



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
141° (2023), Vol. IV, fasc. 1, pp. 263-267
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-55-3

L'approccio del legame di valenza nel suo sviluppo storico critico

ALESSANDRO MOTTA

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"
Piazzale Aldo Moro, 6 – 00185 Roma
E.mail: alessandro.motta@uniroma1.it • ORCID: 0000-0003-0235-2088

Abstract – This contribution aims to trace the development of valence bond model from its origins, drawing inspiration from Linus Pauling's contributions. It then focuses on the recent steps in its evolution, where a new type of bond called charge shift bonding (CSB) has been introduced alongside the classic ionic and covalent bonds. In the context of a modern rationalization of the foundations of chemical bonding, it is also interesting to understand which tools provided by valence bond approach are still useful in describing and explaining chemical bonding for the general chemistry education that students encounter in their early academic years. Finally, the evolution of valence bond model is compared with the corresponding development of molecular orbital approach to understand the historical reasons for the contrast between the two perspectives. This analysis highlights the equivalence and complementarity of the two models in rationalizing chemical bonding.

Keywords: chemical bonding, resonance, orbitals, quantum chemistry

Riassunto – Questo contributo vuole ripercorrere lo sviluppo del modello del legame di valenza dalle sue origini prendendo spunto dal contributo di Linus Pauling per soffermarsi poi sugli ultimi passi della sua evoluzione in cui è stato introdotto un nuovo tipo di legame detto a spostamento di carica (*charge shift bonding*, CSB) ad affiancare i classici legami ionico e covalente. Nella prospettiva di una moderna razionalizzazione dei fondamenti del legame chimico, risulta inoltre interessante capire, quanti e quali degli strumenti messi a disposizione dall'approccio del legame di valenza possono ritenersi ancora utili nella descrizione e nella spiegazione del legame chimico per l'insegnamento della chimica generale che gli studenti affrontano nei primi anni accademici. Infine, l'evoluzione del modello del legame di valenza è messa a confronto con il relativo sviluppo del modello dell'orbitale molecolare per capire le ragioni storiche del contrasto tra le due prospettive e mettere in luce l'equivalenza e la complementarità dei due approcci nella razionalizzazione del legame chimico.

Parole chiave: legame chimico, risonanza, orbitali, meccanica quantistica

Nel 1916 un corposo articolo di Gilbert N. Lewis intitolato «*The atom and the molecule*» poneva le basi per lo sviluppo della notazione chimica moderna applicata alla struttura delle molecole [1]. Oggi i simboli e le formule di struttura di Lewis sono praticamente ubiquitari nel modo in cui i chimici rappre-

sentano le molecole. Pur nel contesto teorico dei primi del Novecento, l'articolo di Lewis presentava molti concetti che hanno poi trovato una collocazione all'interno della meccanica quantistica. Giusto per elencare quelli più rappresentativi:

- l'idea del legame tra due atomi dovuto alla condivisione di una coppia di elettroni. Condivisione battezzata qualche anno più tardi «covalenza» da Irving Langmuir [2];
- la possibilità di formare più di un legame covalente tra due atomi;
- la differente forza con cui due atomi legati attirano a sé la coppia di elettroni condivisi come origine della polarità dei legami e delle molecole;
- la «tautomeria» tra le possibili disposizioni delle coppie elettroniche in una molecola;
- la possibilità di un atomo tetraedrico (e non cubico) per spiegare la geometria di molecole come il metano.

Circa dieci anni dopo la pubblicazione dell'articolo di Lewis, il legame ad elettroni condivisi trovava una collocazione nella cornice della meccanica quantistica grazie ad un articolo di Heitler e London [3] in cui la condivisione elettronica veniva tradotta in termini di risonanza tra due configurazioni simmetriche degli elettroni (a e b in figura) negli atomi coinvolti.

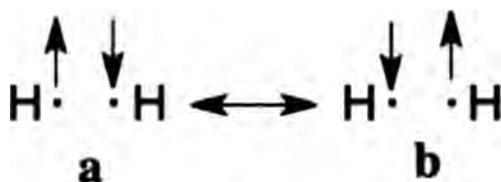


Fig. 1. Rappresentazione del legame covalente in termini di risonanza tra due configurazioni elettroniche simmetriche non distinguibili.

Veniva formalizzato quello che da allora sino ad oggi si chiama legame covalente.

Tra il 1931 e il 1933 con una serie di articoli intitolati «*The Nature of the Chemical Bond*» [4]-[9], Linus Pauling ampliava il lavoro di Heitler e London formalizzando nella cornice quantistica le molteplici idee esposte da Lewis nell'articolo del 1916: i legami multipli vengono classificati in σ e π in base alla simmetria rispetto all'asse di legame come era già stato proposto da Friedrich Hund nello stesso periodo [10]; si definisce l'elettronegatività come quella proprietà degli atomi responsabile della polarità dei legami e delle molecole; il termine tautomeria usato da Lewis trova la sua collocazione nel con-

testo di risonanza tra configurazioni equivalenti e l'atomo tetraedrico viene giustificato con il concetto di ibridizzazione tra orbitali atomici. I lavori di Pauling, oltre a riproporre in toto le idee di Lewis, aggiungevano nuovi ingredienti che servivano per descrivere la pleora di legami nelle molecole: si definiscono il legame ad un elettrone, il legame a tre elettroni e il legame dativo (Fig. 2) che, insieme al legame covalente e ai concetti di ibridizzazione e risonanza, costituiscono i pilastri concettuali su cui si basa l'approccio del legame di valenza (VB).

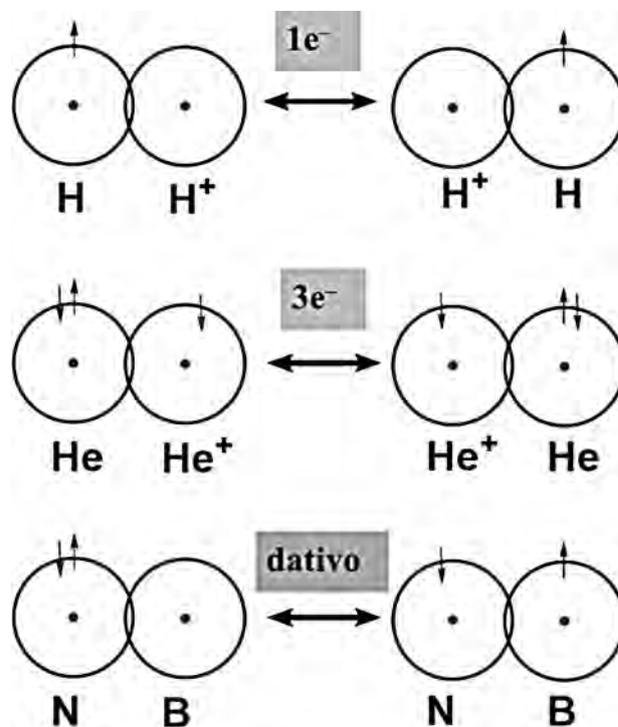


Fig. 2. Rappresentazione della risonanza tra due configurazioni elettroniche asimmetriche nel legame ad un elettrone, a tre elettroni e nel legame dativo.

Poco prima dei lavori di Linus Pauling, tra il 1927 e il 1930 uscivano una serie di pubblicazioni a firma di Robert Mullikan [11] e di Friedrich Hund [12] che affrontano il problema della descrizione del legame chimico con un approccio differente, ma sempre all'interno della cornice quantistica. Nasceva l'approccio dell'orbitale molecolare (MO) la cui prospettiva è completamente differente da quella VB. In questo caso, la configurazione elettronica viene ricavata con le stesse regole dell'*aufbau* usate per costruire le configurazioni atomiche a partire, questa volta, dal campo di forza generato da tutti i nuclei presenti nella molecola. Inoltre, ogni elettrone si muove come una particella indipendente nel campo me-

dio generato dagli altri elettroni. Nell'approccio MO si perde del tutto il concetto di legame covalente (coppia di elettroni localizzata tra due atomi), visto che le coppie di elettroni sono descritte da orbitali delocalizzati sull'intera molecola.

Viene riconosciuta quasi subito l'equivalenza tra i due approcci nel loro potere predittivo e descrittivo delle molecole [13], [14], ma nonostante questo nasce una rivalità epistemologica tra i sostenitori dei due approcci di cui ancora oggi si sente l'eco (*vide infra*).

Sebbene il linguaggio usato del modello VB prevalga nella didattica di base (risonanza, ibridizzazione, elettro-negatività, covalenza dei legami, etc.), oggi il modello MO è considerato l'approccio con maggiore solidità epistemologica. Questa convinzione è stata in parte alimentata dalla facile implementazione dell'approccio MO nei codici di calcolo. A partire dagli anni '70 infatti, lo sviluppo di elaboratori elettronici sempre più potenti ha permesso il diffondersi dell'approccio MO attraverso l'uso di algoritmi chiamati nel complesso *ab initio*, di cui il metodo Hartree-Fock (HF) e i suoi raffinamenti (metodi post HF) rappresentano le varianti più conosciute. Di contro, l'utilizzo di metodologie di calcolo basate sull'approccio VB è stato frenato dalla difficoltà di implementare tali metodologie in codici di calcolo altrettanto performanti. Oggi la stragrande maggioranza dei calcoli quantomeccanici che si possono trovare nella letteratura scientifica adottano l'approccio MO. La convinzione della maggiore stabilità epistemologica del modello MO rispetto a quello VB è, però, dovuta anche ad una serie di falsi miti che si sono perpetrati fino ai giorni nostri e che emergono da una serie di critiche infondate di volta in volta smentite.

La prima critica riguarda l'utilizzo del concetto di ibridizzazione che è stata considerata come una inutile, se non inappropriata, assunzione adottata col solo scopo di far quadrare i conti. Ancora nel 2011 [15] e nel 2017 [16] si può trovare traccia di questa critica nella letteratura scientifica. L'inconsistenza di questa critica emerge considerando che gli orbitali sono entità matematiche non associate direttamente ad un osservabile fisico. Quindi, speculare solo sulla rappresentazione orbitalica non può bastare per stabilire se un approccio ha solide basi epistemologiche. Viceversa, la costruzione della densità elettronica complessiva a partire dalla rappresentazione orbitalica può discriminare l'appropriatezza di un modello visto che la densità elettronica è una proprietà osservabile sperimentalmente. Ebbene, i modelli MO e VB se spinti al loro massimo grado di precisione, convergono alla stessa densità elettronica in accordo con quella sperimentale. È co-

me se i due approcci partendo da un diverso set di mattoncini, conducessero alla medesima costruzione. Da questo punto di vista era noto già dagli anni '60 che attraverso le cosiddette trasformazioni unitarie è possibile convertire la rappresentazione delocalizzata (MO) in quella localizzata (VB) e viceversa [17], [18].

Una seconda critica mossa alla rappresentazione VB proviene dalla previsione degli spettri di fotoemissione. Le energie degli orbitali molecolari calcolati sul sistema neutro a livello HF sembrano ricalcare perfettamente gli spettri di fotoemissione (teorema di Koopmans) offrendo con immediatezza l'immagine di elettroni che vengono «espulsi dai loro orbitali». Di contro, il modello VB non mostra alcuna correlazione tra gli spettri di fotoemissione e gli orbitali di legame calcolati per la molecola neutra. Sembra quindi che la rappresentazione orbitalica offerta dall'approccio MO sia più adatta rispetto alla VB. In realtà, anche l'approccio VB è in grado di spiegare gli spettri di fotoemissione se il calcolo coinvolge anche lo stato finale del processo di fotoionizzazione (la formazione del catione). La forza dell'approccio MO nel simulare con immediatezza gli spettri di fotoemissione deriva dal fatto che gli orbitali molecolari rispecchiano intrinsecamente la simmetria molecolare, mentre quelli VB no. È bene a questo punto sottolineare che per sistemi fortemente correlati, la rappresentazione degli orbitali molecolari a livello HF non è più in grado di simulare gli spettri di fotoemissione e che in questi casi anche l'approccio MO deve ricorrere al calcolo dello stato finale del processo di fotoionizzazione. Anche in questo frangente emerge che non esiste una rappresentazione più solida dell'altra, ma solo una rappresentazione più appropriata in termini di facilità di utilizzo e di interpretazione dei fatti sperimentali. D'altronde ricordiamo che l'approccio MO è stato sviluppato proprio partendo da questioni di spettroscopia.

Infine, aggiungiamo alla lista delle critiche, il falso mito secondo il quale l'approccio VB non predice il paramagnetismo della molecola diossigeno. Ancora oggi, molti testi di chimica generale adottati nei primi anni dei corsi di scienze, presentano il metodo MO come un superamento di quello VB proprio sulla base di questo falso mito. Solo per citare alcuni esempi:

«nessuno di questi metodi [tra cui VB] è in grado di spiegare gli spettri elettronici delle molecole, il paramagnetismo dell'ossigeno o perché H_2^+ sia una specie stabile» [19],

«Ne risulta che la struttura [elettronica di O_2] derivante dalla teoria del legame di valenza è inconsistente con gli esperimenti e non può essere accettata come una descrizione del legame» [20],

«In base all'approccio di Lewis e alla teoria VB, O₂ dovrebbe essere diamagnetico. In realtà, invece, l'ossigeno è risultato essere paramagnetico proprio come suggerito dalla teoria MO» [21],

«L'evidenza sperimentale, indica, però, che la molecola di ossigeno è paramagnetica. L'approccio MO, al contrario di quello del legame di valenza, può spiegare questa proprietà» [22],

«Perché O₂ è paramagnetico? Le strutture di Lewis e la teoria del legame di valenza non riescono a rispondere a questa domanda, la teoria dell'orbitale molecolare spiega bene questi risultati sperimentali» [23],

«Nella struttura di Lewis dell'O₂ come nel modello del legame di valenza dell'O₂ tutti gli elettroni sembrano appaiati...» [24],

«Con O₂ si vede realmente la potenza della teoria MO rispetto alle teorie basate sugli orbitali localizzati. Per anni è sembrato impossibile conciliare le teorie del legame con la forza del legame e il comportamento paramagnetico di O₂» [25].

A partire dalla nascita dell'approccio VB e in tutto il suo sviluppo, la descrizione della molecola di O₂ è sempre stata corretta nel prevederne il carattere paramagnetico utilizzando il concetto di legame a tre elettroni [5]. Da questo punto di vista risulta un mistero di come si sia potuto perpetuare fino ad oggi questo falso mito.

La reticenza ad assumere l'approccio VB come modello epistemologicamente valido per descrivere i sistemi molecolari deriva probabilmente dal fatto che esso è considerato una semplice riproposizione del modello di Lewis in chiave quantistica; quindi, limitato alla descrizione e spiegazione del legame covalente propriamente detto. In realtà, se è vero da un lato che tutte le considerazioni contenute nel modello di Lewis, trovano luce nell'approccio VB, dall'altro esso ne rappresenta un'estensione e un superamento abbattendo quei limiti che rendevano necessaria la definizione delle «eccezioni» al modello di Lewis (radicali, ottetti incompleti e ottetti espansi).

Il moderno approccio del legame di valenza prevede tre tipologie di legame chimico. Le prime due sono quelle già descritte nel modello di Lewis, cioè il legame prevalentemente covalente come, per esempio, nella molecola di H₂ o HCl e il legame prevalentemente ionico come ad esempio NaCl. La terza tipologia, non presente nel modello di Lewis, rappresenta un legame la cui stabilizzazione energetica non è prevalentemente covalente né ionica, ma deriva in misura maggioritaria, dalla risonanza tra i contributi covalente e ionici (Fig. 3).

Quest'ultimo tipo di legame è chiamato a spostamento di carica (CSB, *charge shift bond*) [26] ed un esempio tipico è rappresentato dalla molecola di F₂ in cui sia la funzione covalente che quella ionica forniscono contributi destabilizzanti al legame, mentre solo l'energia di risonanza tra la configurazione covalente e quelle ioniche riesce a giustificare l'esistenza della molecola e a prevederne correttamente l'energia di legame. I legami ad un elettrone, a tre elettroni e il legame dativo sono dei CSB, ma non solo. Anche, ad esempio, il legame a 4 elettroni e 3 centri è un CSB e spiega quella che è considerata una eccezione alla regola dell'ottetto, ovvero la ipervalenza di molecole tipo il PCl₅ o il SF₆, per le quali tra l'altro non è necessario (se non addirittura errato) invocare l'ibridizzazione con il contributo degli orbitali *d* (*sp³d* e *sp³d²*, rispettivamente) [27].

Si vede chiaramente che nella sua veste moderna l'approccio VB non si limita a descrivere il legame nelle molecole col tradizionale legame ad elettroni condivisi (covalente), ma aggiunge molti altri ingredienti che hanno come denominatore comune il concetto di risonanza.

Vorrei concludere con un qualche considerazione. La prima è che lungo tutto questo contributo ho deliberatamente evitato di usare la parola teoria riguardo VB e MO definendole approcci o modelli. Ritengo che entrambe siano figlie della teoria della meccanica quantistica, e che si limitino ad applicare una ricetta piuttosto che un'altra. Volendo fare un paragone è come se ci fossero due pittori che devono mettere su tela lo stesso soggetto. All'inizio ciascun pittore tenta di dipingere con quelli che considera i colori essenziali e se questi non sono sufficienti ad ottenere un dipinto soddisfacente ne aggiunge altri. Alla fine, i due quadri dipinti a partire da palette differenti che piano piano si sono ampliate con i criteri personali di ciascun pittore risultano essere identici.

La seconda considerazione riguarda l'uso del concetto di legame covalente per classificare il modo in cui si legano gli atomi nelle molecole. Alla luce di quanto detto, il termine covalente non è più appropriato per definire il legame dell'intero mondo molecolare. Nell'approccio VB non è appropriato a causa dell'esistenza del legame a spostamento di carica mentre nell'approccio MO il legame covalente neanche esiste. Si dovrebbe più propriamente parlare di legame molecolare o legame risonante.

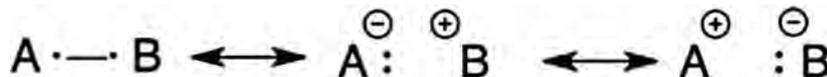


Fig. 3. Rappresentazione del legame a spostamento di carica (CSB). L'energia di legame non è prevalentemente covalente (primo contributo), né ionica (secondo o terzo contributo), ma è imputabile prevalentemente alla energia di risonanza tra i contributi covalente e ionici.

Infine, è bene ricordare che negli ultimi anni ci sono stati diversi tentativi di riconciliare i due approcci (VB e MO), da un lato trovando un denominatore comune che è proprio il concetto di risonanza inteso nel suo senso più generale di combinazione tra onde [28], sottolineando, quindi, che il legame molecolare è figlio della natura ondulatoria dell'elettrone, dall'altro evidenziando l'aspetto complementare che i due approcci offrono nella comprensione delle proprietà delle molecole (reattività, struttura, proprietà di interazione con la luce, etc) [29].

BIBLIOGRAFIA

- [1] LEWIS Gilbert Newton, 1916. The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, no. 4, pp. 762-785.
- [2] LANGMUIR, Irving, 1919. The arrangement of electrons in atoms and molecules. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 41, no. 6, pp. 868-934.
- [3] HEITLER Walter e Fritz LONDON, 1927. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, vol. 44, no. 6-7, pp. 455-472.
- [4] PAULING Linus, 1931. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 53, no. 4, pp. 1367-1400.
- [5] PAULING Linus, 1931. The nature of the chemical bond. II. The one-electron bond and the three-electron bond. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 53, no. 9, pp. 3225-3237.
- [6] PAULING Linus, 1932. The nature of the chemical bond. III. The transition from one extreme bond type to another. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 3, pp. 988-1003.
- [7] PAULING Linus, 1932. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 9, pp. 3570-3582.
- [8] PAULING Linus e George Willard WHELAND, 1933. The Nature of the Chemical Bond. V. The Quantum Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. *Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 6, pp. 362-374.
- [9] PAULING Linus e Jack SHERMAN, 1933. The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energy of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures. *Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 8, pp. 606-617.
- [10] HUND Fridrich, 1932. Zur Frage der chemischen Bindung. *Zeitschrift für Physik*, vol. 73, no. 1-2, pp. 1-30.
- [11] MULLIKEN Robert Sanderson, 1928. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. *Physical Review*, vol. 32, no. 2, p. 186.
- [12] HUND Fridrich, 1927. Zur Deutung der Molekelspektren. I. *Zeitschrift für Physik*, vol. 40, no. 10, pp. 742-764.
- [13] SLATER John Clark, 1932. Note on Molecular Structure. *Physical Review*, vol. 41, no. 2, p. 255.
- [14] VAN VLECK John Hasbrouck e Albert SHERMAN, 1935. The Quantum Theory of Valence. *Reviews of Modern Physics*, vol. 7, no. 3, p. 167.
- [15] GRUSHOW Alexander, 2011. Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital? *Journal of Chemical Education*, vol. 88, no. 7, pp. 860-862.
- [16] BRION, C.E. Saul WOLFE, Zeng SHI, Glyn COOPER e Yenyu ZHENG, 2017. An investigation of hybridization and the orbital models of molecular electronic structure for CH₄, NH₃, and H₂O. *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 95, no. 12, pp. 1314-1322.
- [17] BOYS Samuel Francis, 1960. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another. *Reviews of Modern Physics*, vol. 32, no. 2, p. 296.
- [18] EDMISTON Clyde e Klaus RUEDENBERG, 1963. Localized Atomic and Molecular Orbitals. *Reviews of Modern Physics*, vol. 35, no. 3, p. 457.
- [19] PETRUCCI Ralph H., F. Geoffrey HERRING, Jeffrey. D. MADURA e Christopher BISSONNETTE, *Chimica generale-Principi ed applicazioni moderne*. Piccin, 2018.
- [20] K.W. WHITTEN, R.E. DAVIS, L.M. PECK, and G.G. STANLEY, 2015. *Chimica*. Piccin.
- [21] ATKINS Peter, Loretta JONES e Leroy LAVERMAN, 2018. *Principi di chimica inorganica*. Zanichelli.
- [22] KOTZ John. C., Paul M. TREICHEL, John. R. TOWNSEND e David A. TREICHEL, 2021. *Chimica*. Edises.
- [23] ROBINSON Jill K., John K. McMURRY e Robert. C. FAY, 2021. *Chimica Generale*. Pearson.
- [24] TRO Nivaldo J., 2022. *Chimica Un approccio molecolare*. Edises.
- [25] SILBERBERG Martin S. e Patricia. G. AMATEIS, 2023. *Chimica*. McGraw Hill.
- [26] SHAIK Sason, Philippe MAITRE, Gjergji SINI e Philippe Charles HIBERTY, 1992. The Charge-Shift Bonding Concept. Electron-Pair Bonds with Very Large Ionic-Covalent Resonance Energies. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 20, pp. 7861-7866.
- [27] BRAÏDA Benoit e Philippe Charles HIBERTY, 2013. The essential role of charge-shift bonding in hypervalent prototype XeF₂. *Nature Chemistry*, vol. 5, no. 5, pp. 417-422.
- [28] HEALY Eamonn Francis, 2011. Heisenberg's chemical legacy: Resonance and the chemical bond. *Foundation of Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 39-49.
- [29] HIBERTY Philippe Charles e Benoit BRAÏDA, 2018. Pleading for a Dual Molecular-Orbital/Valence-Bond Culture. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 21, pp. 5994-6002.