

LA STRUTTURA DELLE MOLECOLE

Le Molecole Poliatomiche

LE MOLECOLE POLIATOMICHE

Le molecole poliatomiche sono quelle molecole che sono composte da più di due atomi e contengono nella maggior parte dei casi anche atomi diversi. La struttura dei loro legami, anche quella tra i soli atomi del primo e secondo periodo è molto complessa poiché le combinazioni possibili per la formazione di orbitali molecolari sono molto numerose e inoltre esistono in certi casi orbitali molecolari che comprendono più di due nuclei atomici. Le molecole poliatomiche inoltre presentano forme differenti e ad esempio una molecola triatomica può essere lineare con i tre nuclei in linea oppure ad angolo con i tre nuclei che non sono allineati.

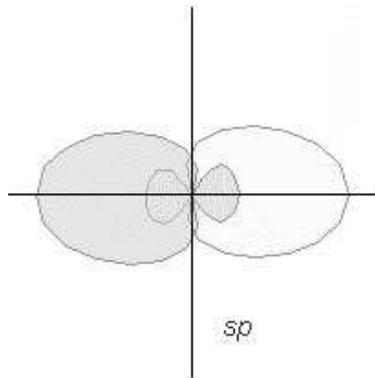
Dal punto di vista degli orbitali molecolari le molecole poliatomiche contengono come quelle biatomiche legami di tipo σ o π , leganti o antileganti formati dalla combinazione di orbitali s e p. I livelli di energia di questi orbitali sono numerosi per la presenza di molti orbitali atomici che si possono combinare tra di loro. Nelle molecole poliatomiche si è inoltre notato che, per realizzare certe strutture molecolari, gli orbitali atomici s e p si combinano tra di loro per formare orbitali ibridi con una struttura spaziale definita per poi formare orbitali molecolari con orbitali s o p o anche con altri orbitali ibridi di un'altro atomo.

Bisogna infine osservare che gli atomi del secondo periodo, anche se relativamente semplici, possono formare molecole poliatomiche molto grandi e complesse come nel caso del carbonio i cui atomi si arrangiano in molecole molto grandi in forme differenti come la grafite o il diamante mentre la molecola più semplice C_2 può essere ottenuta solo facendo sublimare la grafite alla temperatura di 4000°C .

GLI ORBITALI IBRIDI

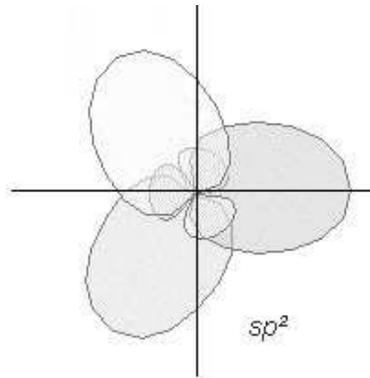
Gli orbitali ibridi che si possono formare con gli orbitali atomici s e p sono di tre tipi:

Ibridizzazione sp



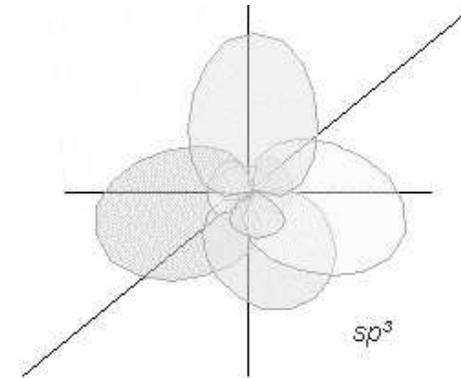
Gli orbitali ibridi sp sono due e sono formati dall'ibridizzazione di un orbitale s e un orbitale p ed hanno una geometria lineare.

Ibridizzazione sp^2



Gli orbitali ibridi sp^2 sono tre e sono formati da un orbitale s e due orbitali p e la loro geometria è sul piano.

Ibridizzazione sp^3

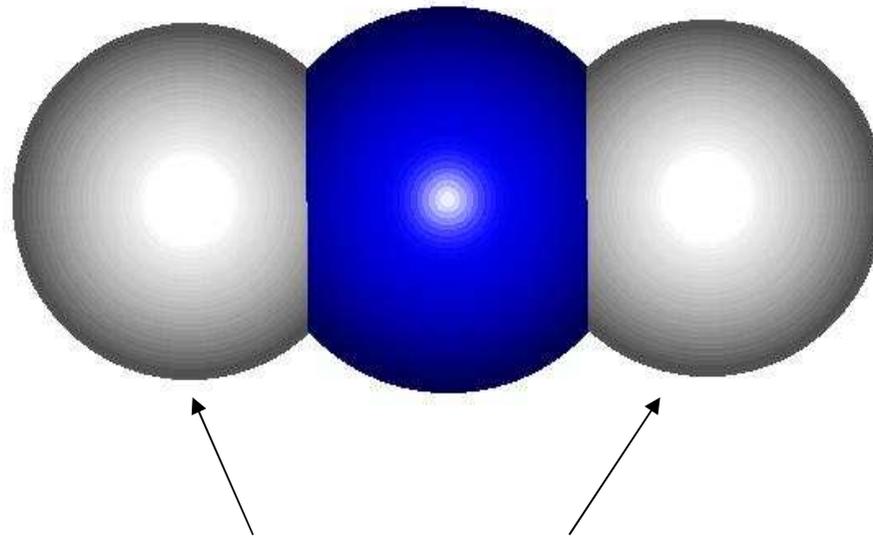


Gli orbitali ibridi sp^3 sono quattro e sono formati da un orbitale s e i tre orbitali p e la loro geometria è spaziale con i vertici degli orbitali che corrispondono ai vertici di un tetraedro.

LA MOLECOLA BeH_2

H – Be - H

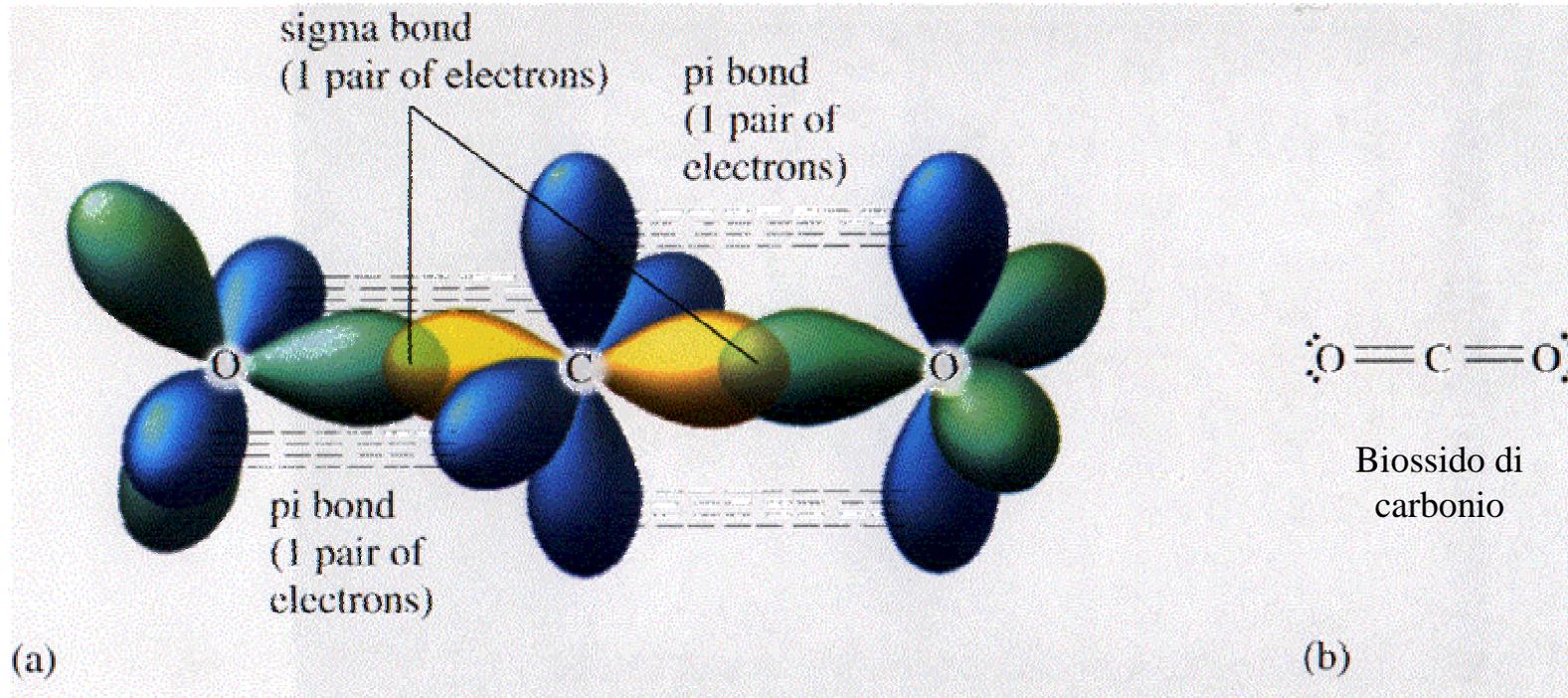
Idruro di
berillio



Atomo di berillio Be
con i due orbitali ibridi
sp che formano due
orbitali σ con i due
orbitali s dei due H

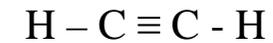
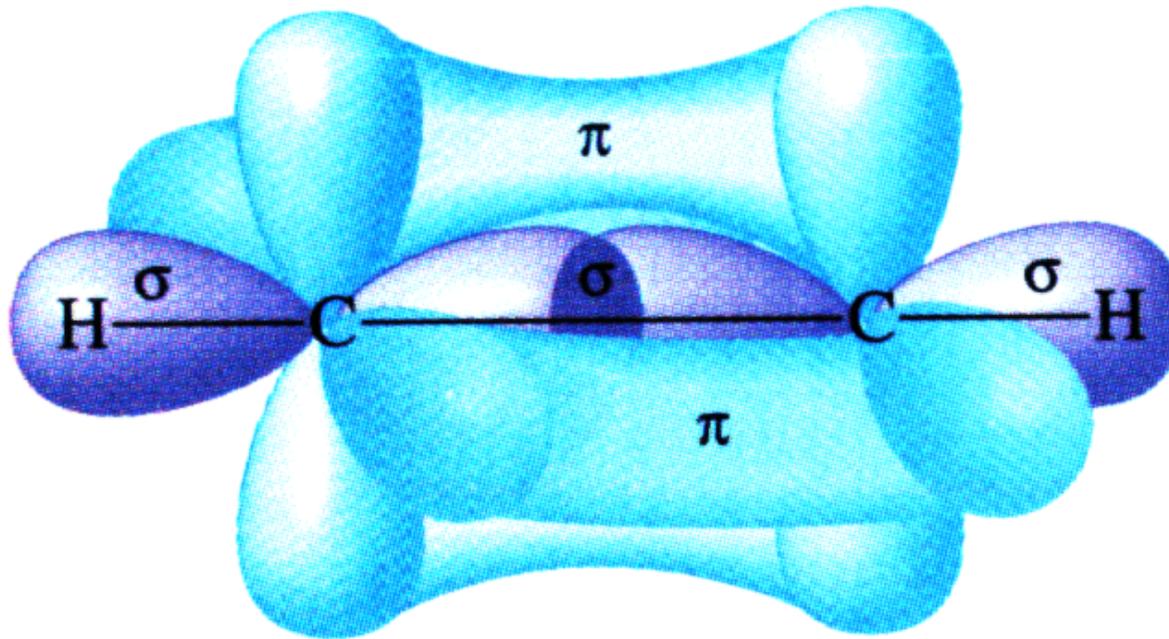
Atomi di idrogeno H che formano due legami σ con gli orbitali sp del Be.
La molecola di BeH_2 risulta quindi lineare

LA MOLECOLA CO₂



La molecola CO₂ usa per la sua formazione un orbitale ibrido sp del C e i due suoi altri orbitali 2p, mentre O usa due suoi orbitali 2p che formano in totale un legame σ_L e due legami π_L . Gli orbitali p di O sono ruotati in maniera di formare due orbitali π_L ortogonali tra di loro. La molecola risulta quindi lineare.

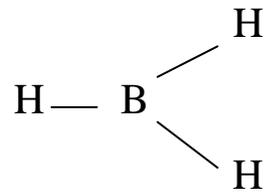
LA MOLECOLA C₂H₂



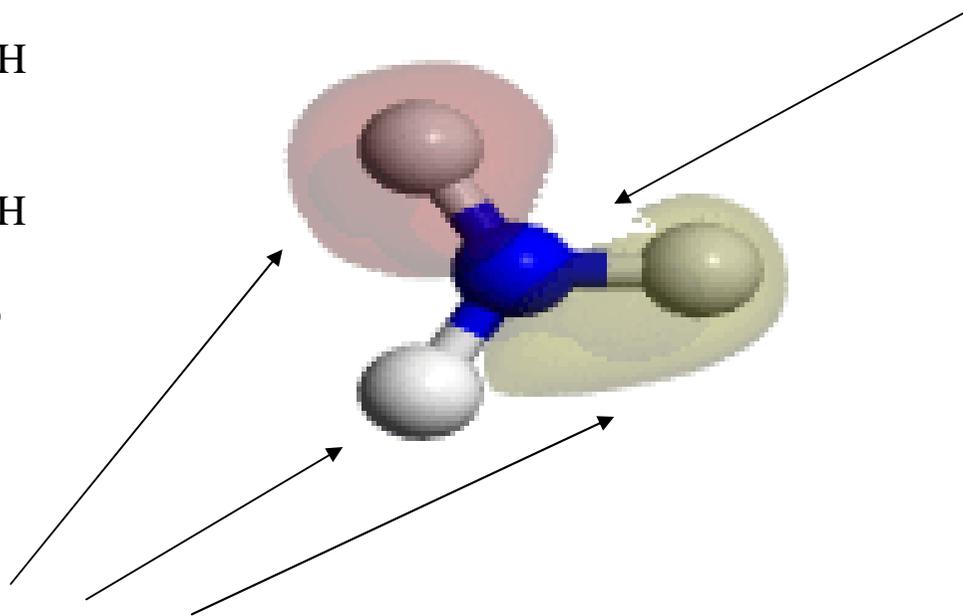
Acetilene

La molecola C₂H₂ usa per la sua formazione due orbitali 2p e un orbitale ibrido sp dei due atomi di C e gli orbitali 1s dei due H. Due primi orbitali sp dei due C formano con i due H due legami σ_L mentre gli altri due sp formano un legame σ_L tra i due C. Gli altri orbitali 2 p su ciascun C formano due legami π_L che legano ulteriormente i due C. La molecola che si forma risulta quindi lineare.

LA MOLECOLA BH_3



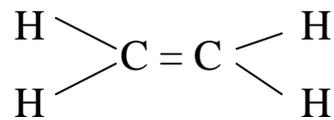
Idruro di boro



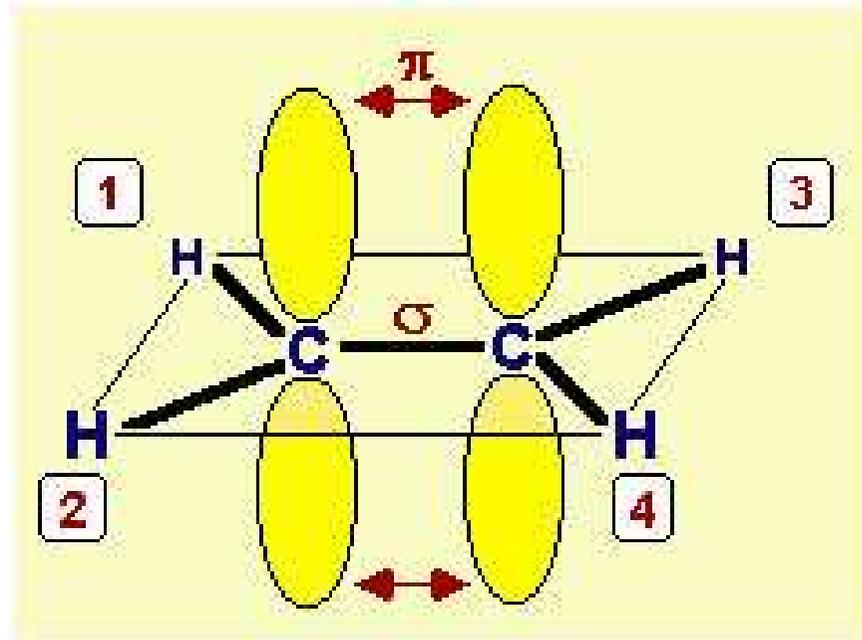
Atomo di boro B
con tre orbitali
ibridi sp^2 che
formano tre legami
 σ con i tre orbitali
1s di H

Tre atomi di idrogeno H che formano con i loro orbitali s e gli orbitali sp^2 del B tre legami σ . La molecola è nel piano e può ruotare su se stessa

LA MOLECOLA C₂H₄

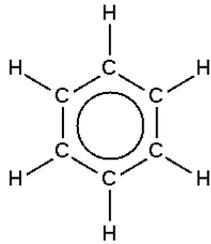


Etilene

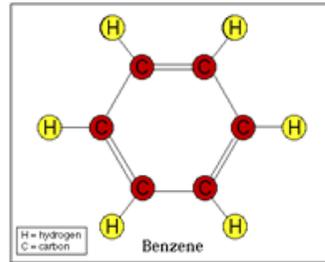


La molecola C₂H₄ si forma usando tre orbitali sp² dei due C che formano con gli orbitali 1s dei quattro H sei legami σ mentre due orbitali 2p dei due C si uniscono per formare un orbitale π. La molecola si sviluppa quindi su un piano.

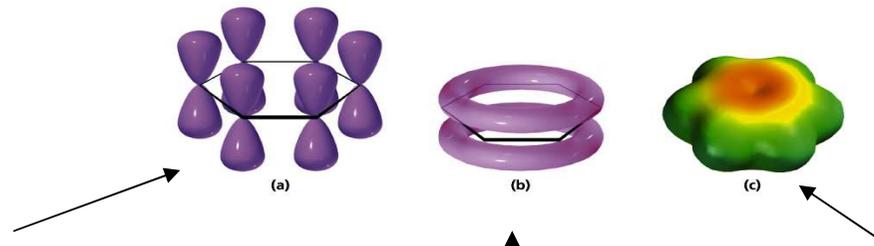
LA MOLECOLA C₆H₆



Benzene



Molecola formata da sei atomi di C con ognuno un orbitale sp^2 legato a H e gli altri due legati a due C per formare un anello

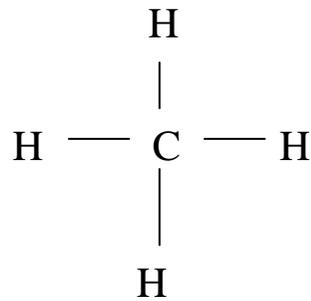


Orbitali 2p dei sei atomi di C che interagiscono per formare un legame π

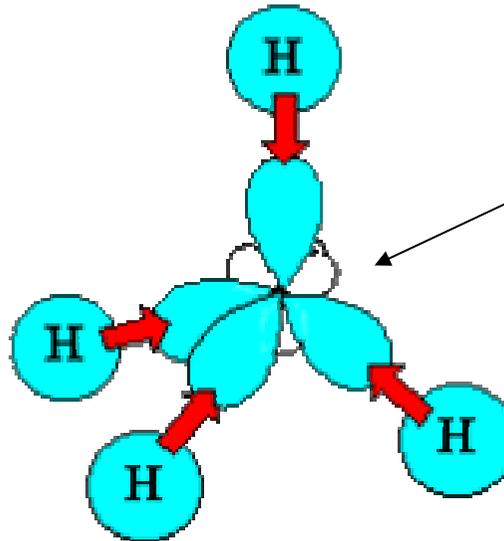
Formazione di un unico grande orbitale molecolare con sei nuclei di C e sei elettroni

Molecola finale contenente sei atomi di C, sei atomi di H, 18 legami σ e il grande orbitale molecolare che delocalizza sei elettroni

LA MOLECOLA CH₄



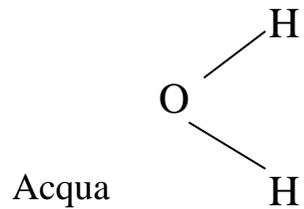
Metano



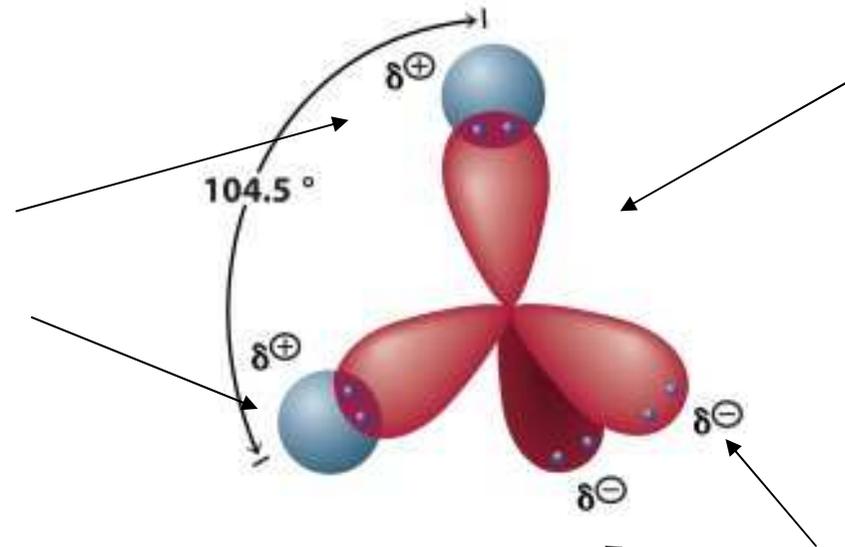
Atomo di carbonio
con quattro orbitali
ibridi sp^3

La molecola CH₄ si forma tra gli orbitali ibrido sp^3 di C e i quattro orbitali s di H con la realizzazione di quattro orbitali σ . La molecola ha una struttura nello spazio e vari modi di rotazione su se stessa.

LA MOLECOLA H₂O



Atomi di H che formano legami σ con due degli orbitali sp^3 di O

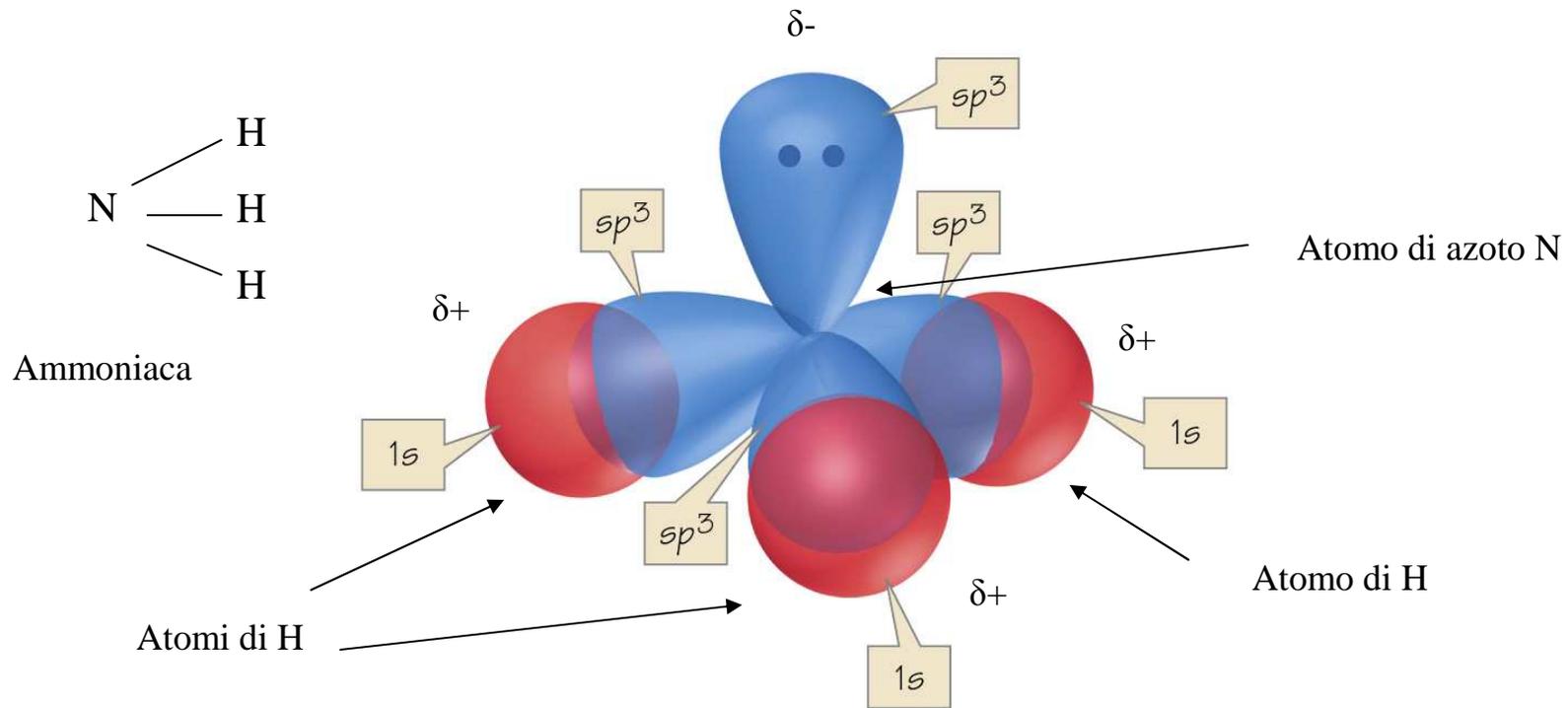


Atomo di ossigeno O con quattro orbitali ibridi sp^3 due dei quali formano due orbitali σ con gli orbitali s dei due H

Due orbitali sp^3 di O con due elettroni ciascuno (due doppie elettroniche)

La molecola dell'acqua ha i due legami con l'idrogeno fortemente polarizzati con cariche positive mentre i due orbitali sp^3 pieni sono polarizzati negativamente

LA MOLECOLA NH₃

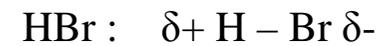
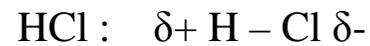


La molecola NH₃ è simile a quella di H₂O per ibridizzazione e legami ma ha un legame σ in più con H e un orbitale sp³ con due elettroni (doppietta elettronica) in meno. I legami N-H sono anch'essi polarizzati ma meno che nel caso di H₂O.

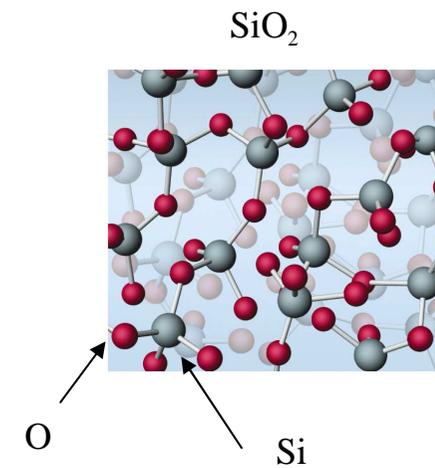
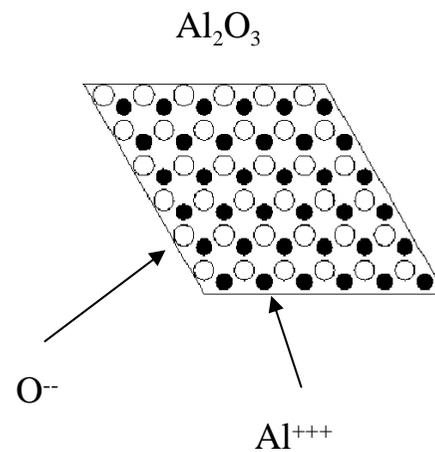
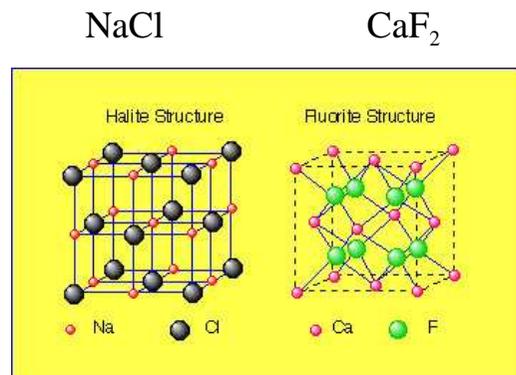
LE MOLECOLE DEGLI ATOMI DEI PERIODI SUPERIORI

Finora abbiamo considerato molecole formate da atomi del primo e secondo periodo che hanno una struttura elettronica abbastanza semplice. Le molecole che contengono atomi dei periodi superiori sono più complesse per il grande numero di elettroni e quindi di orbitali presenti, infatti, oltre a quelli s e p, si aggiungono a partire dal terzo periodo anche gli orbitali d. Vi sono comunque degli aspetti nella formazione delle molecole che valgono per tutti questi atomi e in particolare la stabilità delle strutture elettroniche soggiacenti di tipo gas nobile che non hanno alcuna tendenza, come abbiamo già visto per He e Ne, a formare orbitali molecolari di legame. Gli elettroni quindi che entrano in gioco sono quelli degli orbitali s e p esterni e, per i metalli di transizione anche quelli negli orbitali d. Per gli atomi del terzo periodo e per quelli dei periodi successivi che hanno gli orbitali d pieni il comportamento nella formazione di molecole ricalca quello osservato per gli atomi del primo e secondo periodo con formazione di legami, fenomeni di ibridizzazioni di orbitali atomici e formazione di legami polarizzati o addirittura ionici. Gli elementi di transizione possono formare molecole più ancora più complesse poiché possono utilizzare gli elettroni degli orbitali d per formare orbitali molecolari di legame. Con questi atomi si ha spesso la perdita di elettroni degli orbitali s di valenza con formazione di ioni e relativi legami ionici e, allo stesso tempo, la formazione di legami con gli orbitali d con altri atomi, ioni o molecole formando grosse molecole chiamate *complessi o composti di coordinazione*. La struttura spaziale di questi complessi è particolare e dipende anche dall'ibridizzazione che gli orbitali d possono avere con i rispettivi orbitali s e p esterni dell'atomo dell'elemento di transizione.

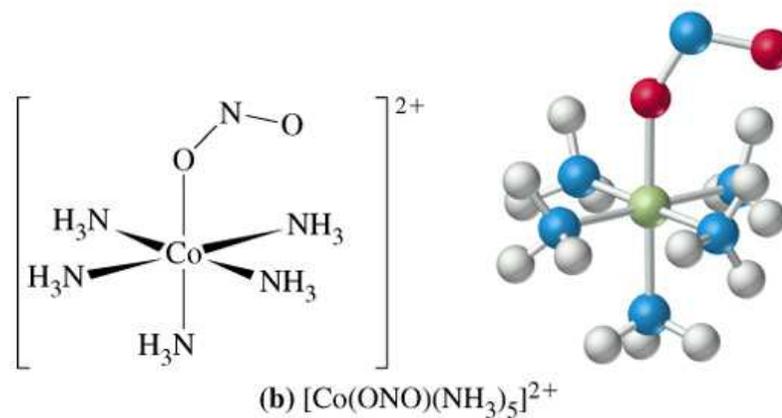
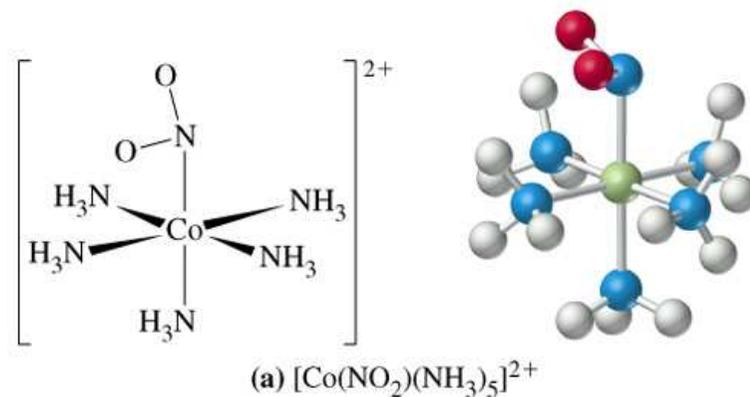
ESEMPI DI MOLECOLE CON ATOMI DEI PERIODI SUPERIORI



Alcune volte le molecole sia con legami molecolari che ionici formano allo stato solido molecole molto grandi composte da strutture semplici collegate tra di loro:



ESEMPI DI COMPLESSI DI METALLO DI TRANSIZIONE (COBALTO)



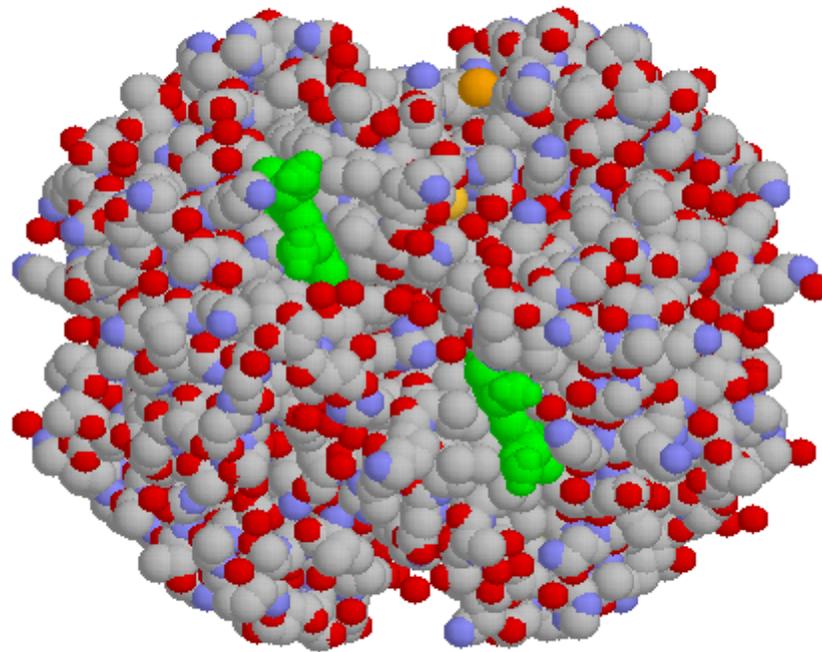
VERIFICHE SPERIMENTALI

Gli orbitali molecolari e le strutture a volte molto complesse delle molecole sono confermate da numerosi studi principalmente di natura spettroscopica. Come per gli orbitali atomici è possibile avere informazioni sugli orbitali molecolari e le loro energie attraverso l'eccitazione degli elettroni misurando quindi l'emissione dei quanti di energia luminosa allo spettroscopio.

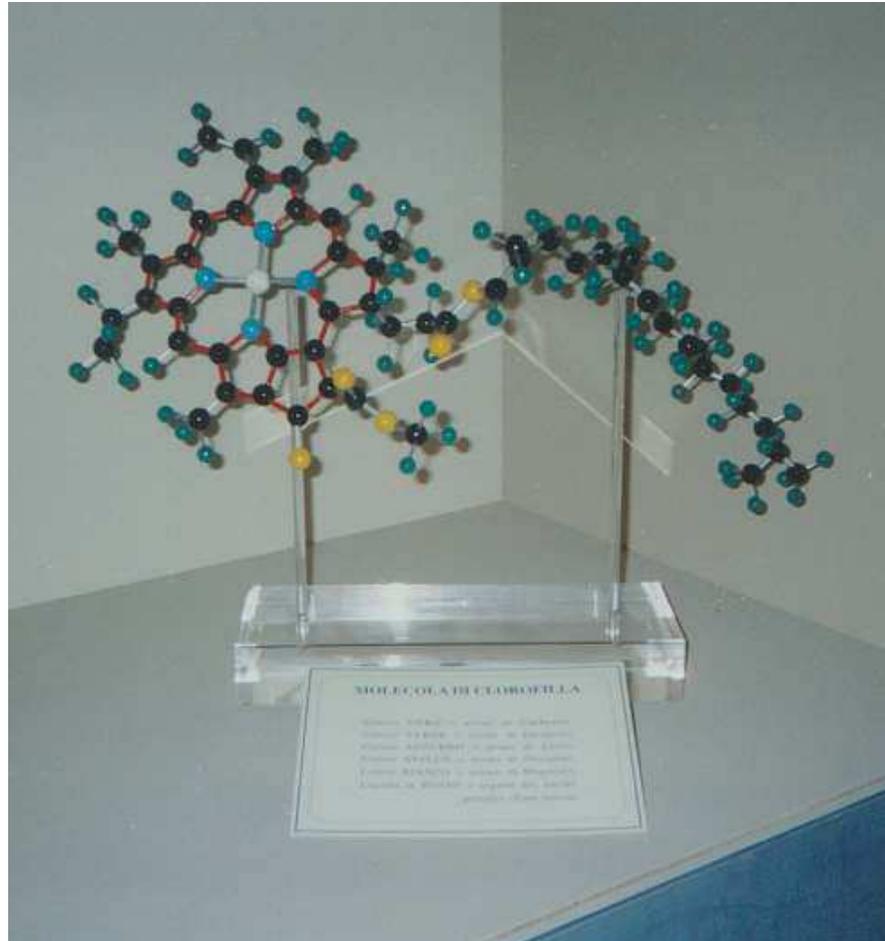
Esistono anche altre tecniche spettroscopiche utili per studiare le strutture molecolari che sfruttano il fatto che i legami molecolari vibrano come delle molle a frequenze precise che dipendono dal tipo di legame, inoltre anche le rotazioni delle molecole su se stesse avvengono a frequenze stabilite. Ne risulta da parte delle molecole l'emissione di radiazioni che, mentre nel caso dell'eccitazione degli elettroni sono nel campo della luce visibile e ultravioletta, queste sono nel campo dell'infrarosso e possono comunque essere misurate.

Infine non bisogna dimenticare anche la spettroscopia ai raggi X. Questa radiazione non riesce naturalmente a vedere le molecole ma in particolare nelle strutture molecolari complesse riesce a determinare la posizione dei vari atomi e le loro distanze.

LA MOLECOLA DELL'EMOGLOBINA

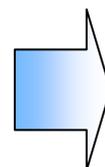


LA MOLECOLA DELLA CLOROFILLA

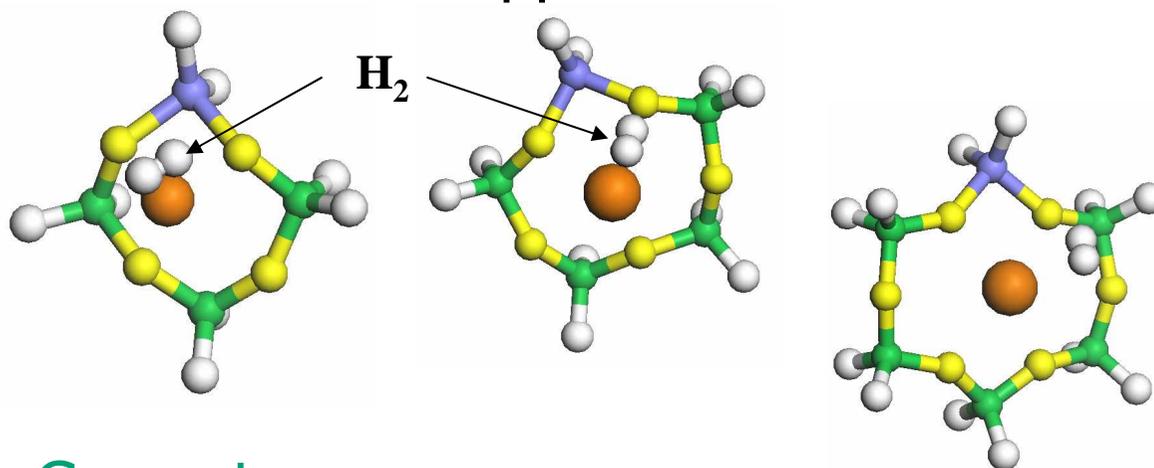


H₂ on Zeolites

H₂ interaction with zeolitic counterions has been studied with a cluster approach



Li⁺, Na⁺, K⁺ embedded in Si_{n-1}AlO_nH_n rings with n = 4, 5, 6



Opt at B3-LYP level
SP at MP2 level

TZVp on the ring
6-311++G(3df,3pd) on H₂

Geometry:

- 1) The cation is displaced by less than 0.05 Å
- 2) H₂ is tilted to interact side-on with the cation and end-on with the ring

