
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI GIACOMETTI, GIORGIO RIGATTI, GIORGIO
ORLANDI

Anomalie magnetiche e polarizzazione dei legami negli alogenometani

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.6, p. 866–873.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_6_866_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica teorica. — *Anomalie magnetiche e polarizzazione dei legami negli alogenometani.* Nota di GIOVANNI GIACOMETTI, GIORGIO RIGATTI e GIORGIO ORLANDI, presentata (*) dal Socio G. SEMERANO.

INTRODUZIONE.

La meccanica quantistica rende possibile, in linea di principio, il calcolo a priori delle proprietà magnetiche delle molecole sulla base delle funzioni d'onda e delle energie dei vari stati elettronici delle molecole stesse.

La componente zz del tensore χ_M , suscettività magnetica molare, è data al II ordine dalla nota relazione di van Vleck [1]

$$(1) \quad (\chi_M)_{zz} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle + \frac{Ne^2}{2m^2c^2} \sum'_n \frac{\langle 0 | L_z | n \rangle^2}{E_n - E_0}$$

dove: x_i, y_i, z_i sono le coordinate dell' i -esimo elettrone, L_z la componente z del momento angolare totale, Σ' la somma su tutti gli stati elettronici eccitati, E_n l'energia associata allo stato n -esimo.

La suscettività diamagnetica è cioè composta di due termini: il primo è il termine di Langevin o diamagnetico (χ_M^d), che rappresenta la reazione degli elettroni al campo magnetico come se fossero liberi di ruotare nello spazio molecolare. Il secondo termine, di segno opposto al primo o paramagnetico (χ_M^p), rende conto dell'impedimento ai moti elettronici dovuto ai nuclei presenti.

D'altra parte il trattamento empirico dei valori delle suscettività magnetiche secondo Pascal dimostra che il diamagnetismo molecolare dei composti saturi si può esprimere in generale come una somma di contributi atomici caratteristici che sono ampiamente trasferibili da molecola a molecola. Ciò è comprensibile se si pensa che per un atomo con un certo intorno molecolare una gran parte della suscettività è dovuta agli elettroni interni dell'atomo che contribuiscono solo al primo termine della (1) muovendosi in un campo essenzialmente centrale ed identico da molecola a molecola. Gli elettroni di valenza poi contribuiscono anche al termine paramagnetico della (1) ma, essendo nei composti saturi il campo molecolare limitato essenzialmente ai due centri del legame localizzato cui appartiene quel determinato elettrone, anche questo contributo si trasporta grosso modo invariato di molecola in molecola fintantoché sussiste quel particolare legame.

Nelle serie degli alogeno-metani i valori delle suscettività diamagnetiche deviano fortemente dalla regola di Pascal [2]. Precisamente la sostituzione successiva di un atomo di idrogeno con uno di alogeno non provoca un aumento costante della χ_M , ma un aumento decrescente al crescere dell'alogenazione.

(*) Nella seduta del 17 giugno 1965.

Un andamento simile è presentato anche da altre serie di alogeno derivati [3], e non è quindi una caratteristica particolare degli alogeno-metani.

I valori delle suscettività magnetiche e delle deviazioni dall'additività per i cloro- e bromo-metani sono riportati in Tabella I [4].

Poiché χ_M^d è certamente, come abbiamo esposto, il termine che gode maggiormente delle proprietà di additività, per spiegare l'andamento sperimentale bisogna ammettere per l'alogenazione un incremento di χ_M^p maggiore di quanto previsto dall'additività, cioè una χ_M^p supplementare. Tale χ_M^p supplementare venne attribuita da Pascal [5] e Lacher [4] alle interazioni alogeno-alogeno ed in minor misura a quelle alogeno-idrogeno. Una valutazione quantitativa anche approssimata di tali effetti non è però stata neppure tentata.

TABELLA I.

Suscettività diamagnetiche molari di alogenometani.

COMPOSTO	$-\chi_M \cdot 10^6$ sperim.	$-\chi_M \cdot 10^6$ calcol. (*)	$\Delta\chi_M \cdot 10^6$
CH ₄	16	—	—
CH ₃ Cl	32	(32)	0
CH ₂ Cl ₂	46,6	48	1,4
CHCl ₃	58,6	64	5,4
CCl ₄	66,8	80	13,2
CH ₃ Br	42,8	(42,8)	0
CH ₂ Br ₂	65,9	69,6	3,7
CHBr ₃	82,2	96,4	14,2
CBr ₄	93,7	123,2	29,5

(*) Assumendo un contributo additivo per la sostituzione di un atomo di idrogeno con uno di alogeno.

D'altra parte un altro fattore che potrebbe avere notevole influenza nel determinare le variazioni di suscettività magnetica potrebbe essere la diversa polarizzazione dei legami carbonio-alogeno al variare dell'alogenazione al carbonio.

Una recente teoria dovuta a Pople [6] riesce, mediante drastiche approssimazioni analoghe a quelle del classico metodo di Hückel, ad esprimere la χ_M in termini atomici facilmente calcolabili. In particolare è facile con tale teoria tener conto di una eventuale variazione di polarizzazione. Si è perciò voluto esaminare, utilizzando la teoria di Pople, se tale fattore è importante nel determinare le anomalie magnetiche nelle serie dei cloro- e dei bromometani.

CENNO ALLA TEORIA DI POPLÉ.

La teoria di Pople, benché ciò non appaia chiaramente dal lavoro citato [6], non è altro che la traduzione della (1) in termini di orbitali molecolari nella approssimazione LCAO.

La funzione d'onda ψ^0 , per lo stato fondamentale a gusci chiusi, avrà la forma:

$$\psi^0 \equiv \psi^0 = \Phi_1(1) \bar{\Phi}_1(2) \cdots \Phi_n(p) \bar{\Phi}_n(p+1) \cdots \bar{\Phi}_{L/2}(L)$$

dove i Φ sono degli orbitali molecolari ortogonali doppiamente occupati dagli L elettroni.

La funzione d'onda va intesa antisimmetrizzata, ma dato che gli operatori che compaiono nella (1) sono tutti monoelettronici non è necessario indicare esplicitamente l'antisimmetrizzazione.

Le funzioni d'onda per gli stati eccitati che compaiono nel secondo termine della (1) avranno la forma:

$$\psi_n \equiv \psi_n^\lambda = \Phi_1(1) \bar{\Phi}_1(2) \cdots \Phi_n(p) \bar{\Phi}_\lambda(p+1) \cdots \bar{\Phi}_{L/2}(L)$$

in cui un elettrone è stato eccitato dall'orbitale doppiamente occupato Φ_k all'orbitale virtuale Φ_λ .

Anche in questo caso basta scrivere la funzione prodotto invece della combinazione lineare di determinanti di Slater.

Non è necessario considerare stati doppiamente eccitati perché l'elemento non diagonale di L_z va a zero in tutti questi casi.

Occorre notare a questo punto che, affinché la (1) sia valida, occorre che le funzioni d'onda siano «gauge invariant». L'invarianza è soddisfatta in prima approssimazione per le funzioni d'onda di cui sopra se ci si limita a considerare campi magnetici piccoli [6].

Con queste funzioni d'onda la (1) diventa:

$$(2) \quad (\chi_M)_{zz} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_{n=1}^{L/2} 2 \langle \Phi_n | x^2 + y^2 | \Phi_n \rangle + \frac{Ne^2}{2m^2c^2} \sum_{k=1}^{L/2} \sum_{\lambda=(L/2)+1}^L \frac{\langle \Phi_k | L_z | \Phi_\lambda \rangle^2}{E_{\lambda k} - E_0}.$$

Se ora si espandono gli orbitali Φ_k come combinazioni lineari di orbitali atomici.

$$\Phi_n = \sum_i c_{in} \varphi_i$$

la (2) diventa:

$$(3) \quad (\chi_M)_{zz} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_n 2 \sum_{i,j} c_{in} c_{jn} \langle \varphi_i | x^2 + y^2 | \varphi_j \rangle + \frac{Ne^2}{2m^2c^2} \sum_n \sum_\lambda \frac{1}{E_{\lambda n} - E_0} \cdot \\ \cdot \sum_{i,j} c_{in} c_{i\lambda} \langle \varphi_i | L_z | \varphi_j \rangle \sum_{l,m} c_{ln} c_{m\lambda} \langle \varphi_l | L_z | \varphi_m \rangle.$$

Nell'approssimazione in cui si trascura il ricoprimento tra gli orbitali atomici, il primo termine della (3) diventa:

$$(4) \quad (\chi_M^d)_{zz} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_{\kappa} \sum_i 2c_{i\kappa}^2 \langle \varphi_i | x^2 + y^2 | \varphi_i \rangle.$$

Raggruppando i vari termini in contributi atomici si può scrivere

$$(5) \quad (\chi_M^d)_{zz} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_A \sum_i P_{ii} \langle x^2 + y^2 \rangle_{ii} = \sum_A (\chi_A^d)_{zz}$$

dove P_{ii} è un elemento della matrice densità di popolazione e $(\chi_A^d)_{zz}$ è il contributo diamagnetico dell'atomo A, che si può considerare dato dalla formula di Langevin.

In effetti questo termine dipende anche in parte dalla struttura dei legami. Le variazioni delle densità di carica P_{ii} interessano solo gli orbitali di valenza e sono quindi solo una piccola frazione della carica totale mentre il termine che le moltiplica è dell'ordine di grandezza della costante di Pascal divisa per il numero degli elettroni. Si può quindi assumere, come già detto, che il contributo diamagnetico di un atomo sia una proprietà caratteristica dell'atomo stesso.

Per il secondo termine della (3), considerando solo orbitali di tipo *s* e *p*, e sempre nell'approssimazione di trascurare il ricoprimento tra orbitali atomici, ricordando che

$$l_z p_x = p_y, \quad l_z p_y = -p_x, \quad l_z p_z = 0,$$

si ha che $\langle \varphi_i | l_z | \varphi_j \rangle$ è diverso da zero solo se:

$$(I) \quad \varphi_i = p_{x_A} \quad \text{e} \quad \varphi_j = p_{y_A}$$

oppure

$$(II) \quad \varphi_i = p_{y_A} \quad \text{e} \quad \varphi_j = p_{x_A}.$$

Nel primo caso l'elemento di matrice vale 1, nel secondo -1.

Di conseguenza, raggruppando anche qui i singoli termini atomici, si ha:

$$(6) \quad (\chi_M^p)_{zz} = \frac{Ne^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 \pi^2} \frac{1}{\Delta E} \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_A \sum_B (c_{\kappa x_A} c_{\lambda y_A} - c_{\kappa y_A} c_{\lambda x_A}) \cdot (c_{\kappa x_B} c_{\lambda y_B} - c_{\kappa y_B} c_{\lambda x_B})$$

i cui denominatori sono stati portati fuori della sommatoria facendone una media opportuna.

La (6) può essere scritta:

$$(7) \quad (\chi_M^p)_{zz} = \frac{Ne^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 \pi^2} \frac{1}{\Delta E} \sum_A \sum_B [P_{x_A x_B} (2\delta_{AB} - P_{y_A y_B}) + P_{y_A y_B} (2\delta_{AB} - P_{x_A x_B}) + 2P_{x_A y_B} P_{x_B y_A}]$$

$$(8) \quad = \frac{Ne^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 \pi^2 \Delta E} \sum_A (Q_A)_{zz}$$

$$(9) \quad = \frac{Ne^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 \pi^2 \Delta E} (Q)_{zz}$$

dove δ è il simbolo di Kronecker.

Analogamente, per il valore medio del tensore

$$(10) \quad \chi_M^p = \frac{Ne^2 \hbar^2}{4 \pi^2 m^2 c^2} \frac{Q_t}{\Delta E}$$

dove Q_t è la media di Q_{xx} , Q_{yy} e Q_{zz} cioè $Q_t = 1/3 (Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz})$.

In base alla [7] dalla conoscenza di ΔE e della matrice P si può perciò ottenere χ_M^p .

APPLICAZIONE AI CLORO- E BROMO-METANI.

Nei limiti delle stesse approssimazioni usate dal Pople, la matrice P è strettamente legata ai momenti elettrici di legame che si ricavano dai momenti dipolari sperimentali. Infatti dai valori dei momenti elettrici per i cloro- e bromo-metani è possibile risalire alla polarità del legame λ e quindi alle matrici P e Q per mezzo della (7) e della

$$(11) \quad \frac{\mu}{eR} = \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1}$$

in cui μ è il momento elettrico del legame, e la carica dell'elettrone, R la lunghezza del legame, λ il coefficiente che appare nell'orbitale molecolare $\psi = N(C + \lambda X)$, C essendo l'orbitale ibrido del carbonio e X l'orbitale dell'alogeno. I dati di partenza sono stati desunti dal Bykov [8]. I valori di λ e P per il carbonio e gli alogenuri sono riportati in Tabella II, mentre i valori per le Q atomiche e molecolari sono riportati in Tabella III.

Dalla conoscenza delle Q_t in base alla (10) si ricava χ_M^p che espresso in cc risulta uguale a

$$(12) \quad \chi_M^p = \frac{32,3}{\Delta E} Q_t \cdot 10^{-6} \quad (\Delta E \text{ in e.V.}).$$

Possiamo già osservare da un punto di vista puramente qualitativo, assumendo che ΔE rimanga identica per tutte le molecole, che Q_t e quindi χ_M^p relativi alla sostituzione di un idrogeno con un alogeno, vanno crescendo con l'alogenazione; di conseguenza $\Delta \chi_M$ decresce al crescere dell'alogenazione come si verifica sperimentalmente.

Per un confronto quantitativo tra le deviazioni riscontrate sperimentalmente e quelle provocate dalla variabile polarizzazione del legame C—X, che sono quelle qui calcolate, consideriamo le seguenti relazioni:

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \chi_{CH_3X} - \chi_{CH_4} = \chi_X^d - \chi_H^d + 32,3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{Q_{CH_3X}}{\Delta E_{CH_3X}} - \frac{Q_{CH_4}}{\Delta E_{CH_4}} \right] \\ \chi_{CH_2X_2} - \chi_{CH_3X} = \chi_X^d - \chi_H^d + 32,3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{Q_{CH_2X_2}}{\Delta E_{CH_2X_2}} - \frac{Q_{CH_3X}}{\Delta E_{CH_3X}} \right] \\ \chi_{CHX_3} - \chi_{CH_2X_2} = \chi_X^d - \chi_H^d + 32,3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{Q_{CHX_3}}{\Delta E_{CHX_3}} - \frac{Q_{CH_2X_2}}{\Delta E_{CH_2X_2}} \right] \\ \chi_{CX_4} - \chi_{CHX_3} = \chi_X^d - \chi_H^d + 32,3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{Q_{CX_4}}{\Delta E_{CX_4}} - \frac{Q_{CHX_3}}{\Delta E_{CHX_3}} \right] \end{array} \right.$$

TABELLA II.

Coefficienti di polarità (λ) dei legami C—X ed elementi diagonali delle matrici P atomiche per i vari alogenometani ().*

COMPOSTO	λ	CARBONIO			ALOGENO		
		P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}
CH ₃ Cl	1,296	0,795	0,943	0,943	1,254	2	2
CH ₂ Cl ₂	1,224	0,824	0,847	0,943	1,200	2	2
CHCl ₃	1,171	0,918	0,843	0,843	1,157	2	2
CH ₃ Br	1,260	0,815	0,943	0,943	1,227	2	2
CH ₂ Br ₂	1,183	0,851	0,869	0,943	1,167	2	2
CHBr ₃	1,150	0,922	0,861	0,861	1,139	2	2

(*) Assumendo per tutti i composti $\mu_{C-H} = 0,3$ D con l'atomo di carbonio positivo, e $\lambda_{CH} = 1,06$.

TABELLA III.

Valori di Q_C , Q_X e Q_t per gli alogenometani.

COMPOSTO	Q_C	Q_X	Q_t
CH ₄	1,993	—	1,993
CH ₃ Cl	1,982	0,995	2,977
CH ₂ Cl ₂	1,969	1,066	4,108
CHCl ₃	1,966	1,124	5,339
CCl ₄ (*)	1,965	1,156	6,590
CH ₃ Br	1,984	1,031	3,014
CH ₂ Br ₂	1,980	1,111	4,202
CHBr ₃	1,973	1,147	5,416
CBr ₄ (*)	1,970	1,170	6,650

(*) I valori relativi a CCl₄ e CBr₄ sono stati estrapolati da quelli relativi alle altre molecole.

I valori di Q sono già stati calcolati. La $\overline{\Delta E}$ di eccitazione per ogni molecola, può venir presa come la media delle energie di eccitazione dall'orbitale legante a quello antilegante relative ai legami che compaiono nella molecola stessa, che si possono a loro volta assimilare alle energie di legame, che sono [9]:

per CH, 3,78 eV;

per CCl, 2,88 eV;

per CBr, 2,34 eV.

Imponendo che sia verificata la prima delle [13] si ricava $\chi_X^d - \chi_H^d$ e usando questo valore si trovano le $\Delta\chi$ molecolari dalle altre tre relazioni.

I risultati sono riportati in Tabella IV.

TABELLA IV.

Confronto tra i $\Delta\chi$ calcolati secondo le (13) e i $\Delta\chi$ sperimentali per gli alogeno metani.

COMPOSTI	$\Delta\chi \cdot 10^6$ calcol. (*)	$\Delta\chi \cdot 10^6$ sperim.
CH ₃ Cl—CH ₄	(— 16,00)	— 16,00
CH ₂ Cl ₂ —CH ₃ Cl	— 13,22	— 14,6
CHCl ₃ —CH ₂ Cl ₂	— 10,32	— 12,0
CCl ₄ —CHCl ₃	— 7,65	— 8,2
CH ₃ Br—CH ₄	(— 26,8)	— 26,8
CH ₂ Br ₂ —CH ₃ Br	— 22,35	— 23,1
CHBr ₃ —CH ₂ Br ₂	— 17,80	— 16,3
CBr ₄ —CHBr ₃	— 11,23	— 11,5

(*) Con:

$$\chi_{Cl}^d - \chi_H^d = -26,02 \cdot 10^{-6};$$

$$\chi_{Br}^d - \chi_H^d = -38,24 \cdot 10^{-6}.$$

L'accordo tra le $\Delta\chi$ calcolate e sperimentali è buono; inoltre anche i valori per $\chi_{Cl} - \chi_H$ e per $\chi_{Br} - \chi_H$ sono abbastanza vicini a quelli che compaiono usualmente in letteratura e che sono rispettivamente circa — 20 e — 30 · 10⁻⁶.

CONCLUSIONI.

Possiamo in definitiva concludere anche su un piano quantitativo che la polarizzazione variabile dei legami C—X negli alogeno-metani e nelle serie omologhe è una causa importante, e forse la sola delle deviazioni dalla additività delle suscettività magnetiche,

Per confermare questo punto di vista sarebbe ora opportuno estendere l'indagine ai fluoro e iodio derivati per i quali non sono disponibili attualmente dati sperimentali sufficienti.

Per rendere conto dell'effetto di interazione alogeno-alogeno dal punto di vista teorico è fondamentale la considerazione della sovrapposizione degli orbitali di un alogeno con quelli dell'altro.

Ora la teoria di Pople, fondata sull'approssimazione della sovrapposizione nulla, non è certo adatta a rendere conto di tale effetto. Per riuscire in questo intento occorrerà riformulare la teoria di Pople includendo anche la sovrapposizione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] VAN VLECK, *Electric and magnetic susceptibilities*, Oxford Press, New York (1937).
- [2] PASCAL, « Ann. Chim. et Phys. », 19, 5 (1910).
- [3] GIACOMETTI et al., « Ric. Scient. », 22, 1201 (1952).
- [4] LACHER, « J.A.C.S. », 69, 2067 (1947); *ibid.*, 71, 1787 (1949); *ibid.*, 72, 33 (1950).
- [5] PASCAL, « Compt. Rend. », 217, 657 (1943).
- [6] POPLÉ, « J.C.P. », 37, 53 (1962).
- [7] COULSON, *Valence*, Oxford University Press (1961).
- [8] BYKOV, *Electronic charges of bonds in organic compounds*, Pergamon Press (1964).
- [9] PAULING, *The nature of chemical bond*, Cornell C. P., New York (1960).

RIASSUNTO. — La regola dell'additività per il diamagnetismo molecolare non viene osservata dagli alogenometani e la deviazione è tanto maggiore quanto più forte è l'alogenazione. Tali anomalie erano state attribuite alle interazioni tra alogeno e alogeno e, in minor misura, a quelle tra alogeno ed idrogeno. Riesaminando, sulla base di recenti punti di vista teorici, le serie dei cloro e bromo-metani si è trovato che esiste certamente un'altra importante causa delle deviazioni magnetiche e precisamente la variazione di polarità del legame carbonio-alogeno al variare della alogenazione.