

La relazione di Giovanni Villani, che è seguita, ha trattato gli aspetti più generali del legame chimico nella moderna Chimica Quantistica. In particolare, dopo aver identificato i principali aspetti quantistici (l'indistinguibilità degli elettroni, per esempio) e alcune modellizzazioni (come la scelta di una funzione matematica per ogni elettrone o il modello idrogenoide), ha esaminato la definizione di spin-orbitale e ad alcune sue concezioni difformi: lo spin-orbitale è stato definito come lo stato quantistico di un elettrone nel modello idrogenoide. Si sono considerate, infine, le tre principali teorie per studiare i legami chimici, mostrandone i rispettivi punti di forza e di debolezza: quella del Valence Bond (VB), quella dell'orbitale molecolare (MO) e quella che utilizza il

collegamento tra la densità elettronica e il potenziale globale del sistema (DFT) per evitare di utilizzare gli orbitali atomici nella descrizione della parte elettronica della molecola.

#### Video



Per il video del contributo completo di Venanzi, clicca il seguente link:  
<https://youtu.be/Ch30be532AA>



Per il video del contributo completo di Villani, clicca il seguente link:  
<https://youtu.be/9t9RyGlnq7Q>



#### Luigi Fabbrizzi

Professore emerito del Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Pavia

✉ [luigi.fabbrizzi@unipv.it](mailto:luigi.fabbrizzi@unipv.it)

## Oltre la molecola: le forze intermolecolari da van der Waals alla doppia elica del DNA

L'interesse per le interazioni intermolecolari si sviluppò nei primi decenni del XIX secolo con gli studi sulla liquefazione dei gas. Si dovette però arrivare al 1869 perché Thomas Andrews, chimico nord-irlandese, con accurate e ingegnose indagini sperimentali, chiarisse quantitativamente la dipendenza dello stato dei fluidi dalla pressione, la temperatura e il volume, definendo in particolare la temperatura critica  $T_c$ : sotto  $T_c$  il vapore sottoposto a un aumento di pressione diviene liquido, sopra  $T_c$  il gas rimane gas, quale che sia la pressione imposta.

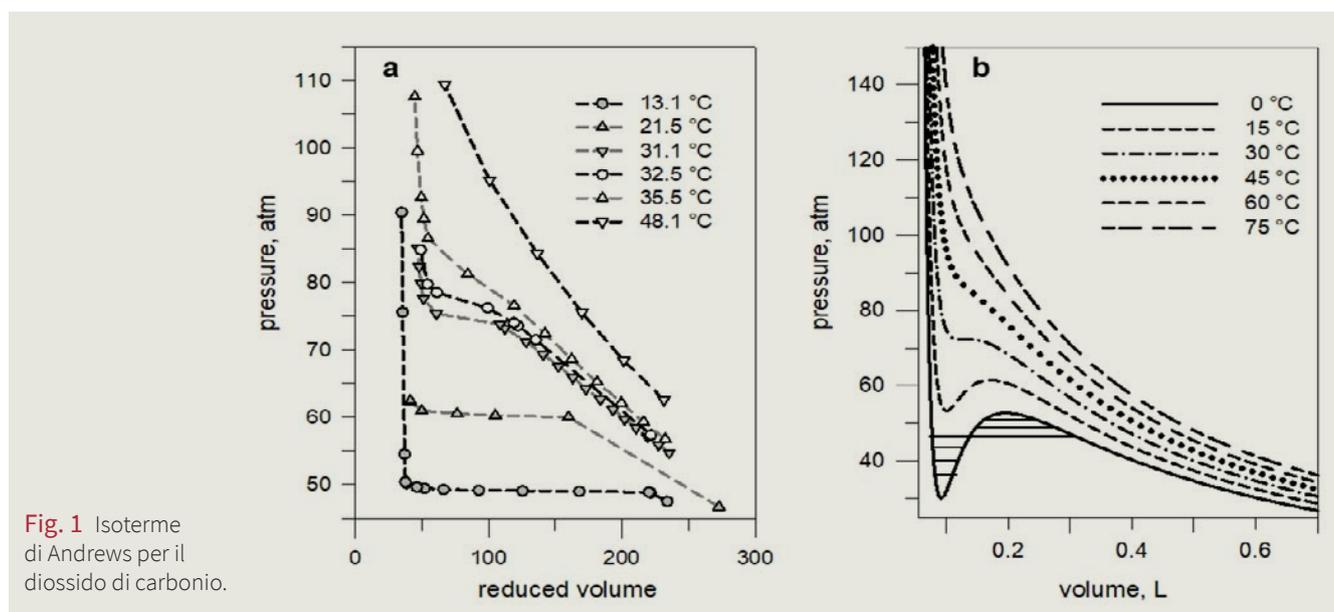
Nella parte **a** della figura 1 sono riportate le isoterme di Andrews per la  $\text{CO}_2$ . L'isoterma a  $31^\circ\text{C}$  identifica la temperatura critica, alla quale non esiste discontinuità tra vapore e liquido e sotto la quale invece liquido e vapore saturo coesistono in fasi separate. Nel 1873 Johannes Diderik van der Waals, nella sua tesi di dottorato in Fisica presso l'Università di Leiden, ricavò un'equazione di stato personalizzata per ciascun gas attraverso le costanti **a** e **b**.

Nell'equazione (1) la costante **a** corregge la pressione, sperimentalmente determinata, per l'attrazione tra le molecole, mentre la costante **b** corregge il volume del recipiente per la parte effettivamente occupata dalle molecole, intese come sfere dure.

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2} a\right)(V - nb) \quad (1)$$

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (2)$$

Le isoterme  $p$  vs  $V$  calcolate attraverso l'equazione (2) non interpretano completamente quelle di Andrews (parte **b** della figura 1). In particolare, non presentano sotto  $T_c$  la discontinuità (segmento piatto) che corrisponde alla coesistenza liquido-vapore saturo. Tale discontinuità, tuttavia, può essere empiricamente ottenuta tracciando un segmento a un valore di pressione tale che le aree sottese dagli archi



di curva, concavo e convesso, siano uguali (vedi parte **b** della figura 1).

Solo nelle prime due decadi del XX secolo sono state formulate teorie capaci di giustificare l'attrazione intermolecolare su una base elettrostatica: (i) dal fisico olandese Willem Hendrik Keesom, che descrisse l'interazione tra due molecole polari (dipoli permanenti) A e B, con momento  $\mu_A$  e  $\mu_B$ , separati da una distanza  $r$ ; si noti che l'energia corrispondente  $E_K$  decresce con la temperatura; (ii) dall'altro fisico olandese, poi naturalizzato americano, Petrus Debye (Peter Debye), che trattò l'interazione tra una molecola polare A (dipolo permanente, con momento  $\mu_A$ ) e un'adiacente molecola apolare B, nella quale viene indotto un dipolo. L'energia dell'interazione  $E_D$  dipende linearmente da  $\alpha_B$ , polarizzabilità, grandezza che esprime la tendenza della nuvola elettronica di B a lasciarsi distorcere dal campo elettrico.

Restava ancora da spiegare la natura dell'interazione attrattiva tra molecole apolari e giustificare per esempio il fatto che, nel gruppo degli alogeni,  $F_2$  e  $Cl_2$  sono gassosi,  $Br_2$  liquido e  $I_2$  solido, a temperatura ambiente. Ci pensò Fritz London, fisico tedesco, che applicò l'equazione di Schrödinger a un sistema di due dipoli fluttuanti A e B e ne ricavò le soluzioni e

$$E_K = -\frac{2}{3kT} \left( \frac{\mu_A \cdot \mu_B}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^6}$$

$$E_D = -\frac{\mu_A^2 \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

$$E_L \simeq -\frac{3}{2} \frac{\alpha'_A \alpha'_B}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}$$

l'energia corrispondente  $E_L$ , nella cui espressione compaiono la polarizzazione  $\alpha$  e l'energia di ionizzazione  $I$  delle molecole A e B (atomi, se gas nobili). In termini semplici, nella molecola A si stabilisce un temporaneo spiazzamento di cariche e questo induce un dipolo in una molecola adiacente B e così via propagandosi (forze di dispersione o di London). Le forze intermolecolari sopra descritte sono definite tutte insieme forze di *van der Waals*. Nelle varie teorie, tutte formulate da fisici, le molecole sono considerate sfere dure e non gruppi di atomi tenuti insieme da legami chimici, con una loro struttura definita. Quasi contemporaneamente, nel decennio 1920-30 a Berkeley, presso il College of Chemistry fondato e diretto da G. N. Lewis, veniva scoperto e caratterizzato un nuovo tipo di interazione intermolecolare: il legame di idrogeno che, per semplificazione didattica, viene oggi classificato come un caso particolare di interazione tra dipoli permanenti (Keesom). Questa interazione, inizialmente considerata come una derivazione (o meglio, un'eccezione) del legame a coppia di elettroni di Lewis, venne introdotta per spiegare una varietà di evidenze sperimentali: l'anomalia dei punti di fusione e di ebollizione di  $NH_3$ ,  $H_2O$  e  $HF$  in confronto ai corrispondenti composti con l'idrogeno dei rispettivi gruppi; la struttura ai raggi-X del ghiaccio e di  $K[HF_2]$ . Il legame di idrogeno è tradizionalmente indicato dalla formula  $X-H \cdots Y$  ( $X = Y = N, O, F$ ), dove il frammento  $X-H$  è il donatore e  $Y$  l'accettore. Il donatore  $N-H$  (ammidico, amminico) e gli accettori  $N(sp^2, sp^3)$  e  $O(sp^2, sp^3)$  sono ubiqui nelle molecole della biologia e tutti i processi vitali dai più semplici ai più complessi implicano la formazione-rottura di legami di idrogeno. La caratteristica di questo legame, che può raggiungere

l'energia di alcune decine di  $\text{kcal mol}^{-1}$ , è la sua pronta reversibilità, il che consente la formazione con un meccanismo *trial & error* di strutture complesse in tempi brevissimi. Nel 1936 Linus Pauling mostrò che la struttura secondaria delle proteine è dovuta alla formazione di legami di idrogeno  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  presenti nella catena polipeptidica, di  $2.8 \text{ \AA}$  di lunghezza, e che la denaturazione delle proteine avviene per rottura dei legami di idrogeno, chimicamente o termicamente indotta. Nel 1953 James Watson e Francis Crick mostrarono che il DNA ha una struttura a doppia elica e che le due eliche sono tenute insieme da legami di idrogeno  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  e  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  coinvolgenti le nucleobasi.

Da allora quella del legame di idrogeno è diventata una storia senza fine. Il modello tradizionale  $\text{X-H}\cdots\text{Y}$  ( $\text{X}=\text{Y}=\text{N}, \text{O}, \text{F}$ ) è stato superato ed è stata dimostrata anche l'esistenza di un legame di idrogeno  $\pi$ , direzionale e apprezzabilmente forte. Per esempio, l'acqua forma un legame di idrogeno con il benzene. *'Fieri non potest: solum similia similibus solvuntur'* griderebbe sdegnato un alchimista medievale, portato a interpretare la solubilità in termini di sola polarità. Eppure, il benzene ha una solubilità in acqua apprezzabile ( $1.78 \text{ g L}^{-1}$ ,  $2.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), mentre il cicloesano, che non ha elettroni  $\pi$ , è completamente insolubile. Evidenze sperimentali suggeriscono che un frammento  $\text{O-H}$  dell'acqua si dispone perpendico-



James Watson e Francis Crick con un modello della struttura ad elica del DNA

larmente rispetto al piano del benzene. Per l'energia del legame  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{C}_6\text{H}_6$  è stato calcolato un valore  $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , la metà dell'energia del legame  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ .

### Video



Per il video della relazione completa, clicca il seguente link:

<https://youtu.be/SJ7MMwnsrV8>

### Giovanni Villani

Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici - CNR, Pisa

✉ villani@pi.iccom.cnr.it

# Struttura e forma molecolare

I concetti di “struttura” e di “forma” molecolare sono utilizzati in tutti gli ambiti della chimica e spesso sono considerati come sinonimi. Tali non sono e questo può generare confusione nell'insegnamento della chimica. La differenza tra questi due concetti, inoltre, aumenta nel passaggio dalle molecole con pochi atomi alle macromolecole, generando ulteriore confusione in biochimica. Per esempio, è ben noto che alle macromolecole vengono associate più tipi di struttura. Per le proteine abbiamo:

a. La struttura primaria che è praticamente la struttura chimica espressa come successione degli amminoacidi costituenti.

- b. La struttura secondaria, invece, è legata ad alcune simmetrie (come le  $\alpha$ -eliche o i  $\beta$ -foglietti) di singoli pezzi della proteina.
- c. La struttura terziaria, quella che viene chiamata anche “forma nativa” della proteina quando essa è nella cellula, è in pratica la forma tridimensionale della proteina. Essa è, quindi, una “forma” e non una “struttura”.
- d. La struttura quaternaria, anche se qui non ci interessa, è l'assemblaggio di più sub-unità a formare una singola proteina (ad esempio, l'emoglobina è composta da quattro sub-unità, Figura 1) o complessi multi-proteici.