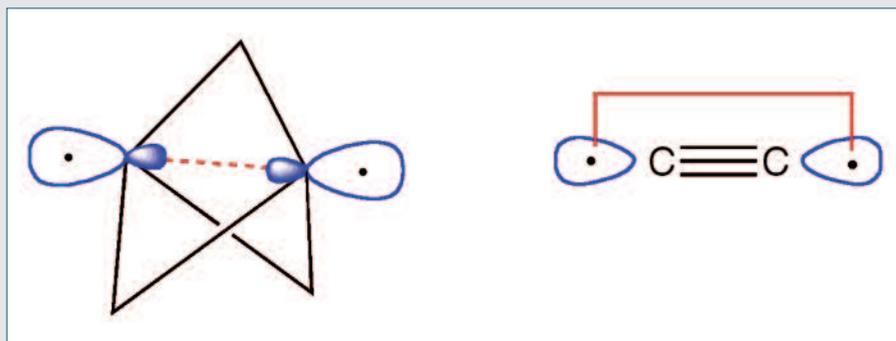


# FLASHBACK RIVISITANDO



Francesco Neve  
Dipartimento di Chimica  
Università della Calabria  
f.neve@unical.it

## OLTRE IL LEGAME. NOVITÀ E INCERTEZZE SUL FRONTE DEL LEGAME CHIMICO

*Il legame C-C è probabilmente quello più studiato sia da un punto di vista sperimentale che teorico. Approcci teorici avanzati e recenti esperimenti affrontano aspetti irrisolti di questo legame in sistemi molecolari semplici o relativamente "esotici".*

Da circa un secolo i chimici si accapigliano sulla definizione più importante, e probabilmente più sfuggente, su cui si basa questa disciplina. Quella di legame chimico. Dopo la geniale, ma tutto sommato ottocentesca, definizione di Lewis basata sul concetto di condivisione di elettroni tra atomi cuboidali [1], altri giganti hanno contribuito a fissare i paletti all'interno dei quali il termine "legame" assume dignità e significato. In questo quadro si va dal lavoro di Pauling riassunto nel suo testo più famoso *La Natura del Legame Chimico* [2], al contributo fondamentale di Mulliken, Coulson [3] e molti altri ancora (Fig. 1).

Storicamente la discussione ha assunto i toni di una *querelle* tra gli assertori dei due approcci teorici più importanti, quello detto del legame di valenza (VB) e quello degli orbitali molecolari (MO), da alcuni definiti rispettivamente "chimico" e "fisico". Ancora oggi il confronto è piuttosto aspro [4] e si attende una sorta di teoria unificante che permetta di descrivere il legame sia nella sua connotazione statica (quella che usiamo correntemente) che in quella dinamica (un'entità che si modifica nella dimensione spazio-temporale) [5]. Un'eco di questa problematica la si può trovare nella recente ridefinizione del legame a idrogeno a cura della IUPAC [6].

### Ordine di legame

Quando nei corsi di base viene introdotta la definizione di ordine di legame formale (*bond order*, BO)

si tende a usare espressioni del tipo "l'ordine di legame corrisponde al numero di legami che intercorrono tra due atomi". Per sostanziare l'asserzione, quasi sempre si ricorre alla descrizione del legame presente negli idrocarburi più semplici ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  e  $C_2H_2$ , rispettivamente) nei quali l'aumento di BO corrisponde a un aumento di insaturazione del legame C-C e a una sostanziale diminuzione della distanza di legame. Naturalmente, si aggiunge che l'ordine di legame può anche non essere un numero intero e, di conseguenza, si introduce la definizione di risonanza e strutture risonanti.

È pratica corrente - almeno nei corsi introduttivi di Chimica Generale o di Chimica Organica - descrivere il legame covalente utilizzando soprattutto il metodo VB. Implicito all'uso di orbitali atomici ibridi e della relativa sovrapposizione, scatta l'avvertenza che la sovrapposizione nel legame covalente è innanzitutto di tipo sigma a cui si può aggiungere una componente pi-greco netta o anche parziale.

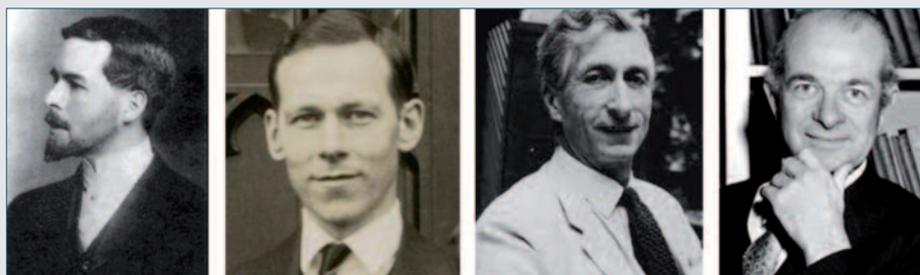
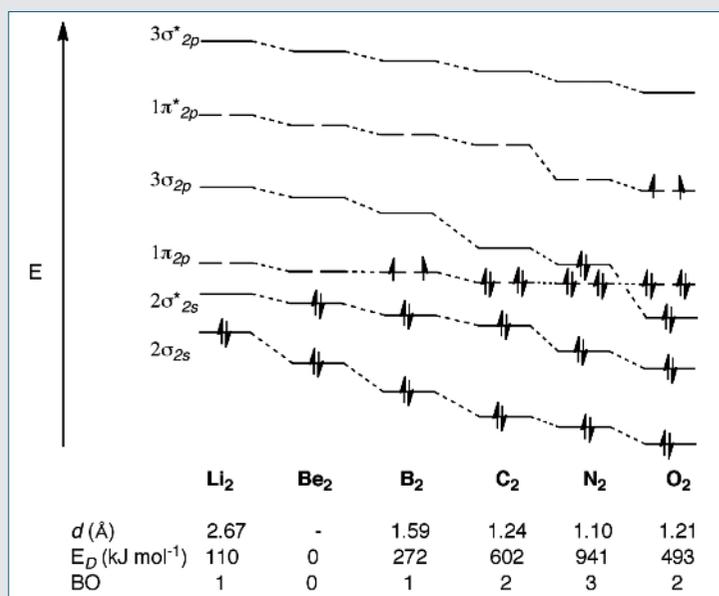


Fig. 1 - Da sinistra: Gilbert N. Lewis (1875-1946), Robert S. Mulliken (1896-1986), Charles A. Coulson (1910-1974), Linus C. Pauling (1901-1994)



Schema 1 - Stato fondamentale di molecole biatomiche omonucleari

Tuttavia, sia per semplificare il calcolo dell'ordine di legame che per spiegare i presunti limiti interpretativi del metodo VB, il legame covalente è descritto anche utilizzando il metodo MO.

Come esempio classico di molecole a diverso ordine di legame formale si considerano molecole biatomiche di elementi del secondo periodo della tavola periodica il cui diagramma MO dello stato fondamentale è riportato nello Schema 1. In questa rappresentazione tutto sembra funzionare alla perfezione. Innanzitutto, la relazione tra energia di dissociazione del legame ( $E_D$ ) e ordine di legame, quindi quella tra distanza di legame ( $d$ ) e forza del legame (indirettamente mutuata dal valore di  $E_D$ ). Ecco spiegata la non esistenza di Be<sub>2</sub>, l'alta stabilità di N<sub>2</sub>, il paramagnetismo di O<sub>2</sub>.

Naturalmente, a ben guardare, ci sono degli aspetti fini che non sono facilmente spiegabili, né possono essere valutati bene senza descrivere anche gli stati elettronici eccitati di ciascuna specie.

## La molecola C<sub>2</sub>

Una prima stranezza salta immediatamente agli occhi. Secondo la descrizione MO canonica, la molecola C<sub>2</sub> contiene un doppio legame costituito da due legami  $\pi$ . La configurazione dello stato fondamentale di questa specie a 8 elettroni di valenza, il cosiddetto *ground-state* (GS), è infatti assegnata come  $|\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4|$ , dove KK indica gli elettroni di core. Che l'assegnazione del GS come uno stato di singoletto sia corretta è confermato dal diamagnetismo osservato sperimentalmente. In altri termini, la componente  $\sigma$  del legame in C<sub>2</sub> sembrerebbe essere assente. Inoltre, il valore della distanza di legame C-C (1,43 Å) è piuttosto basso, certamente più basso che in qualsiasi doppio legame C=C di tipo olefinico. Questo porterebbe al corollario che una coppia di legami  $\pi$  dovrebbe produrre un legame più forte di una combinazione  $\sigma + \pi$ .

Una siffatta descrizione MO di C<sub>2</sub> dovrebbe giustificare la forma **1** (Schema 2), dove la forma **2** è quella preferita secondo una descrizio-

ne VB. Tuttavia, sarebbe sufficiente attribuire un carattere non legante (piuttosto che antilegante) all'orbitale  $\sigma^* 2s$  (di seguito  $\sigma_u 2s$  o  $2\sigma_u$ ) per ripristinare un carattere  $\sigma$  al legame, e rendere i parametri metrici più compatibili con un ordine di legame formale vicino/uguale a 3.

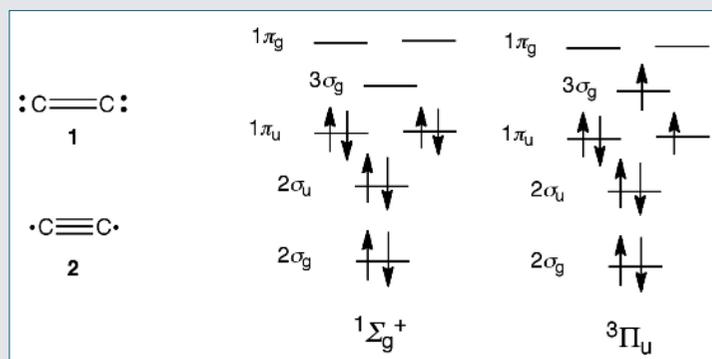
Che C<sub>2</sub> sia un *conundrum* molto interessante non è solo un'opinione di Roald Hoffmann [7], e non da oggi. Si tratta di una molecola semplice che si forma quando il carbonio è sottoposto ad una scarica ad arco, è responsabile del colore blu che vediamo in una fiamma e si pensa abbia un ruolo fondamentale nella formazione e accrescimento di fullereni [8]. Sebbene la sua energia di dissociazione del legame sia abbastanza elevata (602 kJ mol<sup>-1</sup>), C<sub>2</sub> è una molecola isolabile ma relativamente instabile.

Una descrizione più corretta del GS di C<sub>2</sub> nel gruppo puntuale di appartenenza è  $|\text{KK}(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4|$ , il cui simbolo di termine è  $^1\Sigma_g^+$  (Schema 2). Il primo stato eccitato caratterizzato sperimentalmente si trova a soli 8,5 kJ/mol rispetto al GS (quindi a sole 2 kcal/mol) [8] e ha la notazione  $^3\Pi_u$  (Schema 2).

Esistono molti altri stati eccitati della molecola, caratterizzati da energie più elevate e distanze C-C generalmente più rilassate. Quelli a più bassa energia sono riportati in Tab. 1.

## La molecola C<sub>2</sub> rivisitata

Il metodo VB prevede che alla funzione d'onda che descrive C<sub>2</sub> contribuiscano 1.764 strutture canoniche, cioè altrettanti modi diversi di combinare gli 8 orbitali di valenza dei due atomi di C e gli 8 elettroni del sistema (e il relativo spin totale) [9].



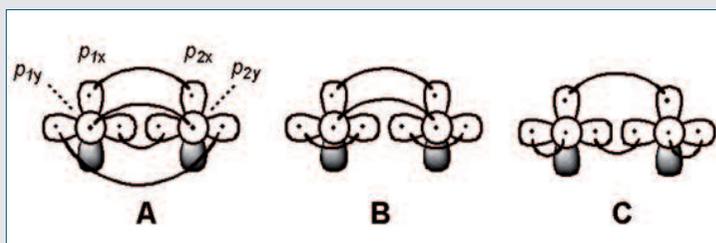
Schema 2

Tab. 1 - Stati elettronici a bassa energia della molecola C<sub>2</sub>, configurazioni e distanze C-C [8]

| Stato               | Configurazione elettronica   | Distanza C-C <sup>a</sup><br>Å | Energia relativa <sup>b</sup><br>kJ/mol (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--|--------------------------------|---|
| $^1\Sigma_g^+$ (GS) | KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>2</sup>  | 1,243                          | --  |
| $^3\Pi_u$           | KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>1</sup> (3 $\sigma_g$ ) <sup>1</sup>   | 1,312                          | 8,5 (716)   |
| $^3\Sigma_g^-$      | KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>1</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>1</sup> (3 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup>   | 1,369                          | 76,97 (6434)  |
| $^1\Pi_u$           | KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>1</sup> (3 $\sigma_g$ ) <sup>1</sup>   | 1,318                          | 100,38 (8391)   |
| $^3\Sigma_u^+$      | KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>1</sup> (3 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_g$ ) <sup>1</sup><br>o KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>4</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>1</sup> (3 $\sigma_g$ ) <sup>1</sup> | 1,23                           | 100,37 (9227)   |
| $^1\Delta_g$        | KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>2</sup> (3 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup>   | 1,535                          | -141,8 (-11858)   |
| $^1\Sigma_g^+$      | KK(2 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2 $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (1 $\pi_u$ ) <sup>2</sup> (3 $\sigma_g$ ) <sup>2</sup>   | 1,253                          | -181,8 (-15196)   |

<sup>a</sup>Ref. 7; <sup>b</sup>Ref. 8.

# FLASHBACK RIVISITANDO



Schema 3 - Esempi di strutture VB che maggiormente contribuiscono al GS di  $C_2$

Di questo enorme numero di contributi solo una minima parte concorre allo stato fondamentale. In particolare, in un recente studio teorico e computazionale a livello *ab initio* sono state considerate le strutture VB che si riferiscono alla situazione elettronica con distribuzione 4- $\sigma$ -4- $\pi$ , con eventuali contributi dovuti alla situazione alternativa 6- $\sigma$ -2- $\pi$ . Anche con questa limitazione, le strutture VB considerate sono state nel considerevole numero di 92 [10].

La prima di queste strutture (**A** nello Schema 3) è quella che contribuisce sostanzialmente alla forma **2**. Intuitivamente, gli orbitali di legame localizzati dell'unità  $C_2$  nascono dalla sovrapposizione di due orbitali ibridi *sp* e delle due coppie di orbitali *p* ( $p_x$  e  $p_y$ ) su ciascun carbonio. In questa guisa si spiegherebbero la componente sigma e la doppia componente  $\pi$  presenti in **2**.

Lo studio teorico e computazionale [10] cercava di dare una risposta a una domanda fondamentale: qual è la migliore rappresentazione dello stato fondamentale della molecola  $C_2$ ? Quella riportata nella forma **1** (con assenza di legame  $\sigma$ ), quella del diradiale **2** in cui si prevede un triplo legame formale, o un'altra ancora? Che d'altra parte ci potrebbe essere più di un contributo allo stato fondamentale sembra essere testimoniato dall'esistenza del tripletto  $^3\Pi_u$  ad una energia molto vicina a quella del singoletto  $^1\Sigma_g^+$ .

Applicando metodi VB estremamente sofisticati, con diverso ma comparabile livello di precisione e completezza, la conclusione degli autori dello studio è stata che allo stato fondamentale di  $C_2$  contribuisce soprattutto la situazione di cui **A** è la struttura paradigmatica, con un contributo minoritario della situazione **C**.

La situazione di legame esemplificata in **B** rappresenta un terzo, e ancora più minoritario, contributo. Questo significa che, secondo l'approccio VB, il modo di legame più importante (47-68% di tutti i contributi) nella posizione di equilibrio è quello rappresentato dalla forma **2**, quello cioè con un triplo legame.

L'altro contributo importante (circa il 25%) è quello che presenta un legame doppio del tipo ( $\sigma+\pi$ ) (struttura **C**).

In altri termini, secondo questo studio la forma con due legami  $\pi$  e nessun legame  $\sigma$  rappresenterebbe solo una minima parte dello stato fondamentale. In pratica, questo equivale a dire che la forma **1** con un doppio legame  $C=C$  è minoritaria sia se considerata nella versione ( $\sigma+\pi$ ) che in quella ( $\pi+\pi$ ).

Gli autori concludevano dicendo che le due più importanti configurazioni che contribuiscono allo stato fondamentale  $^1\Sigma_g^+$  sono la  $|KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4|$  e la  $|KK(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2|$ . Entrambe le configurazioni garantirebbero una spiegazione adeguata della corta distanza

C-C sulla base di orbitali molecolari  $2\sigma_g$  e  $3\sigma_g$  dal carattere fortemente legante e di un orbitale  $2\sigma_u$  con carattere significativamente non legante [10].

## E se $C_2$ avesse un quarto legame?

Già nel 1916 Lewis stabiliva che il massimo ordine di legame possibile per elementi come il carbonio è tre [1]. Questo non lascia scampo a  $C_2$  relativamente alla possibilità di rispettare la regola dell'ottetto. Ma le possibili sorprese per questa molecola non sono finite.

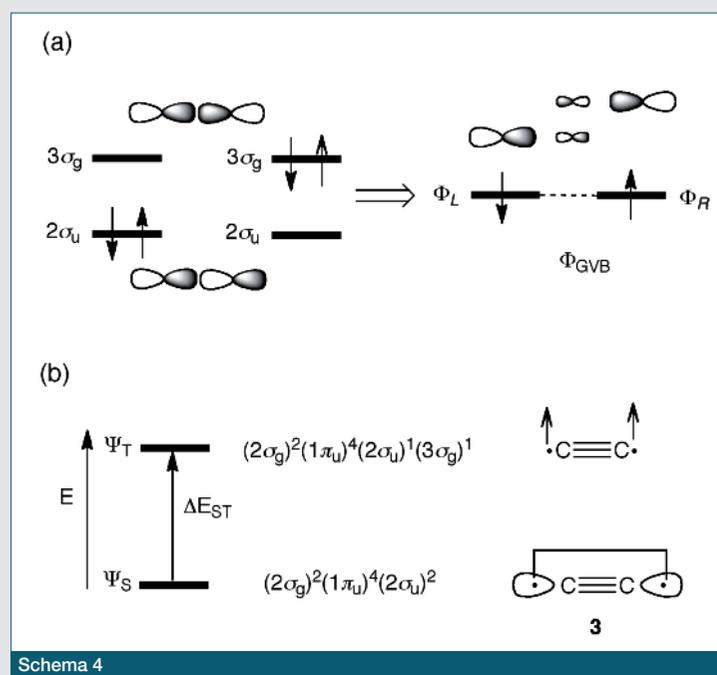
I calcoli più recenti - sia a livello VB che MO (in particolare FCI, cioè Full Configuration Interaction) - puntano infatti verso la presenza di un quarto legame in molecole come  $C_2$  o specie isoelettroniche [11]. Sebbene il quarto legame previsto abbia una forza che è solo una frazione di quella degli altri legami presenti (circa il 15%), la previsione di un quarto legame è di per sé sorprendente. Per spiegarlo bisognerebbe introdurre il termine di legame "invertito", cioè un legame risultante dalla sovrapposizione di orbitali atomici ibridi divergenti.

La proposta di un quarto legame in  $C_2$  parte dall'analisi dettagliata del suo stato fondamentale [11]. A livello FCI, questo stato di singoletto risulta costituito per più dell'80% da due configurazioni principali:

$$\psi_{FCI} = 0,828|KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4| - 0,324|KK(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2| + \dots$$

e dopo un complesso procedimento di rinormalizzazione della funzione d'onda a due configurazioni, nel successivo passaggio alla funzione d'onda GVB [12] si ottengono due orbitali divergenti con uguali caratteristiche ( $\Phi_L$  e  $\Phi_R$ ), a ciascuno dei quali si assegna un elettrone con spin opposto.

Pittorialmente, questa interpretazione dello stato di singoletto è descritta nello Schema 4(a). È stato inoltre calcolato che un eventuale



Schema 4

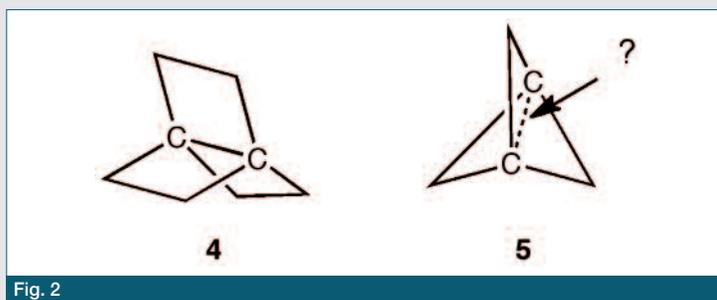


Fig. 2

stato di tripletto (quello derivante dai due elettroni con spin parallelo nei due orbitali, Schema 4b) avrebbe un'energia notevolmente più alta. Allo stato dell'arte, la forma **3** dovrebbe quindi rappresentare la formulazione finale di  $C_2$ . I calcoli prevedono un'energia per il quarto legame di 12-15 kcal/mol (circa la metà di  $\Delta E_{ST}$ ) e un integrale di sovrapposizione  $S$  di 0,4375. A supporto di questa conclusione, lo studio di altre molecole isoelettroniche con  $C_2$  ha messo in evidenza valori di  $S$  per il quarto legame simili o leggermente superiori (0,4585 per  $CN^+$ , 0,5283 per  $BN$ , e 0,4731 per  $CB^-$ ) [11]. La ridotta forza di questa quarta componente del legame sarebbe una conseguenza dell'appaiamento dello spin elettronico in orbitali diversi.

In parole più semplici, il legame nella molecola  $C_2$  avrebbe un carattere di legame triplo ( $1 \sigma + 2 \pi$ ) con l'aggiunta di un debole legame "invertito" che renderebbe trascurabile il carattere di diradiale implicito nella forma **2**. E questo non è l'unico esempio di legame C-C "invertito" che arriva dal gruppo di Sason Shaik e collaboratori.

## Legami invertiti e propellani

Per quanto riguarda il legame C-C in molecole stabili, ne esisterebbero almeno di due tipi diversi. Una prima famiglia di legami C-C, presenti in molecole le più varie che vanno dall'etano al ciclopropano ai [2.2.2]propellani (**4**), corrisponde a legami nei quali è l'accoppiamento tra gli spin a determinare il maggior contributo all'energia di legame (legame covalente classico).

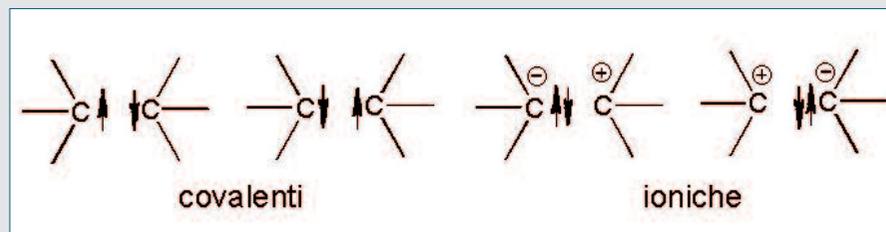
Esisterebbe poi una seconda famiglia di legami pre-

senti in molecole come gli [1.1.1]propellani (**5**) nei quali, accanto a legami C-C classici nelle "ali" del propellano, i due carboni apicali sarebbero legati da un legame "invertito". Per lungo tempo la natura di questo legame "invertito" è rimasta senza una spiegazione univoca e convincente (Fig. 2).

Negli ultimi tempi diversi studi teorici a livello VB di Shaik e collaboratori hanno messo in evidenza che i legami invertiti negli [1.1.1]propellani sono legami con shift di carica (*charge-shift bond*, CS) [13-15]. Questo legame CS non è né covalente né ionico ma è il risultato di una stabilizzazione dovuta alla risonanza tra le diverse strutture (Schema 5). Il caso più classico è il legame F-F presente in  $F_2$  [13].

Rispetto ad un legame covalente classico, in un legame CS il contributo all'energia di legame totale dovuto all'energia di risonanza ionico-covalente deve essere prevalente (cioè maggiore del 50%) rispetto agli altri contributi. La caratteristica fondamentale di un legame con shift di carica è l'assenza di densità elettronica nella regione mediana tra i due nuclei che formano il legame. Ciononostante, le distanze C-C osservate tra i due C apicali negli [1.1.1]propellani (1,58-1,60 Å) sono solo leggermente più lunghe di quelle osservate per classici legami C-C singoli [16] e la componente covalente del legame sembrerebbe addirittura maggiore che nell'etano [14]!

Altre frontiere nell'interpretazione del legame continuano ad aprirsi. Una delle più interessanti è quella rappresentata da legami C-C eccezionalmente lunghi in molecole termicamente stabili [17]. Evidenze sperimentali molto recenti rappresentano una sfida interpretativa per i chimici [18], una sfida affrontata da Pauling già molti anni fa [2], e che rimane ancora molto attuale.



Schema 5 - Strutture VB risonanti per un legame singolo C-C di tipo classico

## Bibliografia

- [1] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 762.  
 [2] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (NY), 1939.  
 [3] C.A. Coulson, *Valence*, Clarendon Press, Oxford, 1952.  
 [4] R. Hoffmann *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 750.  
 [5] P. Ball, *Nature*, 2011, **469**, 26.  
 [6] E. Arunan *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637.  
 [7] R. Hoffmann, *Am. Sci.*, 1995, **83**, 309.  
 [8] A. Van Orden, R.J. Saykally, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2313.  
 [9] Il numero totale è calcolato secondo una formula complicata che tiene conto dello spin totale  $S$ , del numero di orbitali  $m$  e del numero di elettroni  $N$ .  
 [10] P. Su *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 121.  
 [11] S. Shaik *et al.*, *Nature Chem.*, 2012, **4**, 195.  
 [12] G.A. Peterson, *PNAS*, 1974, **71**, 2795.  
 [13] S. Shaik *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 6358.  
 [14] W. Wu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 1407.  
 [15] a) S. Shaik *et al.*, *ChemPhysChem*, 2009, **15**, 2658;  
 b) S. Shaik *et al.*, *Nature Chem.*, 2009, **1**, 443.  
 [16] M. Messerschmidt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3925.  
 [17] A.A. Zavitsas, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 897.  
 [18] P.R. Schreiner *et al.*, *Nature*, 2011, **477**, 308.