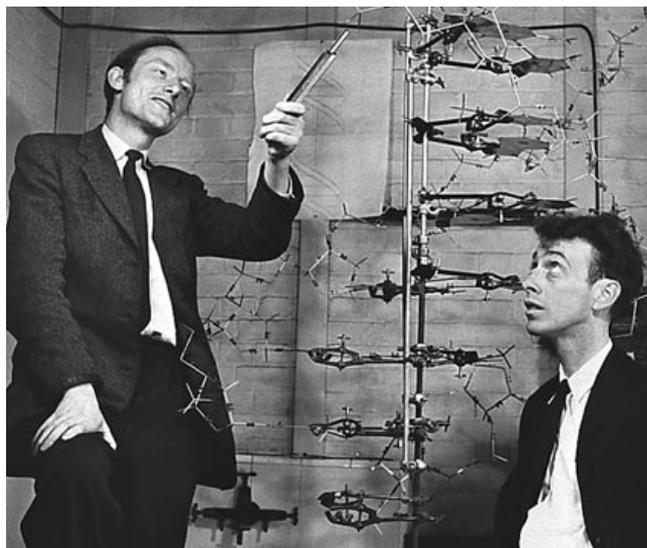


l'energia di alcune decine di kcal mol^{-1} , è la sua pronta reversibilità, il che consente la formazione con un meccanismo *trial & error* di strutture complesse in tempi brevissimi. Nel 1936 Linus Pauling mostrò che la struttura secondaria delle proteine è dovuta alla formazione di legami di idrogeno $\text{N-H}\cdots\text{O}$ presenti nella catena polipeptidica, di 2.8 \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 π , 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 g L^{-1} , $2.3 \times 10^{-2} \text{ M}$), mentre il cicloesano, che non ha elettroni π , è completamente insolubile. Evidenze sperimentali suggeriscono che un frammento 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:

- La struttura primaria che è praticamente la struttura chimica espressa come successione degli amminoacidi costituenti.
- La struttura secondaria, invece, è legata ad alcune simmetrie (come le α -eliche o i β -foglietti) di singoli pezzi della proteina.
- 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”.
- 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.

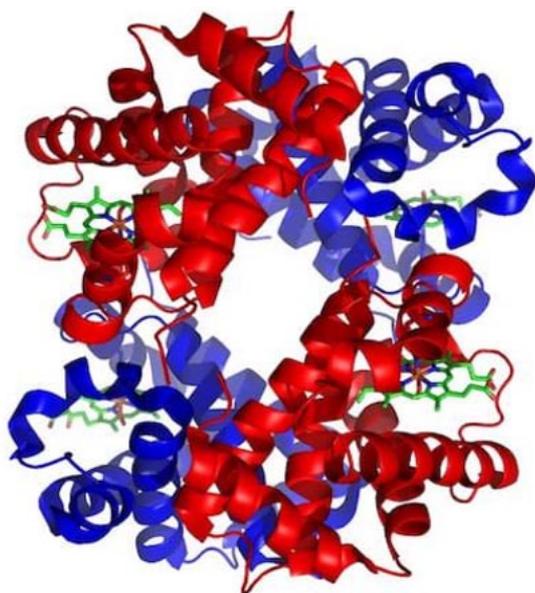


Fig. 1 Struttura dell'emoglobina.

In questa relazione, è stato trattato prima il concetto di struttura molecolare, poi quello di forma molecolare e sono stati evidenziati le somiglianze e le differenze di questi due concetti. Come vedremo, il concetto di struttura molecolare è strettamente legato al concetto di legame chimico, mentre quello di forma molecolare alle interazioni deboli intra- ed intermolecolari e questi sono i due argomenti della Scuola di quest'anno.

Il concetto di struttura molecolare ci dà le informazioni sull'organizzazione interna delle interazioni tra i costituenti atomici di una molecola. In particolare, tale concetto si rapporta al concetto di legame chimico. All'interno di una molecola, infatti, sebbene tutti i costituenti atomici interagiscano, alcune interazioni tra coppie di atomi sono privilegiate e portano a differenziare tutte le coppie di atomi della molecola in quelle legate e non-legate. La formula di struttura di una sostanza mette proprio in evidenza tutte le coppie legate degli atomi costituenti. Essendo il concetto di struttura molecolare un descrittore dell'interno di una molecola, tale concetto dipende poco dall'ambiente in cui la molecola è situata.

Nella relazione si è, poi, posto l'accento sul fatto che la molecola, configurata dalla sua struttura, *non è un semplice aggregato di atomi disposti spazialmente*. Gli atomi nella molecola, infatti, sono «in situ», sono, quindi, enti chimici differenti da quelli isolati e da quelli in altre molecole. È questo il significato delle cariche parziali (δ^+ e δ^-) che si possono trovare sugli atomi nelle formule di struttura. L'idea che l'atomo si modifichi all'interno della molecola e, in generale, l'idea che l'atomo si possa modificare è una acquisizione della scienza moderna che rende

il concetto di atomo molto diverso da quello classico che aveva tra i suoi requisiti proprio quello di essere intrasformabile.

Una caratteristica importante della struttura molecolare è che essa ha una certa resistenza all'ambiente: *non si modifica sotto l'effetto di una piccola perturbazione ambientale*. La chimica, come noi la conosciamo, è strettamente legata a questa proprietà della struttura molecolare: senza di essa non ci sarebbero sostanze chimiche con specifiche proprietà, ma una variazione continua delle proprietà molecolari. Infine, la struttura molecolare è *persistente in un intervallo di tempo finito*. Tale intervallo dipende sia dalla proprietà studiata, sia dalla tecnica sperimentale scelta per investigarla. L'aspetto intrinsecamente dinamico della struttura molecolare, sia quando mediamente si conserva sia quando si “rompe” nelle reazioni chimiche, è un'altra caratteristica evidenziata in questa Relazione.

Nella relazione si è infine passati a considerare il concetto di forma. La forma di un oggetto macroscopico è identificata dalla sua superficie esterna e, caratterizzata da un suo numero discreto di punti, può essere riportata in un grafico tridimensionale. Nel caso di una molecola, la sua superficie esterna di contorno può essere identificata solo facendo riferimento ad un modello, introdotto per mettere in evidenza particolari proprietà della molecola. Il concetto di “forma molecolare” è, quindi, dipendente dal modello e dalle proprietà che tale modello vuole evidenziare. In quanto superficie di separazione tra la molecola e l'ambiente, inoltre, essa dipende fortemente sia dalla molecola sia dall'ambiente in cui essa si trova.

Anche la forma molecolare ha una sua stabilità temporale ed energetica, come l'esempio della struttura tridimensionale della proteina sta ad indicare. Proprio nel caso delle proteine si vede che la struttura molecolare (struttura primaria) non è sufficiente a spiegare le interazioni che avvengono nella cellula (funzione della proteina), come la differenza tra una proteina denaturata (solo struttura primaria) e una proteina biologicamente attiva (con una forma tridimensionale) sta ad evidenziare.

Video



Per il video della relazione completa, clicca il seguente link: <https://youtu.be/i2XCTZgVlo8>