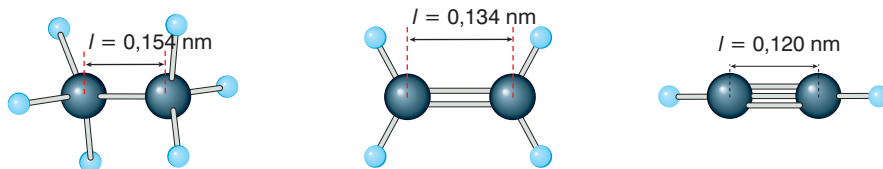


Ibridizzazione del carbonio e orbitali molecolari

Sono numerose e di varia natura le osservazioni sperimentali che mettono in evidenza le differenze tra il legame presente tra due atomi di carbonio negli alcani e quello che invece caratterizza le molecole degli alcheni o quelle degli alchini.

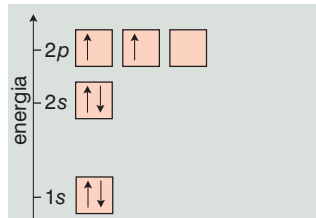


Innanzitutto possiamo ricordare i parametri fisici (in primo luogo la lunghezza di legame), ma non minore importanza hanno le misure relative all'energia di legame: la rottura completa del triplo legame presente nell'etino infatti richiede più energia di quanta ne serva per rompere il doppio legame che troviamo nelle molecole di etene, legame a sua volta più forte del legame C — C dell'etano.

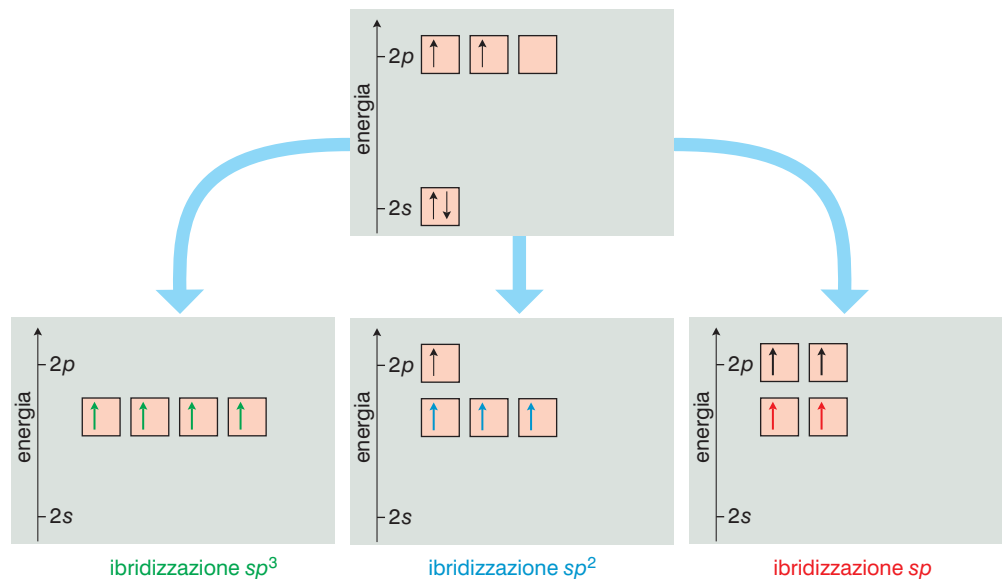
È anche interessante notare che la maggiore reattività degli idrocarburi insaturi è dovuta proprio alla presenza nelle loro molecole di legami multipli che, in certi tipi di reazioni, non si spezzano completamente e quindi non portano alla rottura delle molecole.

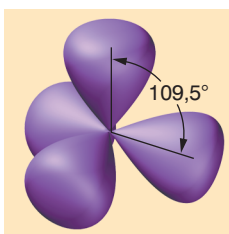
I chimici teorici hanno cercato di sviluppare una teoria per interpretare i dati sperimentali che abbiamo ricordato: essa prende le mosse dalla più generale teoria quantomeccanica ondulatoria introducendo i modelli di *ibridizzazione degli orbitali atomici e degli orbitali molecolari*.

Come sappiamo, l'atomo di carbonio possiede sei elettroni e gli elettroni di valenza sono quattro, quelli che si trovano nel secondo livello.

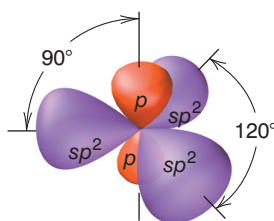


Secondo la teoria che vogliamo presentare, quando l'atomo di carbonio forma legami con altri atomi può dar luogo a tre diverse configurazioni, ognuna delle quali corrisponde a una diversa combinazione degli orbitali atomici del secondo livello:

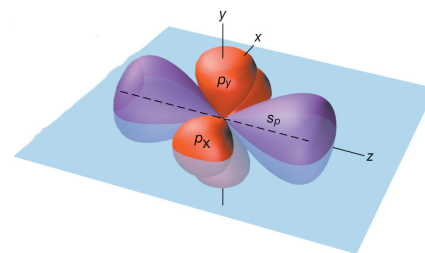




Nella ibridizzazione sp^3 abbiamo quattro orbitali ibridi isoenergetici perfettamente equivalenti orientati simmetricamente nello spazio in modo da formare angoli di $109,5^\circ$, cioè l'angolo che corrisponde alla cosiddetta struttura tetraedrica.



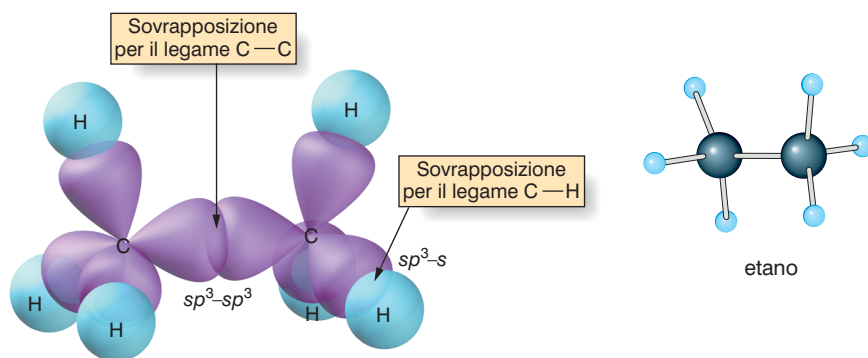
Nella ibridizzazione sp^2 abbiamo tre orbitali ibridi isoenergetici perfettamente equivalenti orientati simmetricamente in un piano in modo da formare angoli di 120° , cioè l'angolo che corrisponde alla cosiddetta struttura triangolare; il quarto orbitale è di tipo p e ha i lobi perpendicolari al piano su cui si trovano i tre orbitali ibridi.



Nella ibridizzazione sp abbiamo soltanto due orbitali ibridi isoenergetici perfettamente equivalenti orientati simmetricamente su una linea in modo da formare un angolo di 180° (struttura lineare); il terzo e il quarto orbitale sono di tipo p e si dispongono su piani mutuamente perpendicolari e perpendicolari alla linea su cui si trovano i due orbitali ibridi.

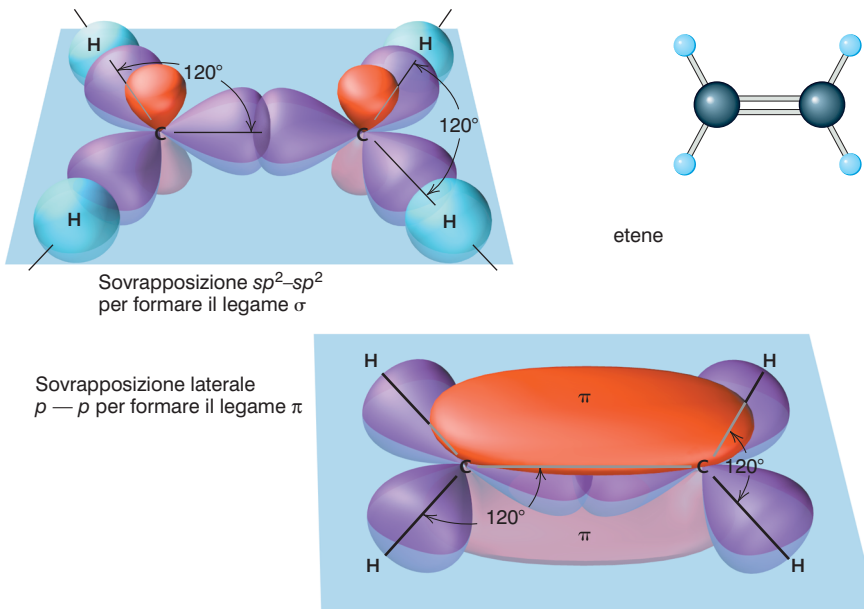
Alla luce di queste premesse possiamo interpretare i diversi tipi di legame presenti negli alcani, negli alcheni e negli alchini. Secondo il modello di legame che stiamo presentando, i legami tra gli atomi sono dovuti alla sovrapposizione degli orbitali del carbonio (quelli ibridi e quelli che non hanno subito modificazioni), ciascuno con un elettrone, con gli orbitali di altri atomi. Come risultato di queste interazioni si ottengono i cosiddetti orbitali molecolari, che contengono due elettroni e che costituiscono il legame.

In tutti gli alcani gli atomi di carbonio si legano tra loro o con atomi di idrogeno formando sempre e soltanto legami covalenti di tipo sigma (σ) perché corrispondono a orbitali molecolari che derivano dalla sovrapposizione frontale di orbitali atomici. Se il legame interessa due atomi di carbonio avremo la formazione di orbitali molecolari per effetto della sovrapposizione frontale di orbitali ibridi sp^3 , quando invece consideriamo il legame C—H dobbiamo riferirci a un orbitale molecolare (ancora di tipo σ) generato dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^3 con l'orbitale s dell'idrogeno. Gli atomi delle molecole creano una struttura che si sviluppa nelle tre direzioni dello spazio e, salvo situazioni particolari, non ci sono ostacoli alla libera rotazione degli atomi attorno al legame σ .



Negli alcheni ci sono due atomi di carbonio legati con doppio legame; in base al nostro modello esso è costituito da due legami diversi dovuti a due diversi orbitali molecolari: un orbitale molecolare è di tipo σ perché nasce dalla sovrapposizione frontale di due orbitali ibridi sp^2 ; l'altro orbitale di legame si forma per sovrapposizione laterale dei lobi degli orbitali atomici p , è detto legame pi greco (π) ed è meno forte del legame σ . Gli altri quattro orbitali ibridi sp^2 (due per ogni atomo di carbonio) formano quattro legami sovrapponendosi frontalmente con altrettanti orbitali s di atomi di idrogeno (come nel caso dell'etene rappresentato nella figura a pagina seguente) o con orbitali sp^3 di altri atomi di carbonio. In ogni caso, i nuclei di tutti e sei gli atomi coinvolti si trovano nello stesso piano. Questo modello spiega i dati sperimentali e, in

particolare, spiega perché gli atomi non possano ruotare attorno all'asse del legame: la rotazione infatti farebbe venir meno la sovrapposizione laterale degli orbitali p e quindi porterebbe di fatto alla rottura del legame π e quindi del doppio legame.



Infine, ci occupiamo degli alchini in cui, come sappiamo, ci sono due atomi di carbonio legati con triplo legame; in base al nostro modello esso è costituito da tre legami diversi dovuti a due diversi tipi di orbitali molecolari: un orbitale molecolare è di tipo σ perché nasce dalla sovrapposizione frontale di due orbitali ibridi sp ; gli altri due orbitali di legame si formano per sovrapposizione laterale dei lobi degli orbitali atomici p e pertanto sono legami di tipo π . Poiché ogni atomo di carbonio ha ancora un orbitale ibrido sp , la struttura di legame della molecola si completa attraverso la sovrapposizione frontale con altrettanti orbitali s di atomi di idrogeno (come nel caso dell'etino rappresentato nella figura) o con orbitali sp^3 di altri atomi di carbonio. In ogni caso, i nuclei di tutti e quattro gli atomi coinvolti sono allineati. Anche in questo caso gli atomi non possono ruotare attorno all'asse del legame: la rotazione infatti farebbe venir meno la sovrapposizione laterale degli orbitali p e quindi porterebbe di fatto alla rottura dei due legami π .

