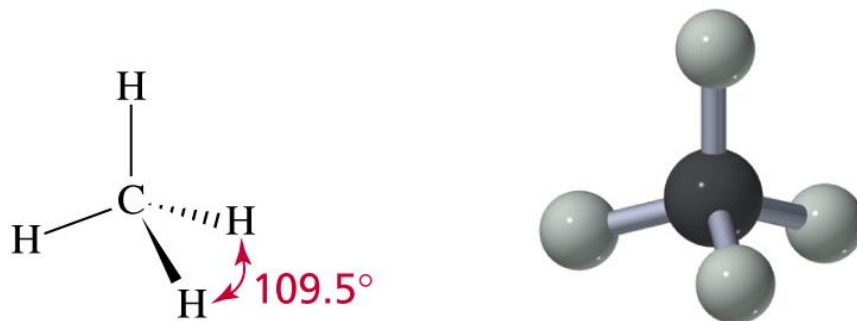
— orbitale molecolare  $\pi$  di legame —

Questo significa che il legame  $\sigma$  è più forte del legame  $\pi$ , e che l'orbitale molecolare di legame  $\sigma$  è più stabile (energia minore) dell'orbitale molecolare di legame  $\pi$ .

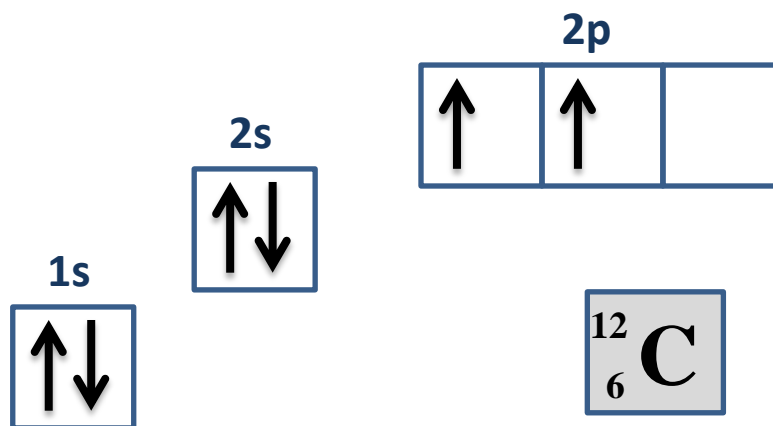
**Un legame è tanto più stabile quanto più è forte.**

# I LEGAMI DEL METANO CH<sub>4</sub>

Osservazioni sperimentali hanno dimostrato che i quattro legami covalenti C-H del metano hanno la stessa lunghezza (1.10 Å) la stessa energia di dissociazione (105 kcal/mol) e tutti gli angoli di legame H-C-H sono uguali (109.5 °). Possiamo concludere, pertanto, che i quattro legami C-H del metano **sono identici**.



Il carbonio ha solo due elettroni spaiati:  
come fa a formare 4 legami covalenti?



# I LEGAMI DEL METANO CH<sub>4</sub>

Se uno degli elettroni **2s** viene promosso in un orbitale **2p** (vuoto) la nuova configurazione elettronica ha 4 elettroni spaiati che possono essere impiegati per formare 4 legami covalenti.

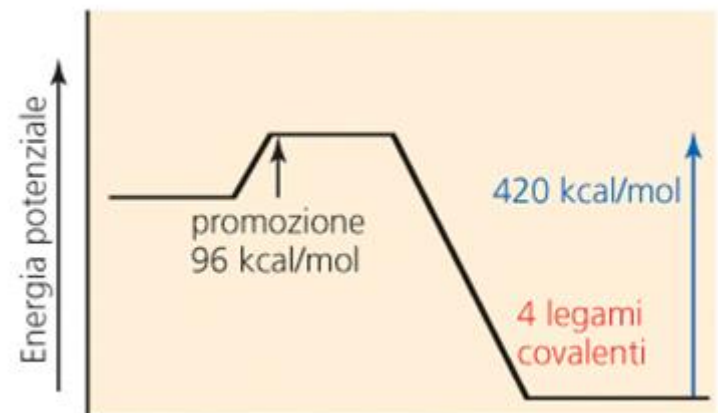


E' un processo energeticamente possibile?

Gli orbitali **2p** hanno un contenuto energetico maggiore dei **2s** pertanto è necessario spendere 96 kcal/mol per promuovere un elettrone dall'orbitale **2s** al **2p**.

La formazione di 4 legami C-H invece libera ben 420 kcal/mol ( $4 \times 105 = 420$ ).

Alla fine del processo il sistema ha un contenuto energetico inferiore di ben 324 kcal/mol ( $420 - 96 = 324$ ) rispetto al punto di partenza. Il sistema è diventato più stabile. Il processo è energeticamente possibile.

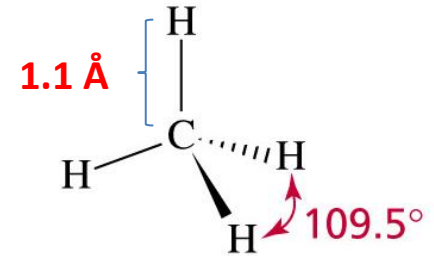




# GLI ORBITALI IBRIDI

Perché i quattro legami C-H del metano sono **identici** nonostante il carbonio impieghi un orbitale **s** e tre **p** che sono differenti?

La risposta è nella formazione degli **ORBITALI IBRIDI**.

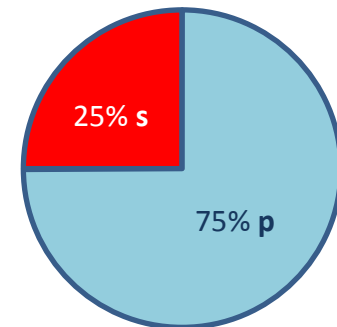


degeneri (stessa energia)

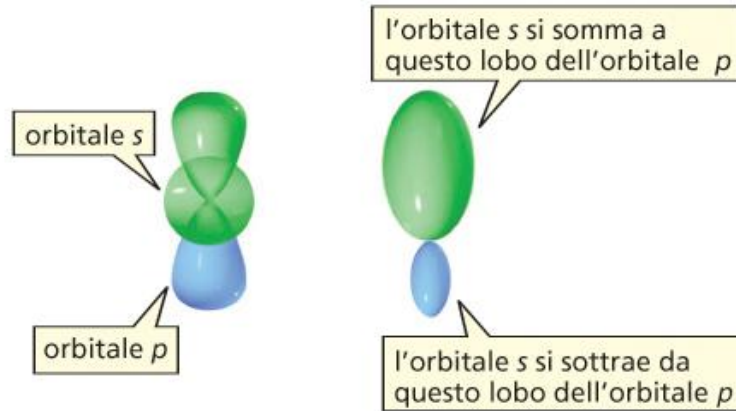
Gli orbitali ibridi sono orbitali misti che si originano dalla combinazione di orbitali differenti.

Ogni orbitale  $sp^3$  è costituito da **1** parte **s** e **3** parti **p**.

L'orbitale  $sp^3$  ha 25% di carattere **s** e il 75% di carattere **p**.  
pertanto ha contenuto energetico inferiore all'orbitale **p**  
ma superiore a quello **s**.

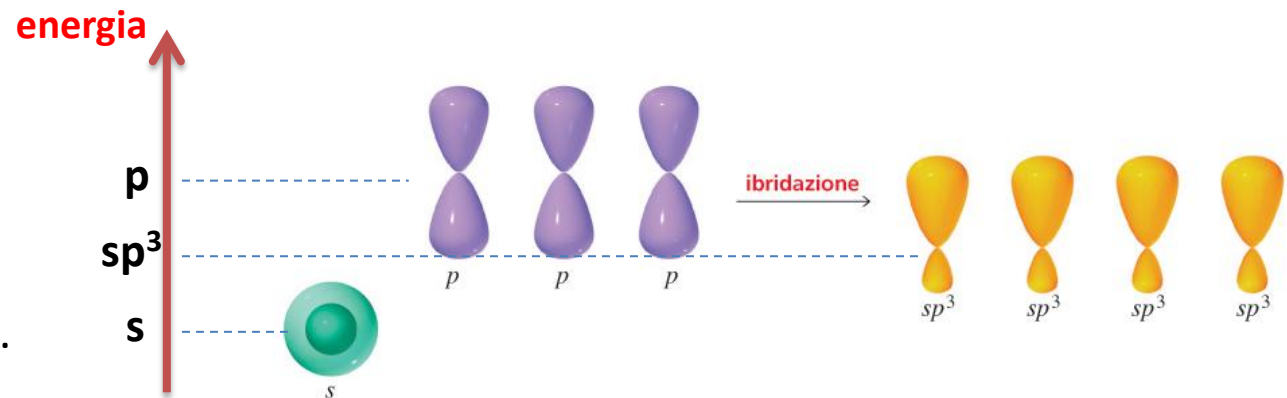


# GLI ORBITALI IBRIDI

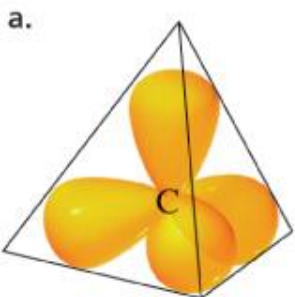


I due lobi dell'orbitale  $sp^3$  hanno **dimensioni diverse** perché l'orbitale 2s si somma ad un lobo ma si sottrae all'altro lobo dell'orbitale p.

L'orbitale  $sp^3$  ha un contenuto energetico inferiore all'orbitale p ma superiore a quello s.



# GLI ORBITALI IBRIDI

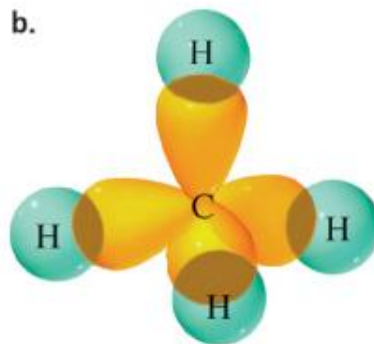
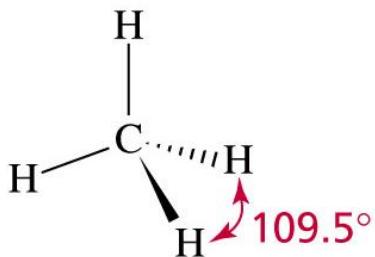


I quattro orbitali  $sp^3$  si dispongono nello spazio in modo da essere il più lontano possibile tra loro. In tal modo si minimizza la **repulsione tra cariche negative** (elettroni).

Il modello della repulsione delle coppie di elettroni di valenza viene chiamato **VSEPR** dall'inglese **Valence-Shell Electron-Pair Repulsion**.

Gli orbitali  $sp^3$  puntano verso i vertici di un **TETRAEDRO**.

Il tetraedro è una piramide costituita da 4 triangoli equilateri.

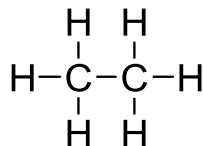


L'orbitale  $sp^3$  impiega il lobo maggiore per formare un legame covalente. I 4 legami con gli H sono identici perché impiegati 4 orbitali identici.

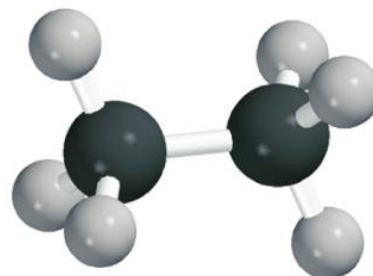
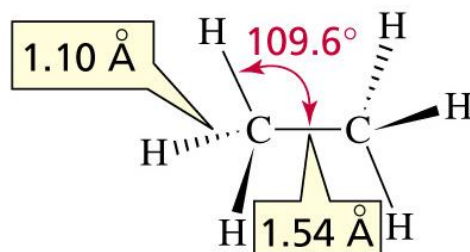
IL CARBONIO DEL METANO È CHIAMATO CARBONIO **TETRAEDRICO**

# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETANO (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

Struttura di LEWIS



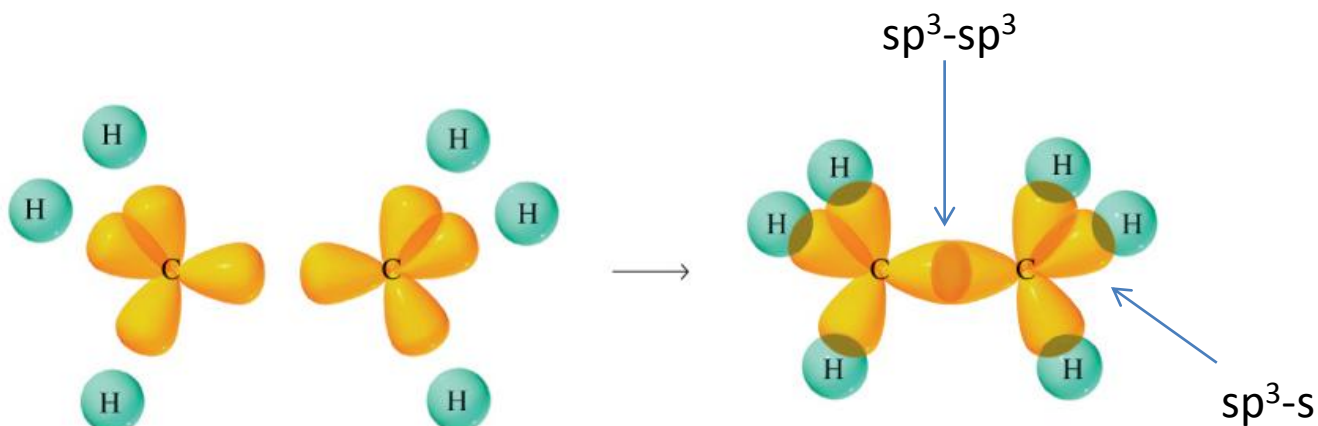
I due atomi di carbonio dell'etano sono tetraedrici.



Gli angoli di legame sono quasi uguali a quelli del metano, il legame C-H ha sempre una distanza di 1.1 Å, il legame C-C è lungo 1.54 Å.

# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETANO (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

Un orbitale  $sp^3$  del carbonio si sovrappone ad un orbitale  $sp^3$  dell'altro carbonio formando un legame C–C. Ognuno dei restanti orbitali  $sp^3$  di ogni carbonio si sovrappone ad un orbitale  $s$  dell'idrogeno per formare un legame C–H.

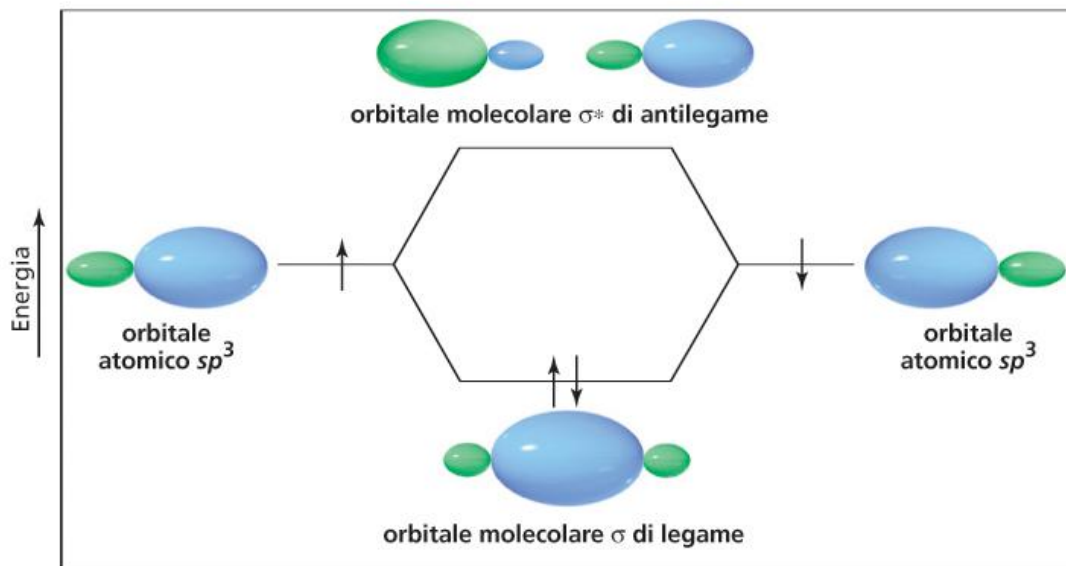


Tutti i legami dell'etano (come quelli del metano) sono **legami sigma ( $\sigma$ )** poichè sono formati dalla sovrapposizione assiale degli orbitali atomici.

**Tutti i legami singoli presenti nei composti organici sono legami sigma ( $\sigma$ ).**

# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETANO (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

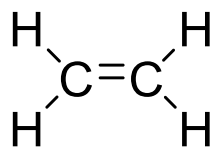
Il diagramma degli orbitali molecolari che illustra la sovrapposizione assiale di un orbitale  $sp^3$  di un carbonio con l'orbitale  $sp^3$  di un altro carbonio è simile a quello della sovrapposizione assiale di due orbitali  $p$ .



Tale fenomeno è comprensibile se si considera che l'orbitale  $sp^3$  ha il 75% di carattere  $p$ .

# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETENE (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) E IL DOPPIO LEGAME C=C

Struttura di LEWIS



etene

Ogni carbonio forma 4 legami ma è legato a soli 3 atomi. Questo è possibile grazie alla formazione di un **doppio legame C=C**.

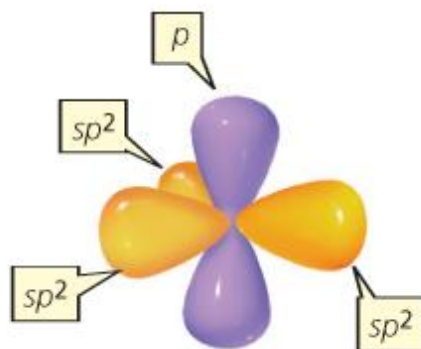
Per legarsi a 3 atomi ciascun carbonio ibrida 3 orbitali atomici.



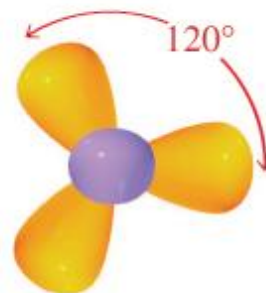
Poiché si combinano 1 orbitale **s** e 2 orbitali **p** dopo l'ibridazione il carbonio avrà **3 orbitali ibridi *sp*<sup>2</sup>** (degeneri) e un orbitale **p** (non ibridato) a maggior energia.

# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETENE ( $C_2H_4$ ) E IL DOPPIO LEGAME C=C

Per minimizzare la repulsione tra gli elettroni, i tre orbitali  $sp^2$  devono allontanarsi il più possibile tra loro. Per questo, gli assi dei tre orbitali si dispongono **nel piano** e sono diretti verso gli angoli di un triangolo equilatero (con al centro il nucleo del carbonio). L'orbitale  $p$  è disposto perpendicolarmente al piano.



vista laterale



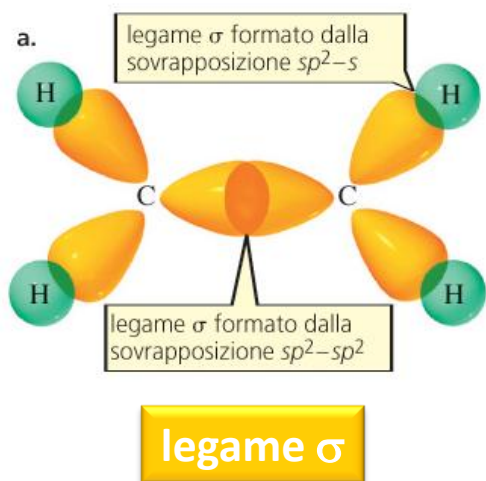
vista dall'alto

Gli angoli di legame sono tutti di  $120^\circ$ .

Poiché l'atomo di carbonio ibridato  $sp^2$  è legato a tre atomi che definiscono un piano, esso è detto carbonio **TRIGONALE PLANARE**.



# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETENE ( $C_2H_4$ ) E IL DOPPIO LEGAME C=C

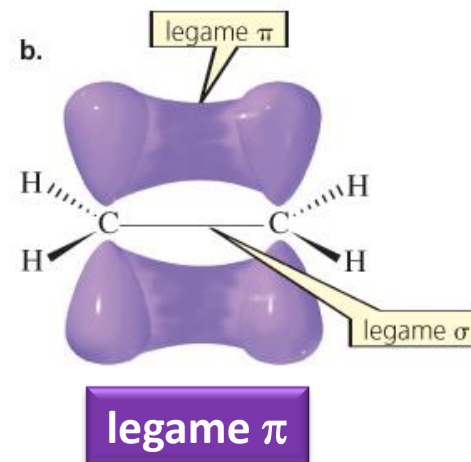


I due carboni dell'etene formano 2 legami tra loro. Questo è detto **DOPPIO LEGAME**.

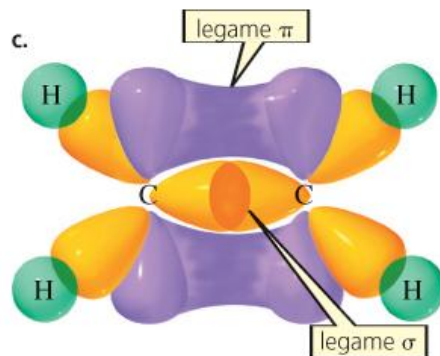
Tali legami non sono uguali.

Un legame risulta dalla sovrapposizione **assiale** di due orbitali  $sp^2$ , quindi è un legame **sigma** ( $\sigma$ ).

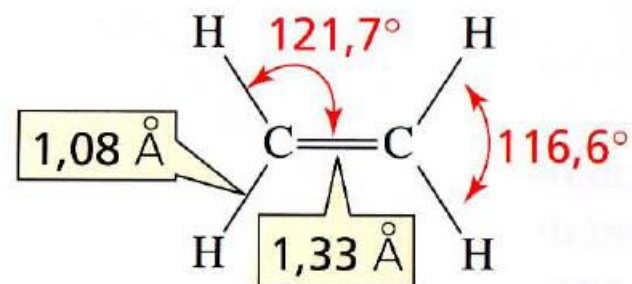
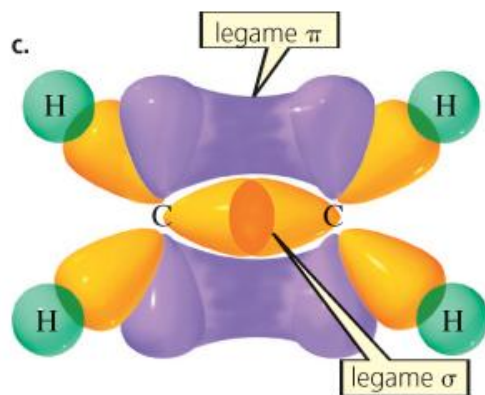
L'altro legame risulta dalla sovrapposizione **laterale** di due orbitali  $p$ , quindi è un legame **pi greco** ( $\pi$ ).



Gli altri legami C–H risultano dalla sovrapposizione  $sp^2-s$  (legami  $\sigma$ )



# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETENE ( $C_2H_4$ ) E IL DOPPIO LEGAME C=C

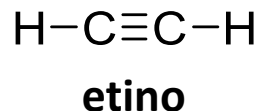


il doppio legame è formato da un legame  $\sigma$  e da un legame  $\pi$

I due orbitali  $p$  che si sovrappongono per formare il legame  $\pi$  devono essere paralleli perchè si abbia la massima interazione. Questo significa che tutti e sei gli atomi dell'etene si trovano sullo stesso piano mentre la nube elettronica del legame  $\pi$  è posta al di sopra e al di sotto del suddetto piano.

# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETINO ( $C_2H_2$ ) E IL TRIPLO LEGAME $C\equiv C$

Struttura di LEWIS



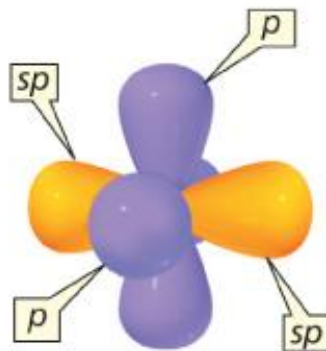
Ogni carbonio forma 4 legami ma è legato a soli 2 atomi. Questo è possibile grazie alla formazione di un **triplo legame  $C\equiv C$**

Per legarsi a 2 atomi ciascun carbonio ibrida 2 orbitali atomici.



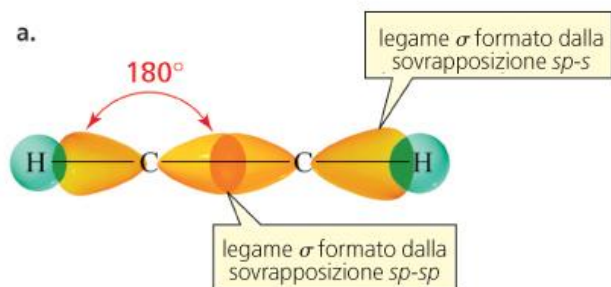
Poiché si combinano 1 orbitale  $s$  e 1 orbitale  $p$  dopo l'ibridazione il carbonio avrà **2 orbitali ibridi  $sp$**  (degeneri) e due orbitali  $p$  (non ibridati) a maggior energia.

# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETINO ( $C_2H_2$ ) E IL TRIPLO LEGAME $C\equiv C$

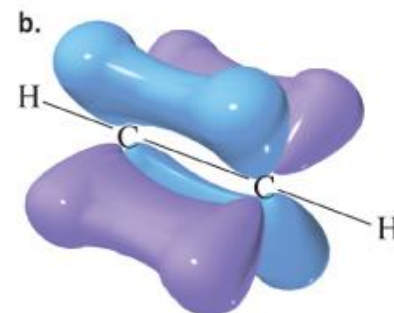


Per minimizzare la repulsione tra gli elettroni, i due orbitali **sp** devono allontanarsi il più possibile tra loro. Per questo, gli assi dei due orbitali si dispongono in direzioni opposte formando un angolo di  $180^\circ$ . I due orbitali **p** sono disposti perpendicolarmente tra loro e sono anche perpendicolari ai due orbitali ibridi **sp**.

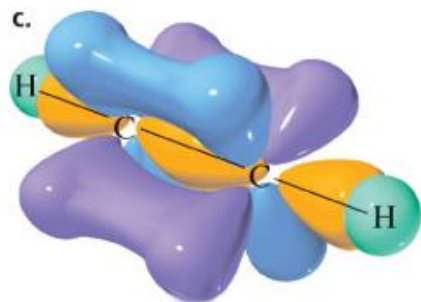
# GLI ORBITALI IBRIDI: L'ETINO ( $C_2H_2$ ) E IL TRIPLO LEGAME $C\equiv C$



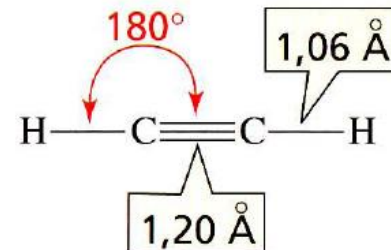
Uno dei due orbitali **sp** di un carbonio dell'etino si sovrappone ad un orbitale **sp** dell'altro carbonio per formare un legame  $\sigma$ . L'altro orbitale **sp** è impegnato nella formazione del legame C-H (anch'esso di tipo  $\sigma$ ). I quattro atomi H-C-C-H sono allineati (angolo  $180^\circ$ ).



Ognuno degli orbitali **p** non ibridati è impegnato in una sovrapposizione laterale con un orbitale **p** parallelo dell'altro carbonio. Si formano così 2 legami  $\pi$ .



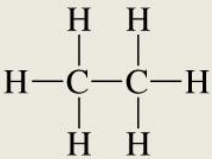
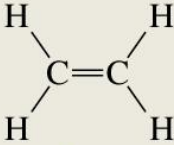
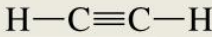
Il risultato complessivo è un **triplo legame**, costituito da un legame  $\sigma$  e due legami  $\pi$ .



Poiché i due orbitali non ibridi **p** sono tra loro perpendicolari, le nubi elettroniche dei legami  $\pi$  giacciono al di sopra, al di sotto, davanti e dietro l'asse internucleare che congiunge idealmente i due carboni.

# DISTANZE, ANGOLI E FORZE DI LEGAME

Confronto tra angoli, lunghezze e forze di legame per i legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno nelle molecole di etano, etene ed etino.

Molecola	ibridazione del carbonio	angoli di legame	lunghezza C-C (Å)	forza del C-C (kcal/mol)	lunghezza C-H (Å)	forza del C-H (kcal/mol)
 <b>etano</b>	$sp^3$	$109.5^\circ$	1.54	90	1.10	101
 <b>etene</b>	$sp^2$	$120^\circ$	1.33	174	1.08	111
 <b>etino</b>	$sp$	$180^\circ$	1.20	231	1.06	131

Il legame doppio C=C è più forte del legame singolo C-C perché nel legame doppio ci sono 4 elettroni che “tengono insieme” 2 nuclei mentre nel legame singolo ce ne sono solo 2.

Il triplo legame è ancora più forte (energia di dissociazione 231 kcal/mol) perché gli elettroni implicati sono 6.

Il legame triplo è infatti il più corto (1.20 Å) tra i legami carbonio-carbonio, il legame singolo è invece il più lungo (1.54 Å).