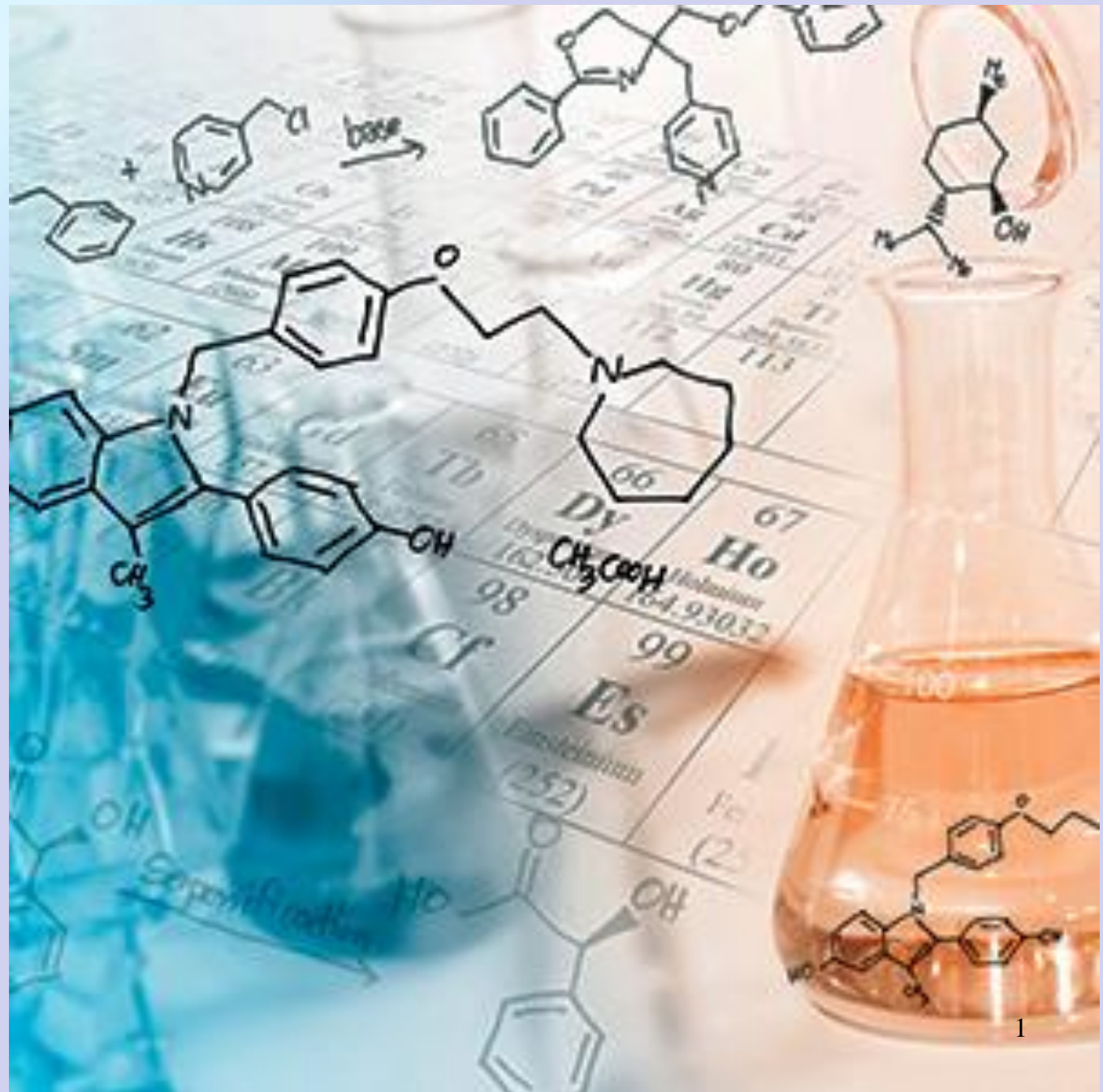




Precorso

PROPEDEUTICA BIOCHIMICA



AVVERTENZA SULL'USO DEL MATERIALE DIDATTICO FORNITAGLI STUDENTI

L'uso del materiale didattico fornito agli studenti deve essere considerato strettamente personale e la sua distribuzione deve essere in ogni caso autorizzata dal docente

Legami chimici ed interazioni molecolari

CARBON

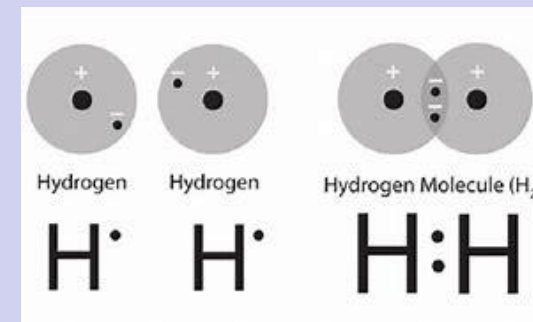
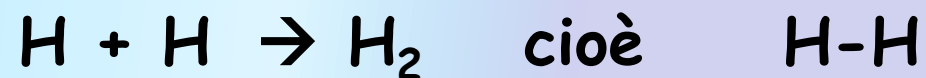
LEGAMI CHIMICI

Solo raramente si trovano in natura sostanze costituite da atomi isolati.

In genere gli atomi si trovano combinati fra loro in composti molecolari, ionici o metallici.

Fra le poche eccezioni notiamo i gas nobili che sono particolarmente stabili e non reattivi.

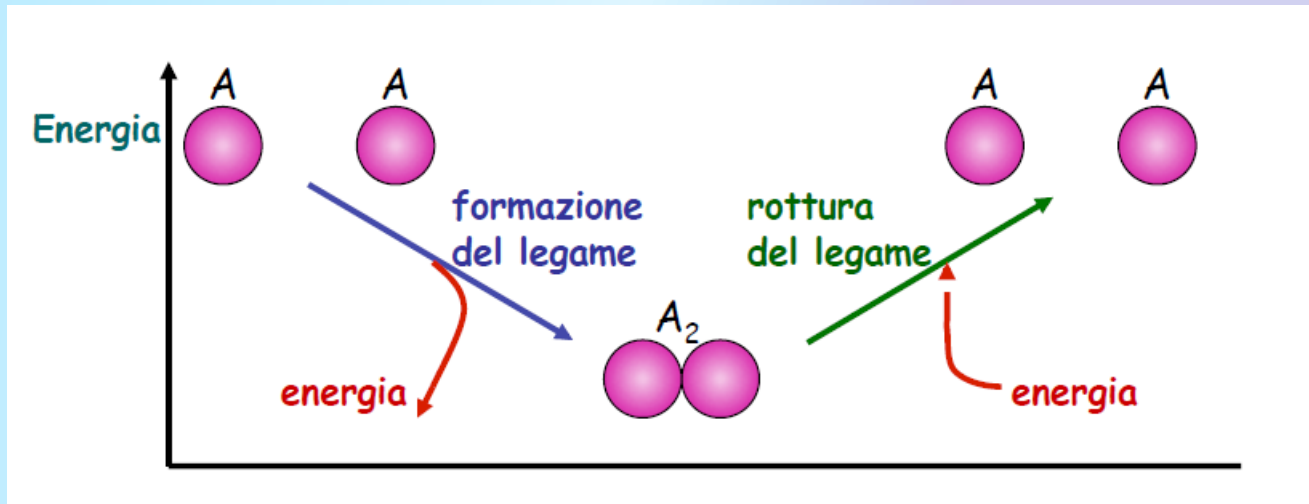
Es. l'idrogeno in natura esiste come molecola biatomica in cui due atomi sono legati fra di loro:



LEGAMI CHIMICI

Gli atomi tendono a legarsi spontaneamente fra di loro per formare molecole; tale evento consente di ottenere una condizione di minore energia e quindi una condizione di maggiore stabilità degli atomi legati rispetto a quelli liberi.

Questo processo dà luogo al **legame chimico**.



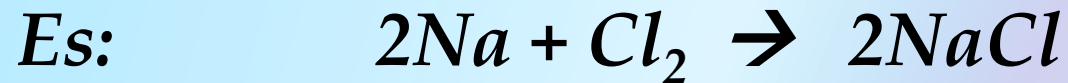
Formazione di un legame: processo esotermico (liberazione di energia)

Rottura di un legame: processo endotermico (assorbimento di energia)

LEGAMI CHIMICI

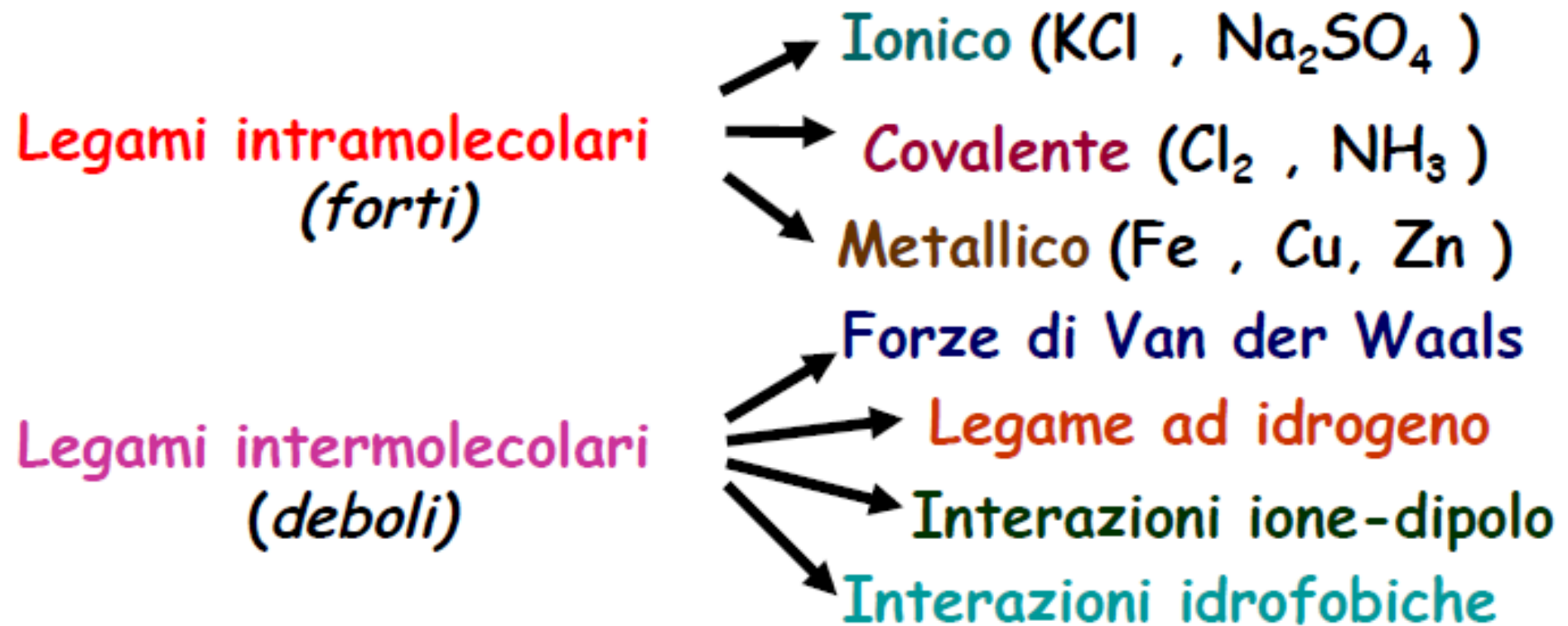
Si definisce **ENERGIA DI LEGAME** la minima energia che bisogna applicare, partendo dalla distanza di legame, per allontanare a distanza infinita tra di loro due atomi.

Con il termine **legame chimico** si intende la forza attrattiva che tiene uniti due o più atomi o ioni in una molecola o un solido



Ogni legame tra atomi coinvolge, in un modo o nell'altro, gli elettroni periferici, detti **ELETTRONI DI VALENZA**, dell'atomo stesso.

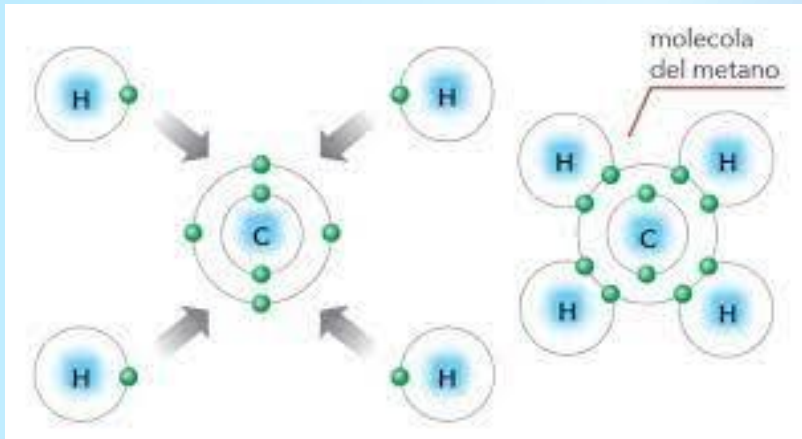
Classificazione dei legami chimici



✓ LEGAME COVALENTE

Un legame covalente semplice viene a formarsi quando due atomi condividono una coppia di elettroni in modo tale che entrambi raggiungono una condizione più stabile.

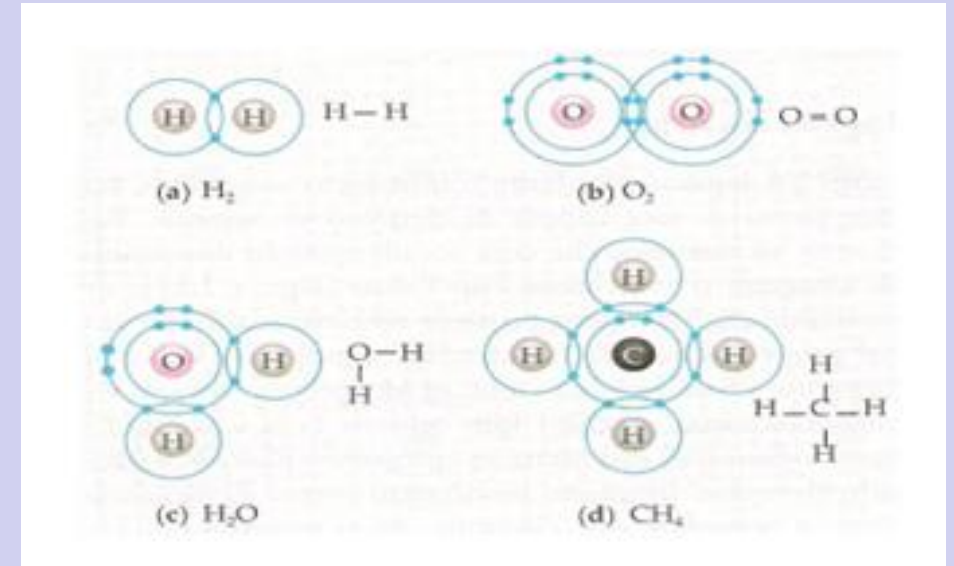
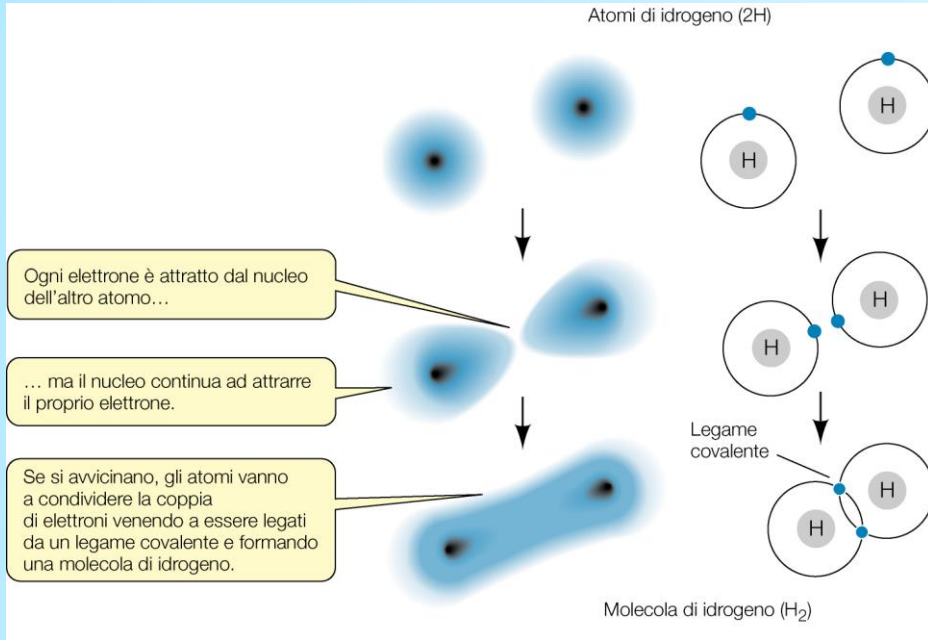
Ad esempio due atomi di H condividono una coppia di elettroni in modo tale che entrambi raggiungono la condizione con due elettroni nel un primo livello energetico (guscio **K oppure 1**)



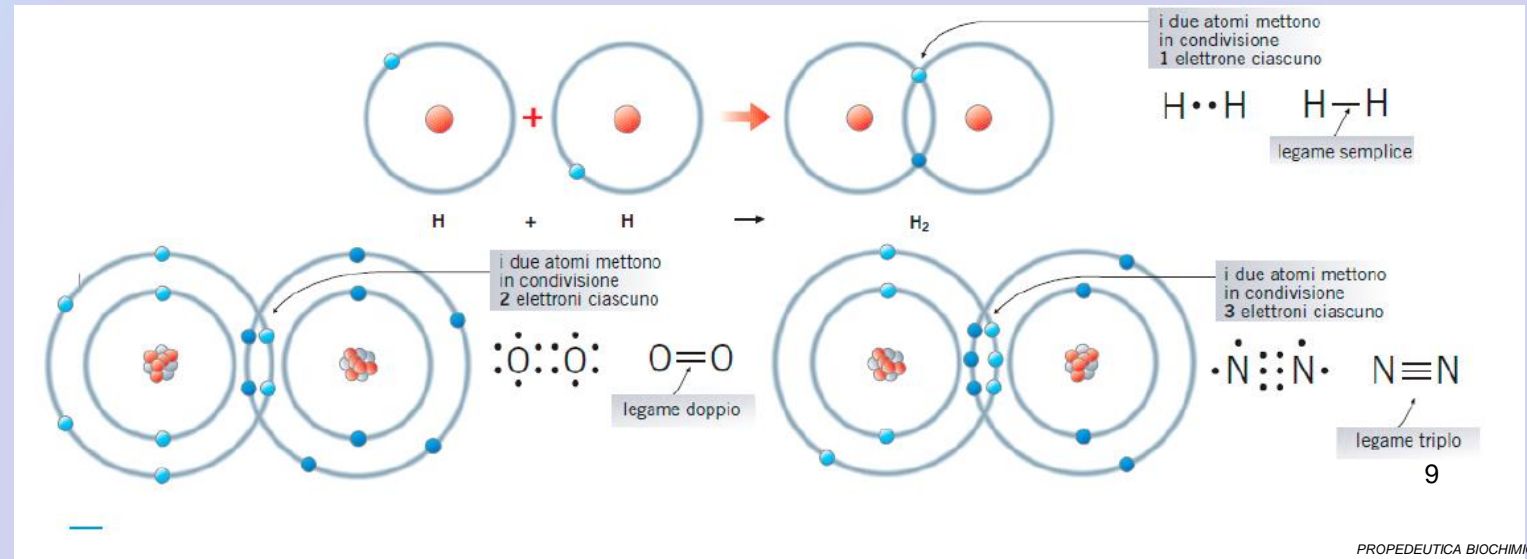
Un atomo di C condivide una coppia di elettroni con ciascuno dei quattro atomi di H cui si lega. In questo modo il C raggiunge la condizione stabile con 8 elettroni nel secondo livello energetico (guscio **L**)

LEGAME COVALENTE (molto forte)

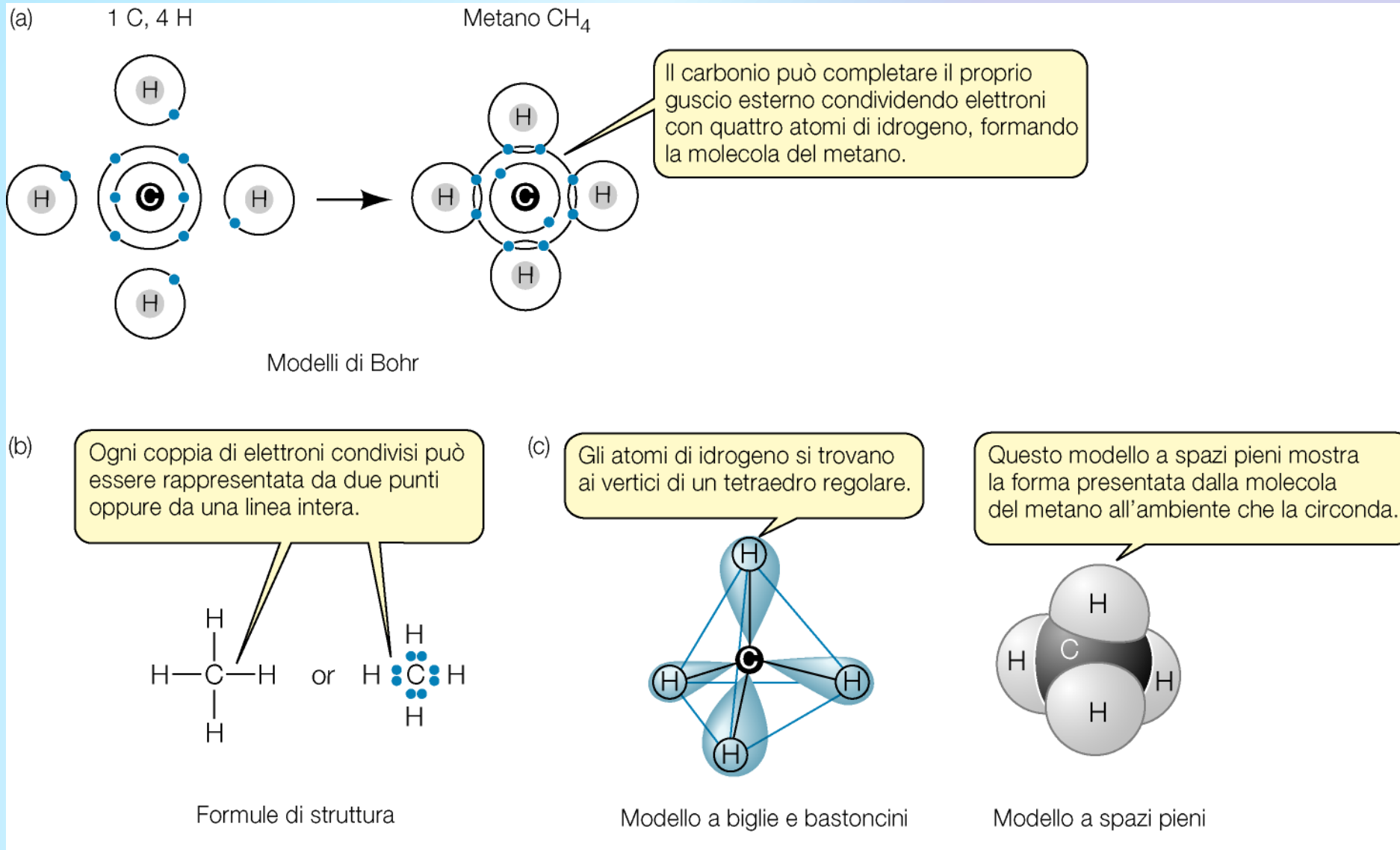
- Consiste nella **condivisione** di una o più (massimo tre) coppie di elettroni



Nel **legame covalente** ciascun atomo mette in comune con l'altro uno o più elettroni del suo strato più esterno.



✓ LEGAME COVALENTE

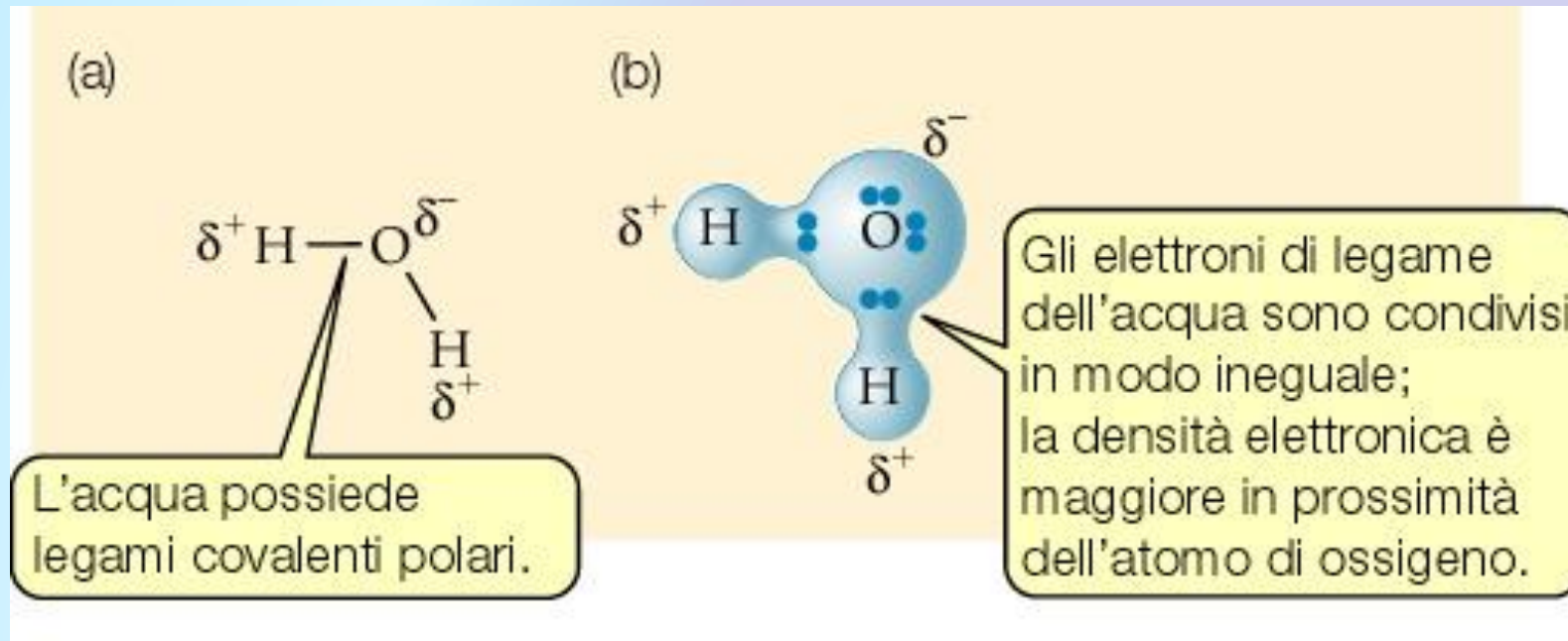


✓ LEGAME COVALENTE

- Costituito da coppie di elettroni condivisi tra due atomi.
- Può **essere**:
 - Semplice
 - Doppio
 - Triplo
- Può essere di **natura**:
 - **Apolare** (omopolare) quando gli atomi che si legano, condividendo gli elettroni, hanno elettronegatività uguale o simile. E' caratterizzato da una condivisione equa della coppia di elettroni di legame.
 - **Polare** (eteropolare) quando gli atomi coinvolti nel legame hanno una piccola differenza di elettronegatività; in questo caso la nube elettronica che si forma per condivisione degli elettroni, non è equamente distribuita sui due atomi, ma tende ad essere distorta e più densa verso l'elemento più elettronegativo.
- L'**elettronegatività** è definita come la capacità di un atomo di attrarre a sé elettroni di legami. E' una grandezza adimensionale; diminuisce lungo il gruppo e aumenta lungo il periodo.

✓ Legami covalenti asimmetrici (polari)

In una molecola gli atomi che formano tra loro un legame possono avere una differente tendenza ad attrarre elettroni (si dice che uno è più **elettronegativo** dell'altro). Questo accade per esempio nella molecola dell'acqua dove l'O è più elettronegativo dell'H. **Gli elettroni condivisi passano più tempo attorno all'O che all'H**

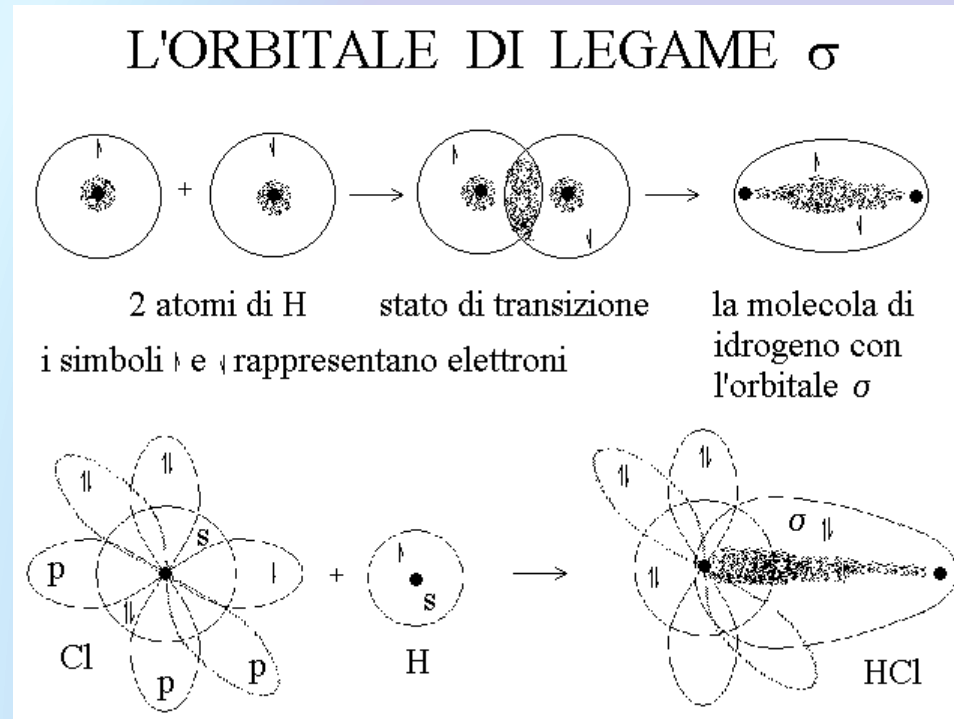
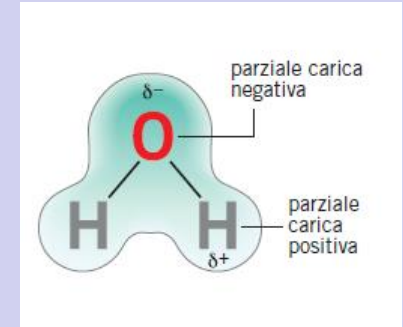


✓ Legami covalenti asimmetrici (polari) e simmetrici (apolari)

Nei legami covalenti **polari** un atomo è meno elettronegativo del suo «compagno» e resta con una parziale carica positiva ($\delta+$). L'atomo più elettronegativo sarà invece dotato di parziale carica negativa ($\delta-$).

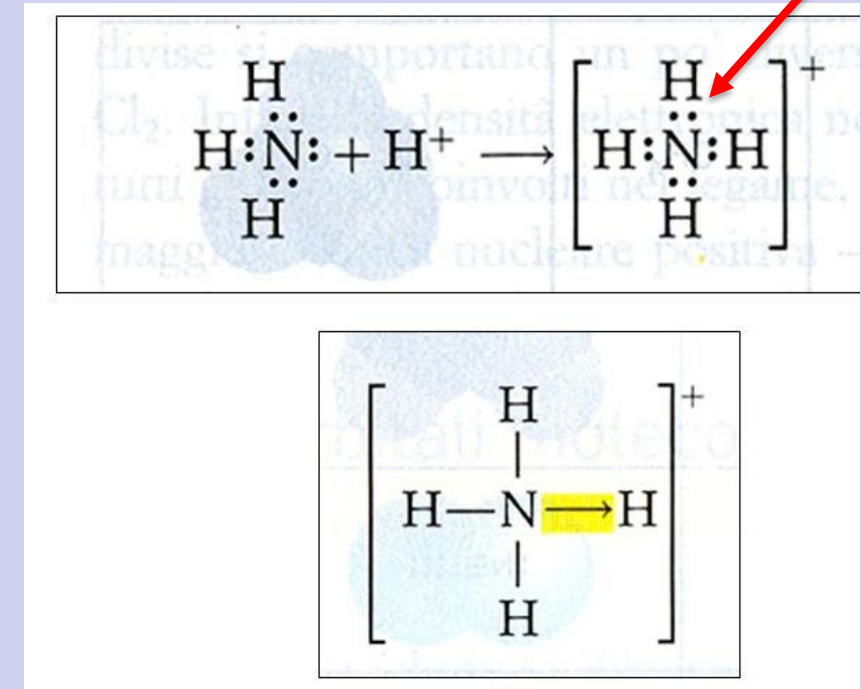
La molecola di idrogeno è **apolare**

Le molecole di acqua e di acido cloridrico sono **polari**.

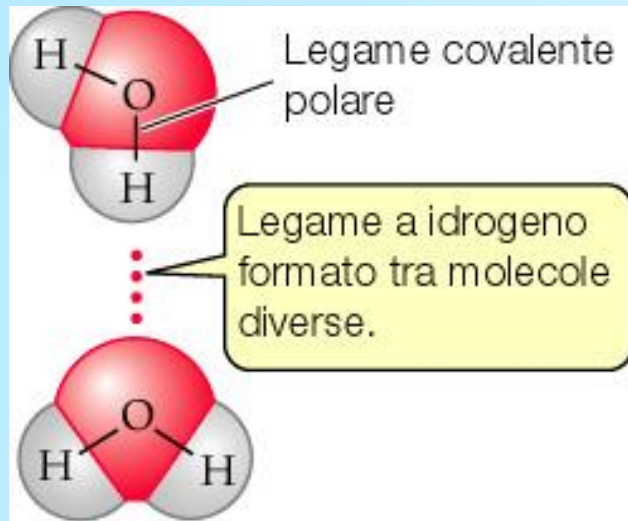


Legame di coordinazione (descritto in alcuni testi anche col termine **legame dativo** divenuto obsoleto) → particolare tipo di legame chimico covalente in cui una coppia di elettroni viene messa a disposizione direttamente da un solo atomo (donatore), mentre l'altro atomo che interviene nel legame non utilizza elettroni propri in compartecipazione bensì sfrutta la coppia "donata" dal primo atomo (accettore).

Il legame dativo, una volta formatosi, è della stessa natura di un legame covalente (si basa sempre su una coppia di elettroni condivisa, anche se fornita interamente da uno solo dei due atomi che si sono legati).



✓ Legame a idrogeno (legame intermolecolare)



Il legame ad idrogeno si forma tra un atomo di H (con una carica parziale positiva) e un altro atomo ad es O o N (con una carica parziale negativa).

Esso può formarsi tra piccole molecole o tra parti diverse di una stessa grande molecola.

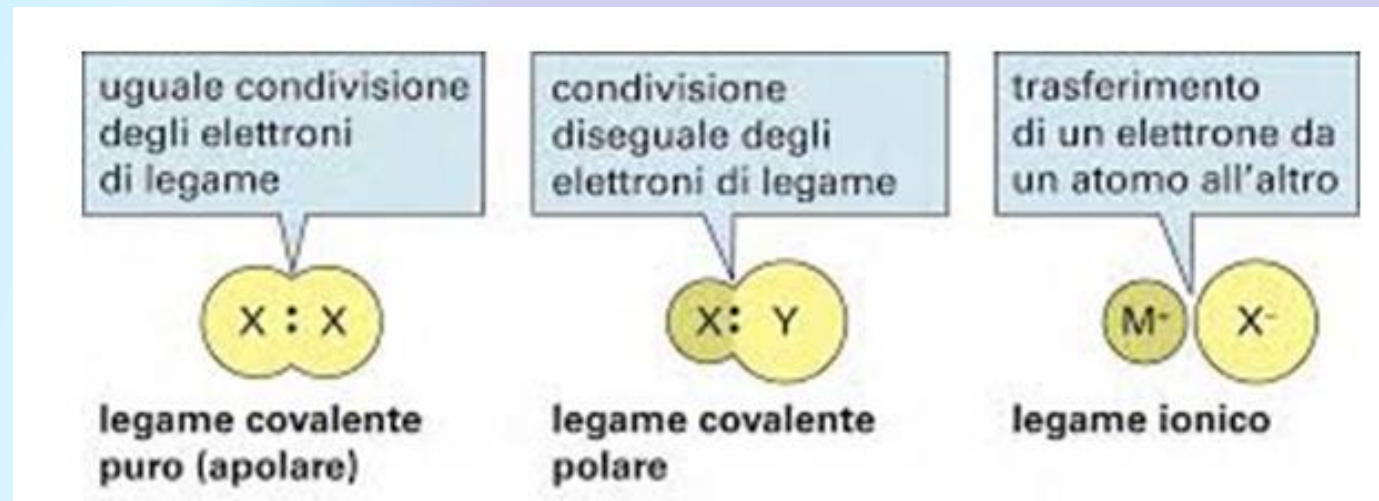
Un esempio di legame ad idrogeno è quello che si forma tra le molecole d'acqua

La forza di legame ad idrogeno è 1/20 di quella di un legame covalente.

Tuttavia la formazione di molti legami ad idrogeno può conferire una notevole stabilità alle strutture (proteine, DNA)

LEGAME IONICO

- Si forma tra due atomi caratterizzati da un'alta differenza di **elettronegatività**, in seguito al trasferimento di uno o più elettroni di valenza dall'atomo meno elettronegativo a quello più elettronegativo.
- Legame caratteristico dei **SALI**, dove un metallo cede uno o più elettroni di valenza al non metallo, dando origine a specie ioniche.
- Nel caso di legame ionico, le forze che tengono insieme gli atomi sono di natura esclusivamente **elettrostatica**.



✓ LEGAME IONICO (forte) (legame intramolecolare)

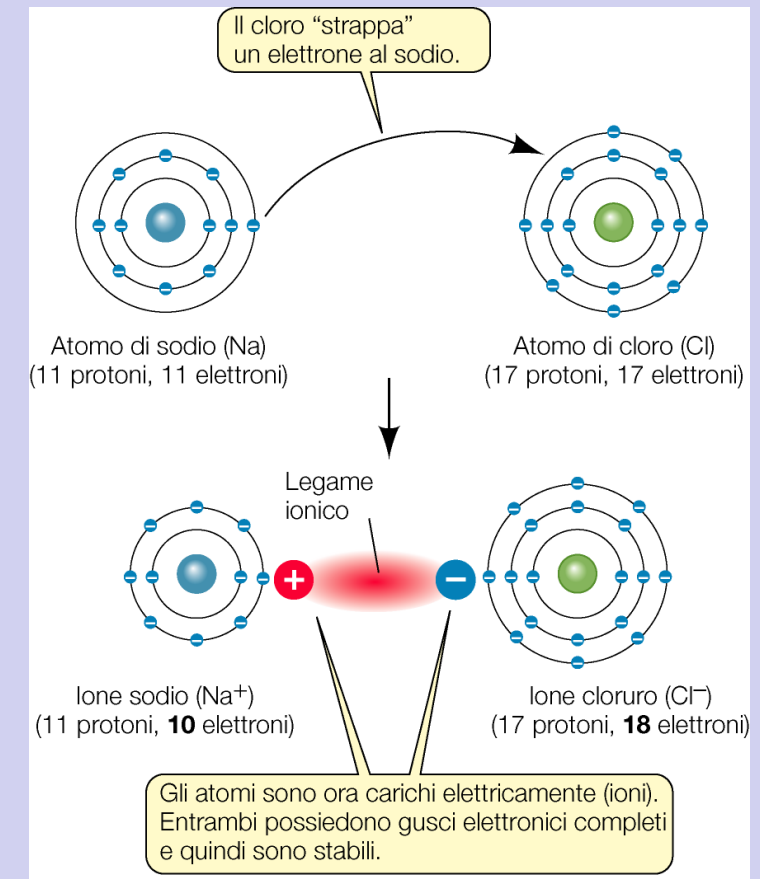
Quando due atomi differiscono notevolmente nella loro *elettronegatività* e uno mostra forte tendenza a perdere elettroni e l'altro ad acquistarli può avvenire il trasferimento di un elettrone da un atomo all'altro.

L'esempio di come questo trasferimento può legare assieme atomi differenti è dato dal cloruro di sodio (NaCl) il comune sale da cucina

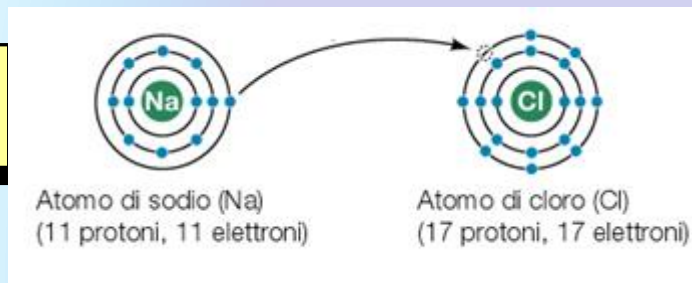
All'inizio i due atomi sono elettricamente neutri, ma instabili e fortemente reattivi.

Il **sodio** ha un elettrone 'in più' rispetto al numero che serve per completare il guscio elettronico esterno e assumere una configurazione stabile (8 elettroni).

Al **cloro** invece manca un elettrone per raggiungere la configurazione stabile con 8 elettroni nel guscio esterno

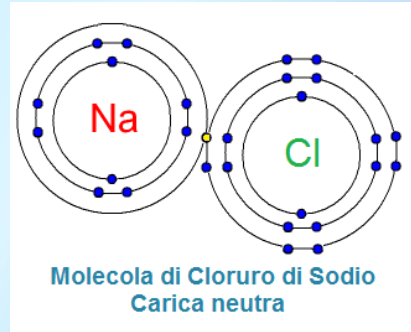
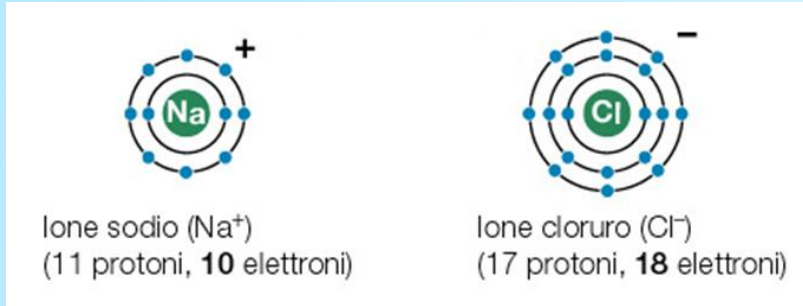


Il cloro "strappa" un elettrone al sodio



La reazione tra sodio e cloro permette ad entrambi di ottenere una **condizione stabile** con otto elettroni nel guscio esterno

✓ LEGAME IONICO (forte)

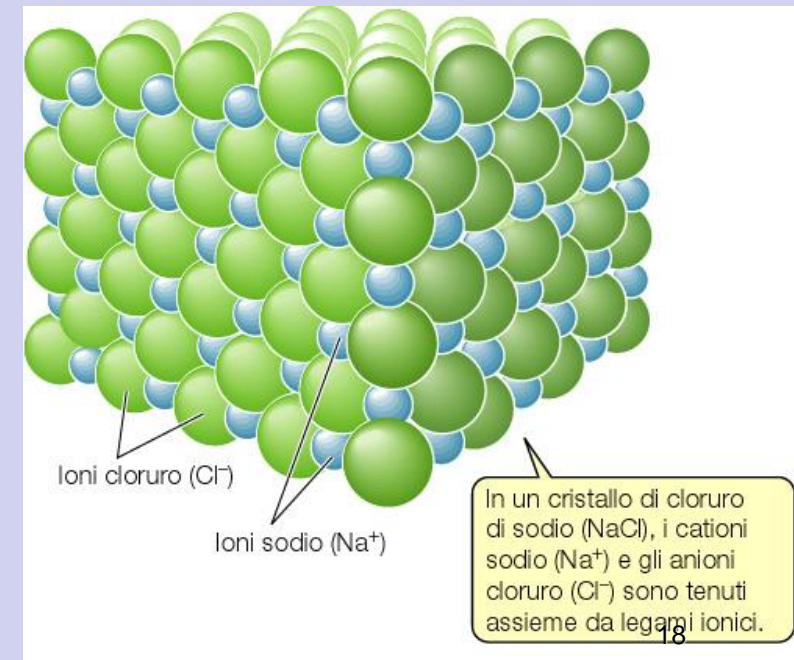


Ora però il sodio è caricato positivamente Na^+ (ha perso un elettrone cioè una carica unitaria) :CATIONE

Il cloro invece è caricato negativamente Cl^- (ha acquistato un elettrone cioè una carica unitaria): ANIONE

**Poiché hanno cariche opposte,
 Na^+ e Cl^- si attraggono**

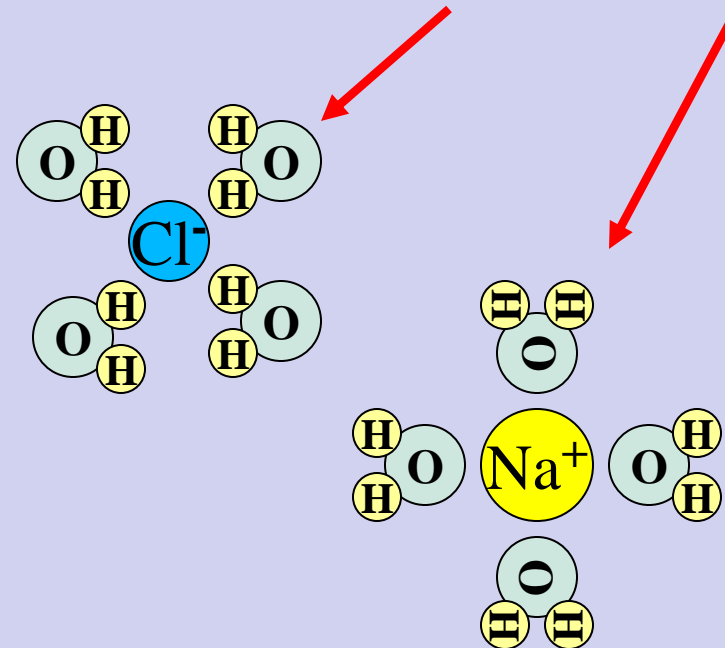
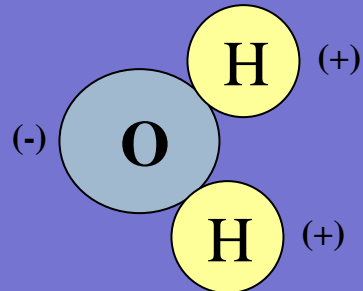
Allo stato solido i due ioni sono strettamente uniti a formare cristalli



Quando un sale, ad esempio cloruro di sodio, viene disciolto in acqua le sue molecole si dissociano in ioni Na^+ Cl^-

La separazione dei due ioni in soluzione è resa possibile dal fatto che in sostituzione del legame forte tra Na^+ e Cl^- si formano tanti legami deboli tra le molecole di acqua e gli ioni (il cosiddetto guscio di idratazione)

L'acqua infatti è un dipolo cioè una molecola con una parziale carica positiva e una parziale carica negativa in grado quindi di formare legami sia con Na^+ che con Cl^-



✓ LEGAME IONICO

Alcuni atomi o molecole possono perdere o guadagnare più di un elettrone

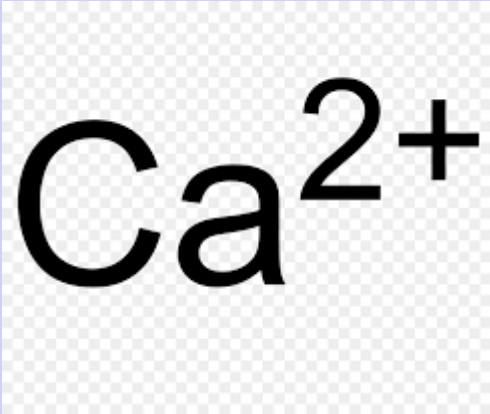
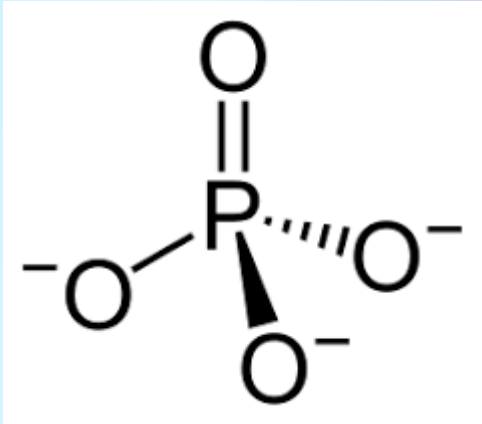
Fe⁺⁺⁺
Ione ferrico

Mg⁺⁺
Ione magnesio

Ca⁺⁺
Ione calcio

Numero atomico	→ 20	+2	← Stati di ossidazione (più comuni)
Simbolo	Ca		Solido Gassoso Liquido Sconosciuto
Nome	Calcio		
Massa atomica	40,078		☼ Elementi radioattivi

PO₄³⁻
Ione fosfato



L'acqua, per le sue proprietà, è un buon solvente per le sostanze polari (per queste si usano i termini idrofile o idrosolubili).

Al contrario, poiché tra molecole polari come l'acqua e molecole apolari come idrocarburi, trigliceridi e altri lipidi non esiste attrazione e non si formano legami, questi ultimi sono insolubili in acqua

Le molecole **apolari** tra loro formano altri tipi di legami...



✓ **Forze di van der Waals**

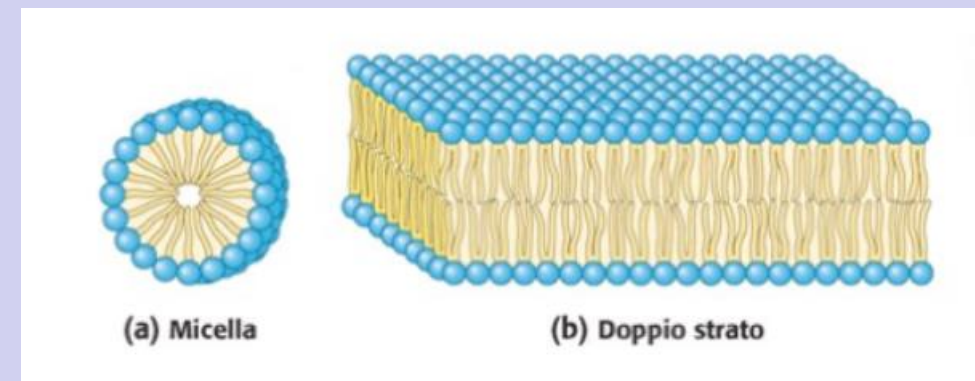
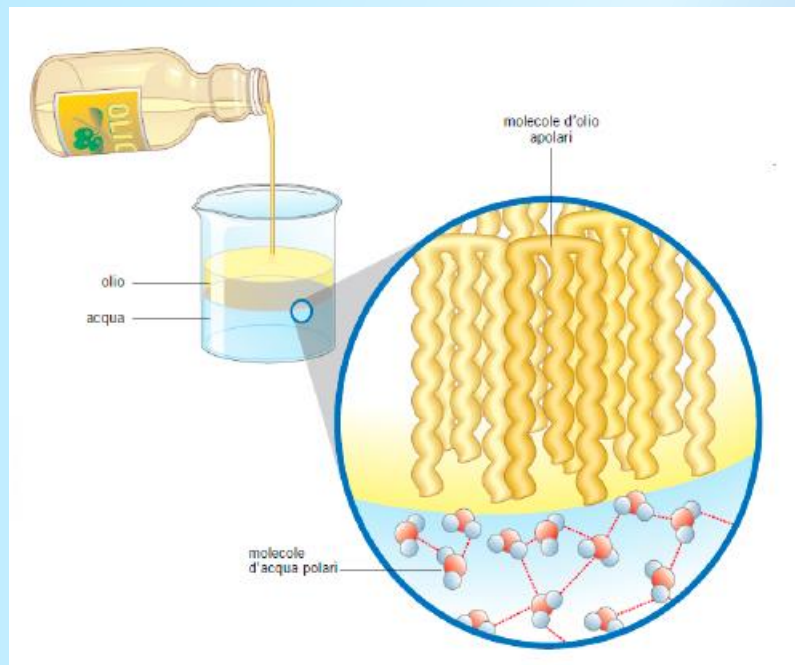
...le quali possono essere biologicamente importanti (es membrana citoplasmatica)

I legami tra molecole (intermolecolari)

Forze che tendono a riunire molecole o gruppi non polari quando si trovano a contatto con molecole polari, come ad esempio l'acqua.

Le **interazioni idrofobiche** fanno in modo che molecole (o gruppi atomici) apolari si avvicinino tra loro, evitando il contatto con l'acqua.

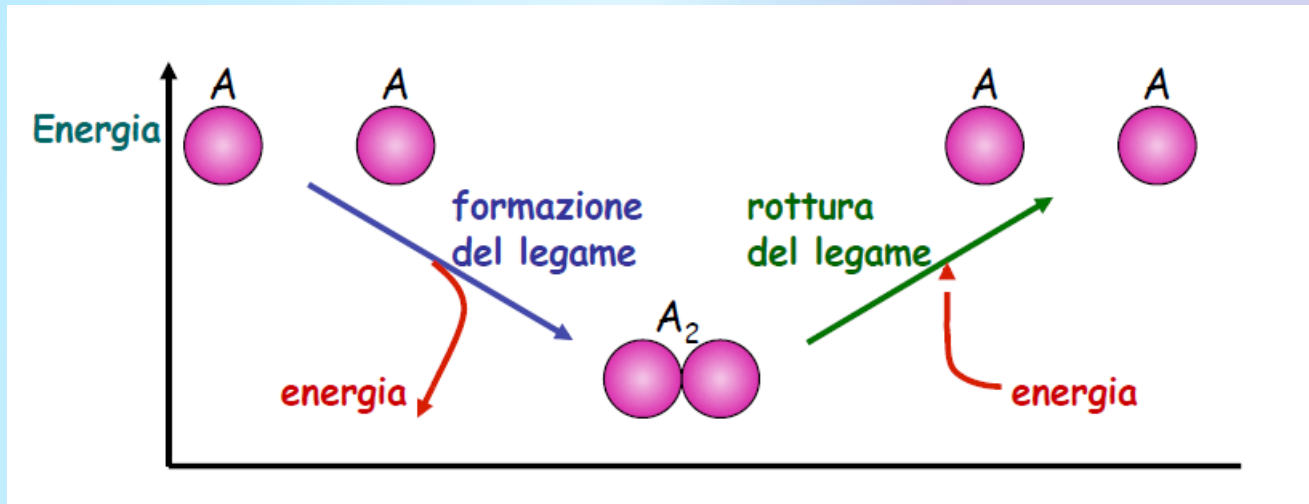
Le forze idrofobiche sono importanti nello stabilizzare la struttura tridimensionale di determinate macromolecole di rilevante interesse biologico come gli **acidi nucleici e le proteine**.



LEGAMI CHIMICI

Gli atomi tendono a legarsi spontaneamente fra di loro, per formare molecole, ogni volta che tale evento consente di ottenere una condizione di minore energia e quindi una condizione di maggiore stabilità degli atomi legati rispetto a quelli liberi.

Questo processo dà luogo al **legame chimico**.



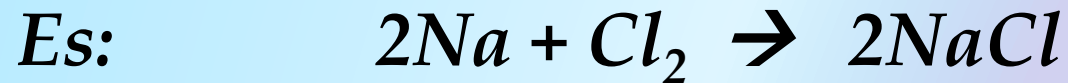
Formazione di un legame: processo esotermico (liberazione di energia)

Rottura di un legame: processo endotermico (assorbimento di energia)

LEGAMI CHIMICI

Si definisce **ENERGIA DI LEGAME** la minima energia che bisogna applicare, partendo dalla distanza di legame, per allontanare a distanza infinita due atomi.

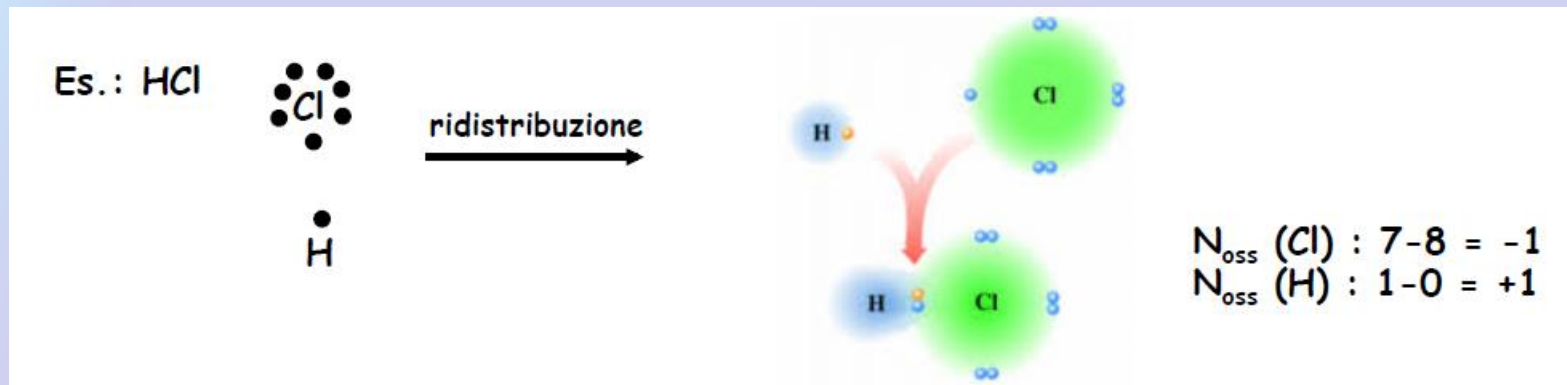
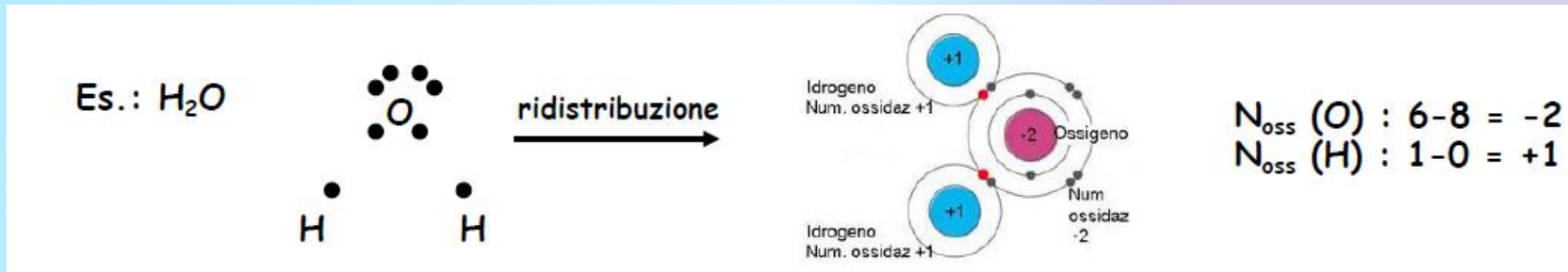
Con il termine legame chimico si intende la forza attrattiva che tiene uniti due o più atomi o ioni in una molecola o un solido



Ogni legame tra atomi coinvolge, in un modo o nell'altro, gli elettroni periferici, detti **ELETTRONI DI VALENZA**, dell'atomo stesso.

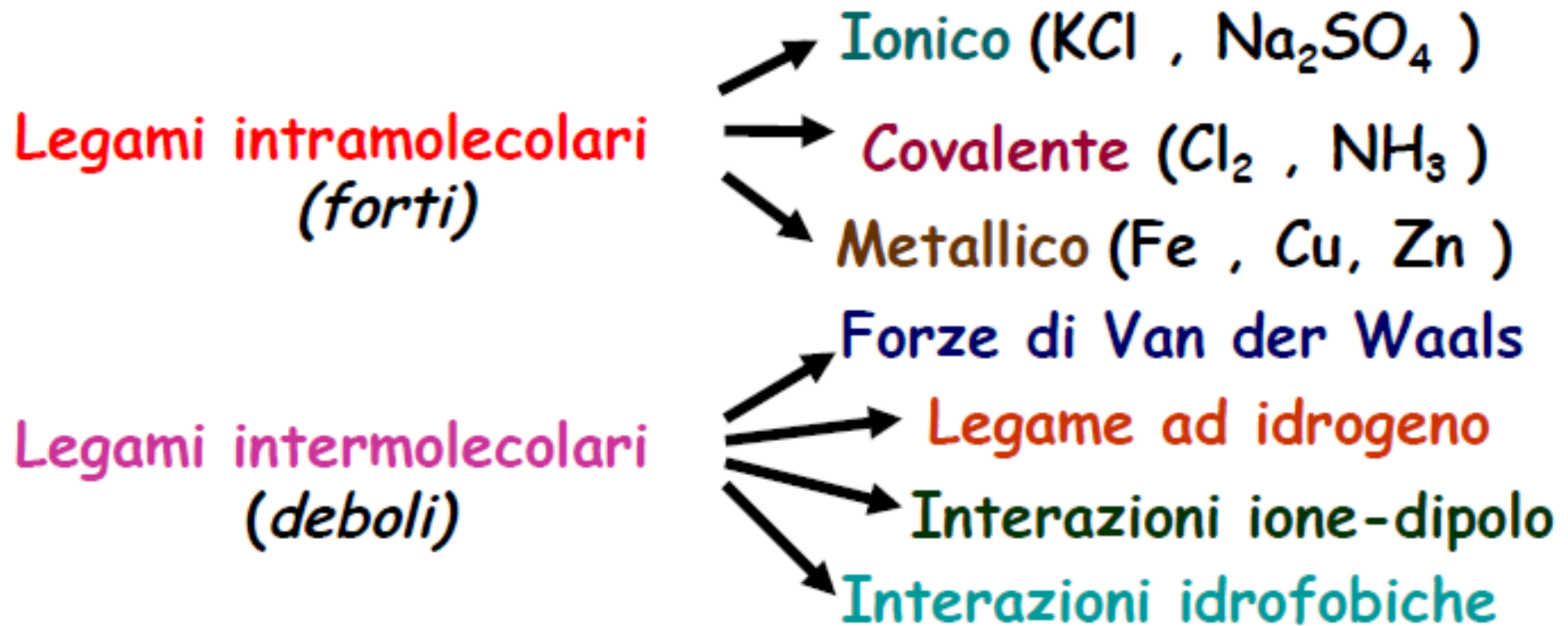
NUMERO DI OSSIDAZIONE

Il numero di ossidazione di un elemento (atomo) in una molecola corrisponde alla carica formale che acquisterebbe l'atomo dopo aver distribuito gli elettroni dei suoi legami chimici sull'atomo più elettronegativo



Regola semplice : $N_{\text{oss}} =$ numero degli elettroni di valenza dell'atomo - numero degli elettroni che complessivamente troviamo sull'atomo dopo la ridistribuzione

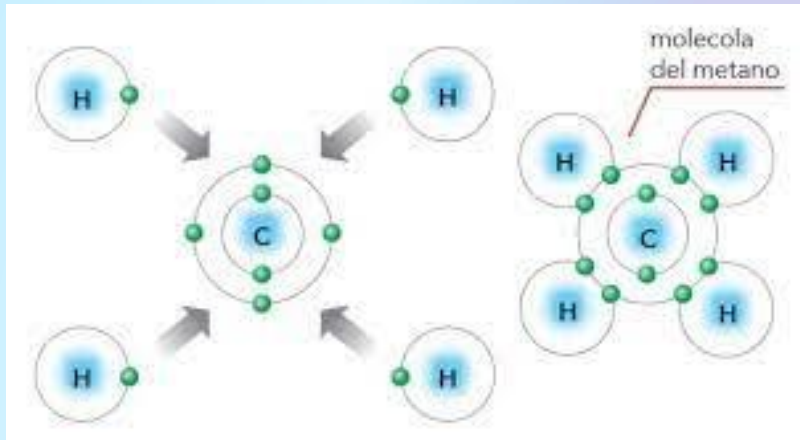
Classificazione dei legami chimici



✓ LEGAME COVALENTE

Un **legame covalente** semplice viene a formarsi quando due atomi **condividono una coppia di elettroni** in modo tale che entrambi raggiungono una condizione più stabile

Ad esempio due atomi di **H** condividono una coppia di elettroni in modo tale che entrambi raggiungono la condizione con due elettroni nel **un primo livello energetico (guscio K oppure 1)**

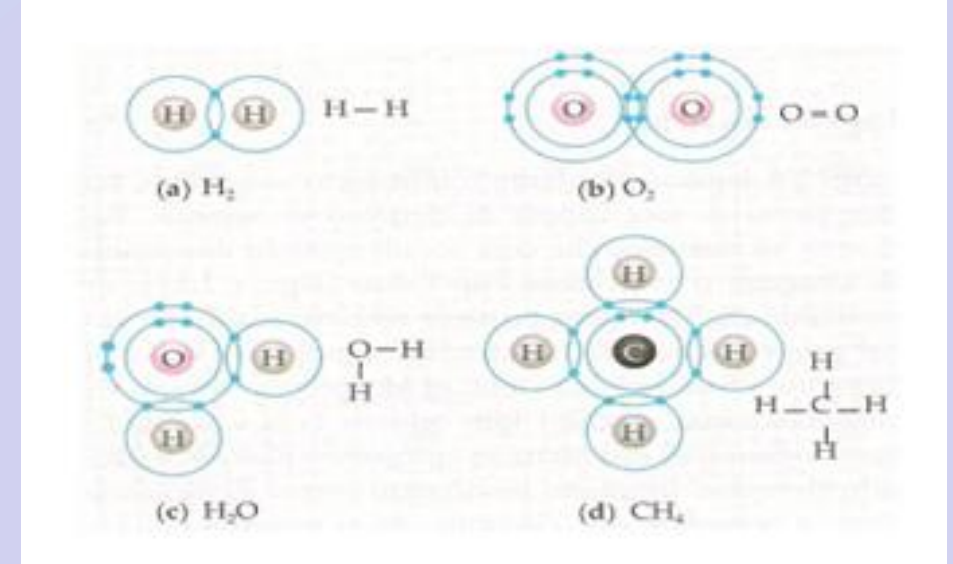
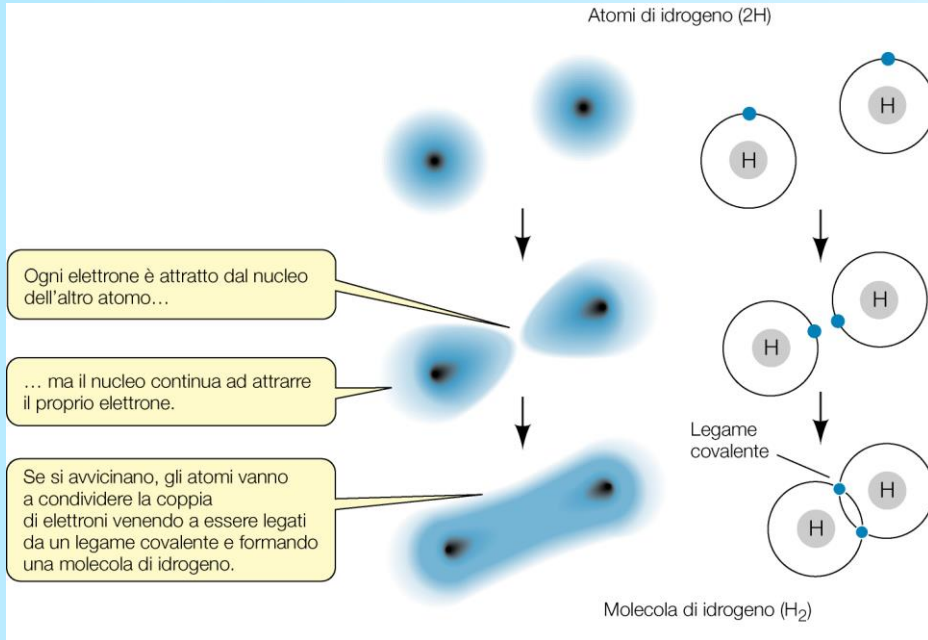


Un atomo di **C** condivide una coppia di elettroni con ciascuno dei quattro atomi di H cui si lega

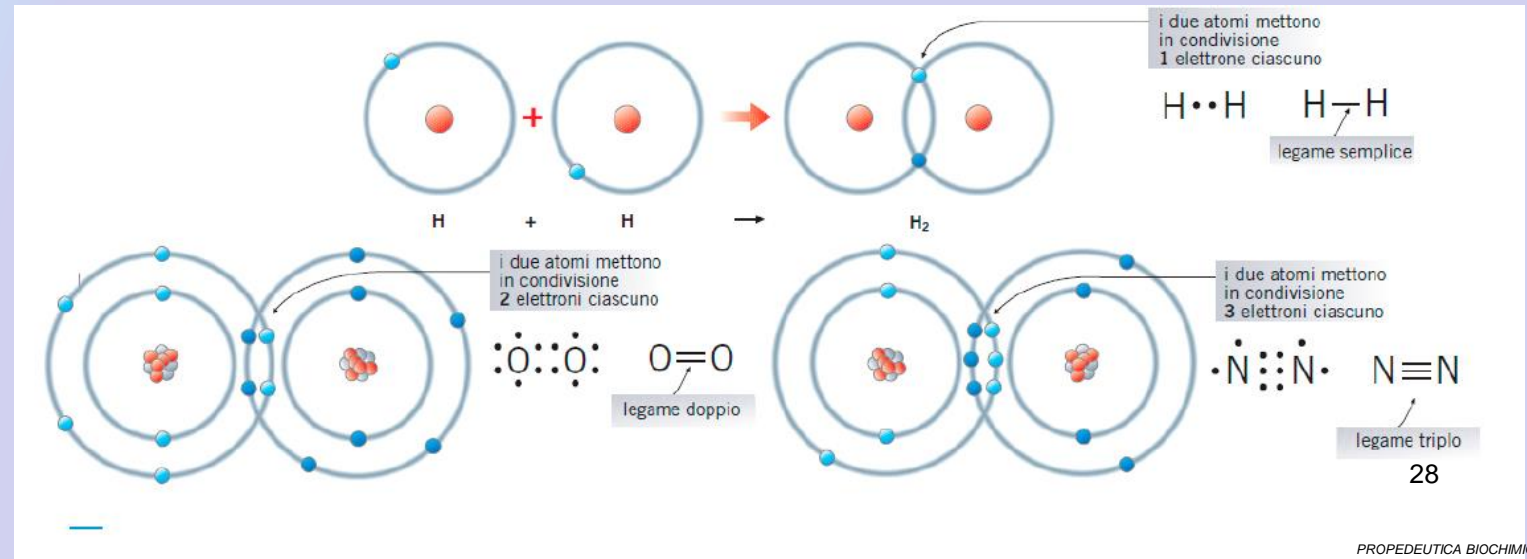
In questo modo il C raggiunge la condizione stabile con 8 elettroni nel **secondo livello energetico (guscio L)**

LEGAME COVALENTE (molto forte)

- Consiste nella **condivisione** di una o più (massimo tre) coppie di elettroni

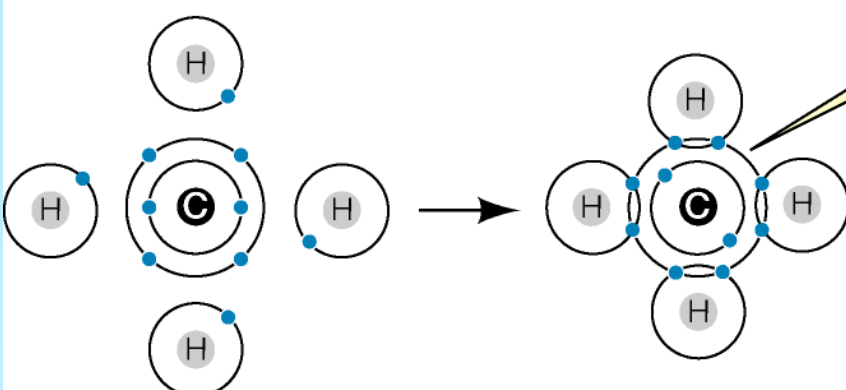


Nel **legame covalente** ciascun atomo mette in comune con l'altro uno o più elettroni del suo strato più esterno.



✓ LEGAME COVALENTE

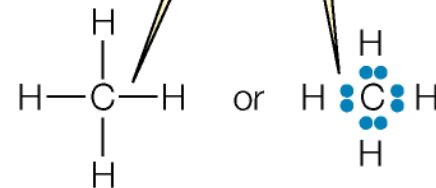
(a) 1 C, 4 H Metano CH₄



Il carbonio può completare il proprio guscio esterno condividendo elettroni con quattro atomi di idrogeno, formando la molecola del metano.

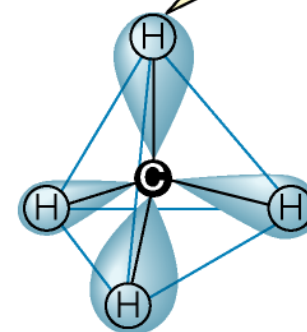
Modelli di Bohr

(b) Ogni coppia di elettroni condivisi può essere rappresentata da due punti oppure da una linea intera.



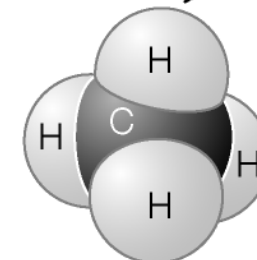
Formule di struttura

(c) Gli atomi di idrogeno si trovano ai vertici di un tetraedro regolare.



Modello a biglie e bastoncini

Questo modello a spazi pieni mostra la forma presentata dalla molecola del metano all'ambiente che la circonda.



Modello a spazi pieni

✓ LEGAME COVALENTE

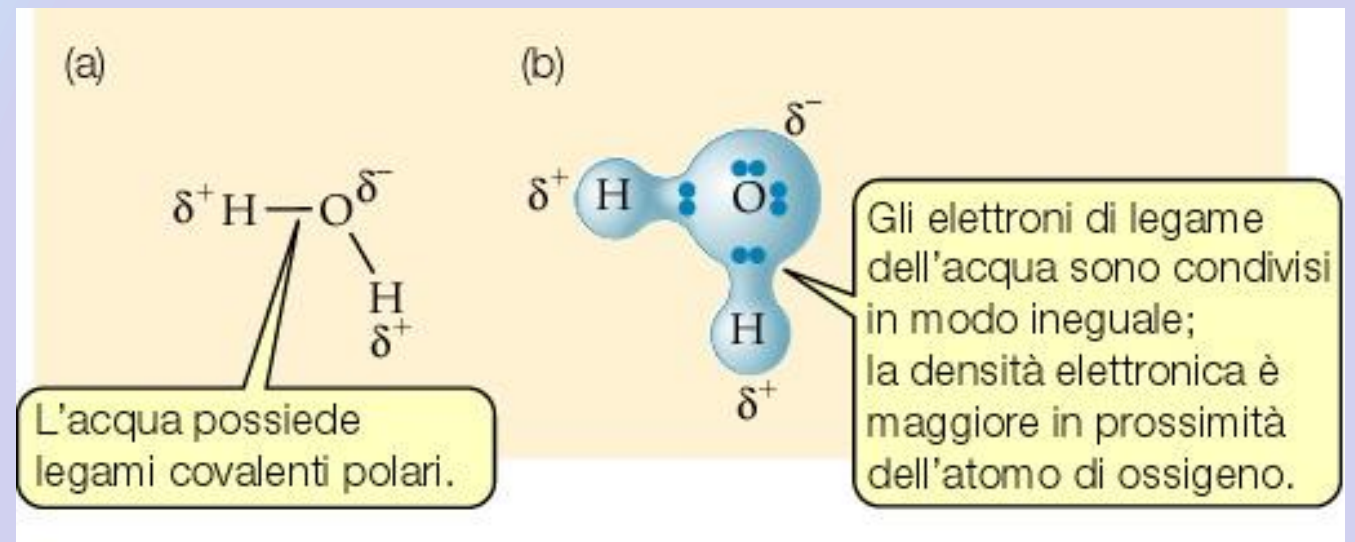
- Costituito da coppie di elettroni condivisi tra due atomi.
- Può **essere**:
 - Semplice
 - Doppio
 - Triplo
- Può essere di **natura**:
 - **Apolare** (omopolare) quando gli atomi che si legano, condividendo gli elettroni, hanno elettronegatività uguale o simile. E' caratterizzato da una condivisione equa della coppia di elettroni di legame.
 - **Polare** (eteropolare) quando gli atomi coinvolti nel legame hanno una piccola differenza di elettronegatività; in questo caso la nube elettronica che si forma per condivisione degli elettroni, non è equamente distribuita sui due atomi, ma tende ad essere distorta e più densa verso l'elemento più elettronegativo.
- L'**elettronegatività** è definita come la capacità di un atomo di attrarre a sé elettroni di legami. E' una grandezza adimensionale; diminuisce lungo il gruppo e aumenta lungo il periodo.

✓ Legami covalenti asimmetrici (polari)

In una molecola gli atomi che formano tra loro possono avere una differente tendenza ad attrarre elettroni (si dice che uno è più **elettronegativo** dell'altro)

Questo accade per esempio nella molecola dell'acqua dove l'O è più **elettronegativo** dell'H

Gli elettroni condivisi trascorrono più tempo attorno all'O che all'H

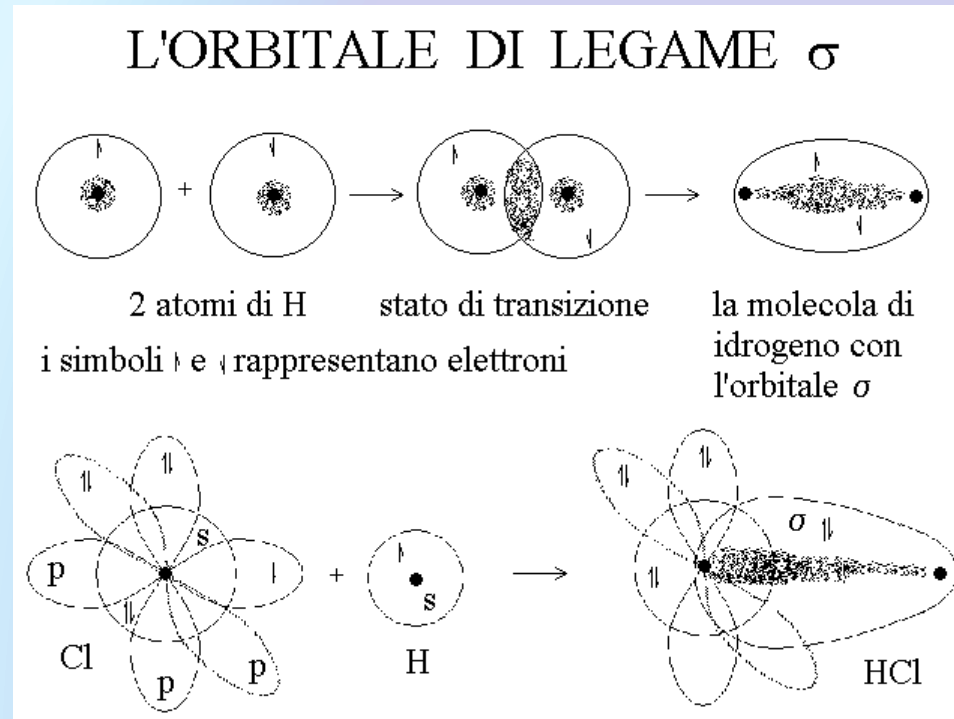
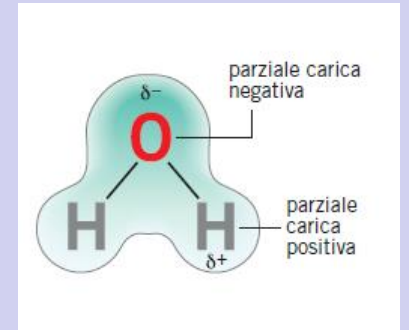


✓ Legami covalenti asimmetrici (polari) e simmetrici (apolari)

Nei legami covalenti **polari** un atomo è meno elettronegativo del suo «compagno» e resta con una parziale carica positiva ($\delta+$). L'atomo più elettronegativo sarà invece dotato di parziale carica negativa ($\delta-$).

La molecola di idrogeno è **apolare**

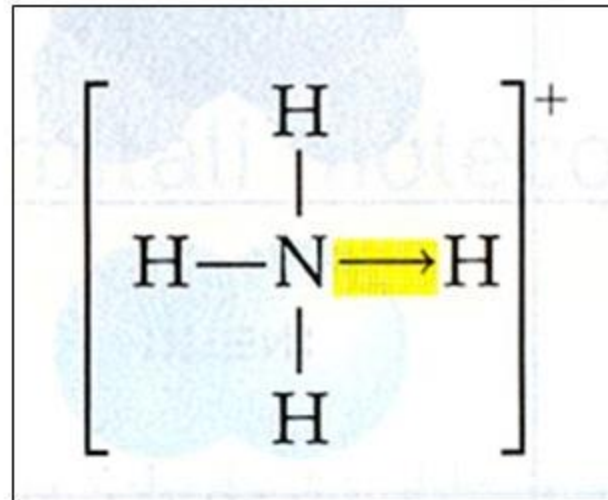
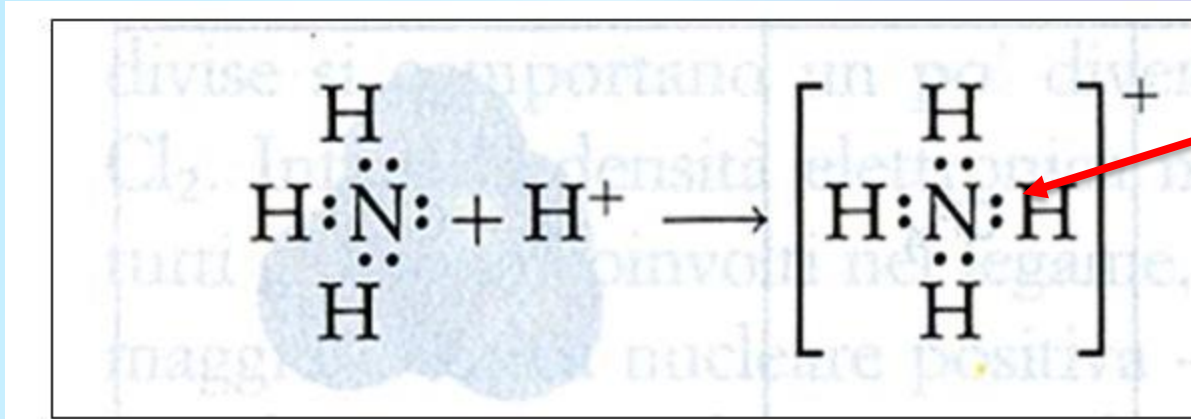
Le molecole di acqua e di acido cloridrico sono **polari**.



Legame di coordinazione (descritto in alcuni testi anche col termine **legame dativo** divenuto obsoleto) → particolare tipo di legame chimico covalente in cui una coppia di elettroni viene messa a disposizione direttamente da un solo atomo (donatore), mentre l'altro atomo che interviene nel legame non utilizza elettroni propri in compartecipazione bensì sfrutta la coppia "donata" dal primo atomo (accettore).

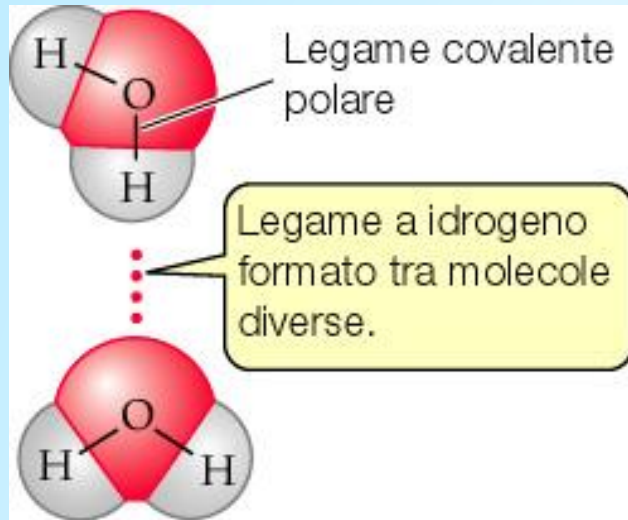
Il legame dativo, una volta formatosi, è della stessa natura di un legame covalente (si basa sempre su una coppia di elettroni condivisa, anche se fornita interamente da uno solo dei due atomi che si sono legati).

✓ Legame di coordinazione



✓ Legame a idrogeno (legame intermolecolare)

Il legame ad idrogeno si forma tra un atomo di H (con una carica parziale positiva) e un altro atomo ad es O o N (con una carica parziale negativa)



Esso può formarsi tra **piccole molecole** o tra **parti diverse** di una stessa grande molecola

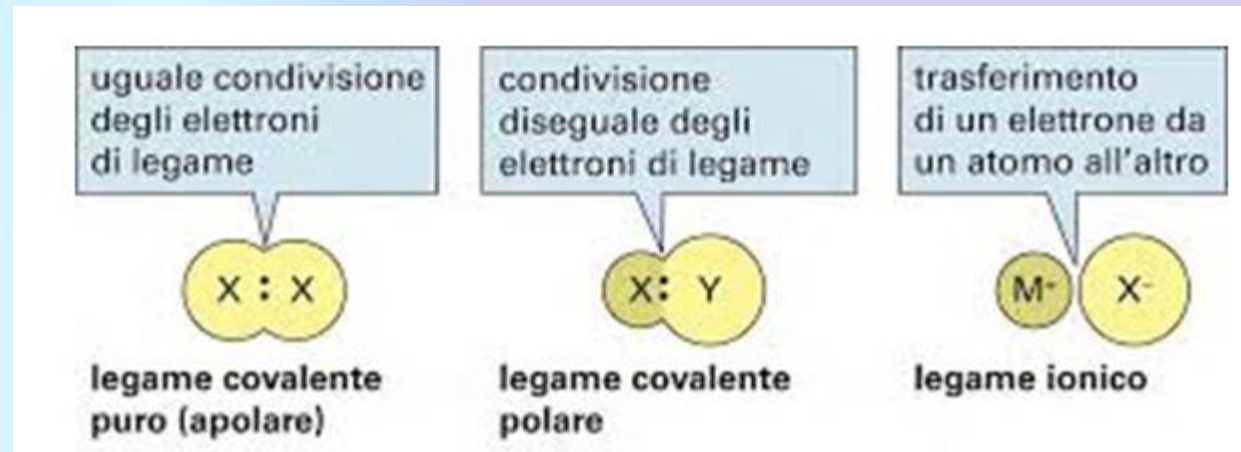
Un esempio di legame ad idrogeno è quello che si forma tra le molecole d'acqua

La forza di legame ad idrogeno è **1/20** di quella di un legame covalente. Tuttavia la formazione di molti legami ad idrogeno può conferire una notevole stabilità alle strutture

Proteine, DNA

LEGAME IONICO

- Si forma tra due atomi caratterizzati da un'alta differenza di **elettronegatività** in seguito al trasferimento di uno o più elettroni di valenza dall'atomo meno elettronegativo a quello più elettronegativo.
- Legame caratteristico dei **Sali**, dove un metallo cede uno o più elettroni di valenza al non metallo, dando origine a specie ioniche.
- Nel caso di legame ionico, le forze che tengono insieme gli atomi sono di natura esclusivamente **elettrostatica**.



✓ LEGAME IONICO (forte) (legame intramolecolare)

Quando due atomi differiscono notevolmente nella loro *elettronegatività* e uno mostra forte tendenza a perdere elettroni e l'altro ad acquistarli può avvenire il trasferimento di un elettrone da un atomo all'altro.

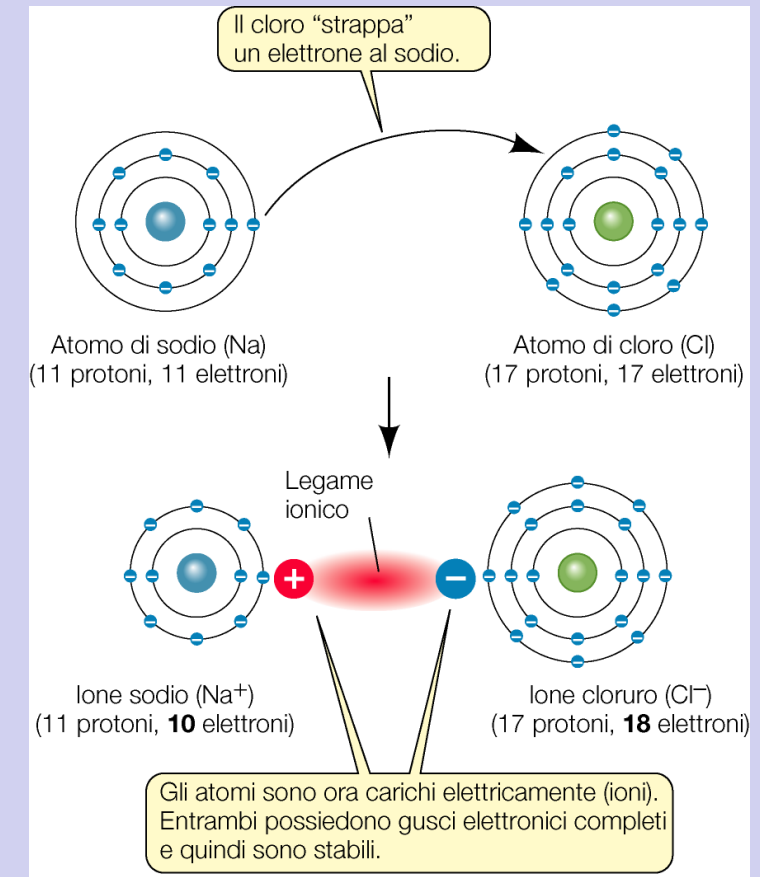
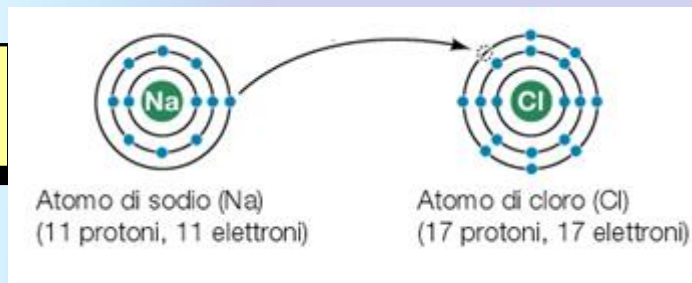
L'esempio di come questo trasferimento può legare assieme atomi differenti è dato dal cloruro di sodio (NaCl) il comune sale da cucina

All'inizio i due atomi sono **elettricamente neutri** ma **instabili** e fortemente **reattivi**

Il **sodio** ha un elettrone 'in più' rispetto al numero che serve per completare il guscio elettronico esterno e assumere una configurazione stabile (**8 elettroni**)

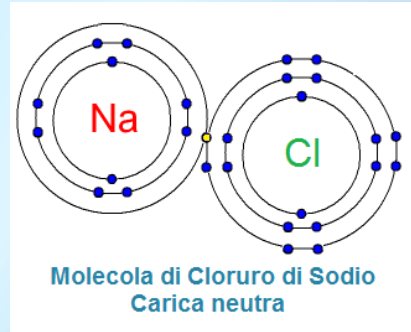
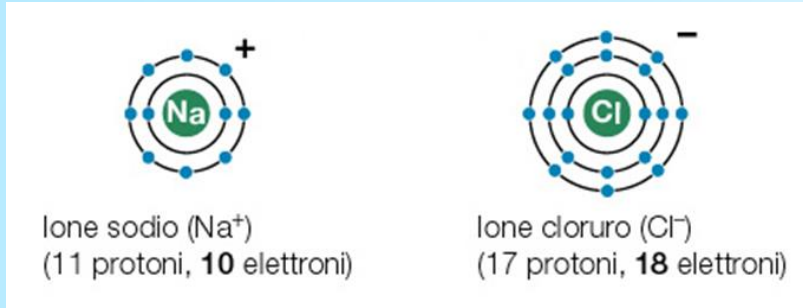
Al **cloro** invece manca un elettrone per raggiungere la configurazione stabile con **8 elettroni** nel guscio esterno

Il cloro "strappa" un elettrone al sodio



La reazione tra sodio e cloro permette ad entrambi di ottenere una **condizione stabile** con **otto elettroni** nel guscio esterno

✓ LEGAME IONICO (forte)

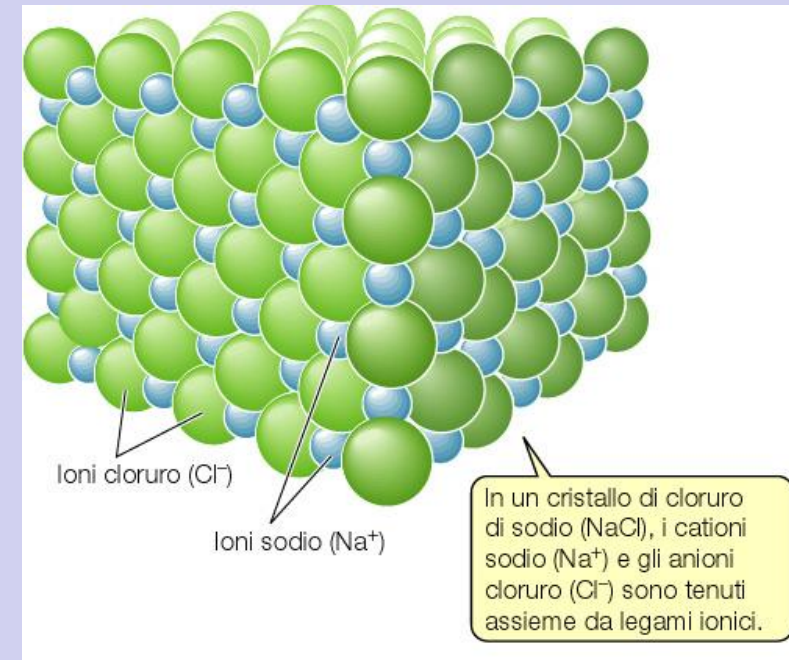


Ora però il sodio è **caricato positivamente** Na^+ (ha perso un elettrone cioè una carica unitaria).
CATIONE

Il cloro invece è **caricato negativamente** Cl^- (ha acquistato un elettrone cioè una carica unitaria).
ANIONE

Poiché hanno cariche opposte,
 Na^+ e Cl^- si attraggono

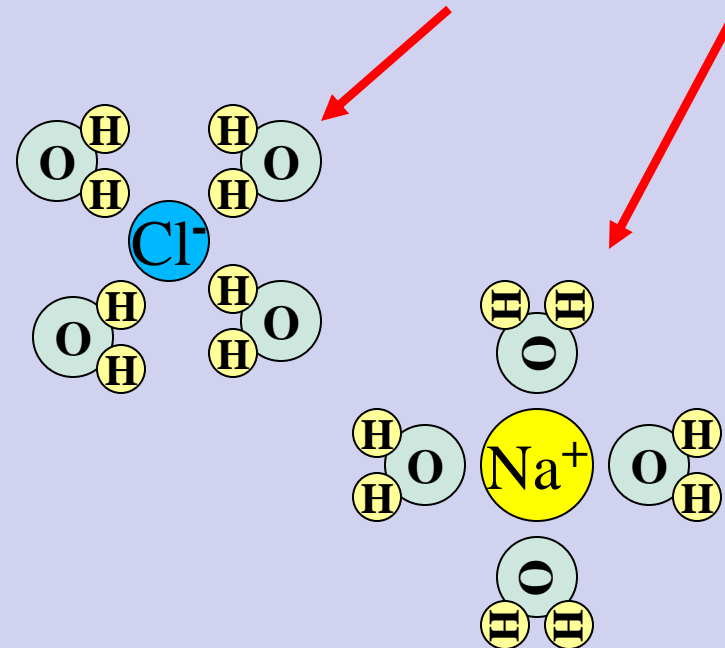
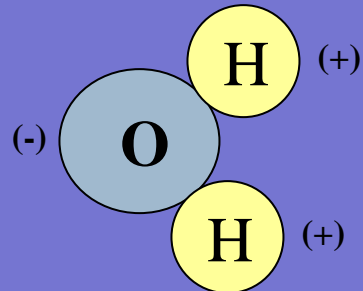
Allo stato solido i due ioni
sono strettamente uniti a
formare cristalli



Quando un sale, ad esempio cloruro di sodio, viene disciolto in acqua le sue molecole si dissociano in ioni Na^+ Cl^-

La separazione dei due ioni in soluzione è resa possibile dal fatto che in sostituzione del legame forte tra Na^+ e Cl^- si formano tanti legami deboli tra le molecole di acqua e gli ioni (il cosiddetto guscio di idratazione)

L'acqua infatti è un **dipolo** cioè una molecola con una parziale carica positiva e una parziale carica negativa in grado quindi di formare legami sia con Na^+ che con Cl^-



✓ LEGAME IONICO

Alcuni atomi o molecole possono perdere o guadagnare più di un elettrone

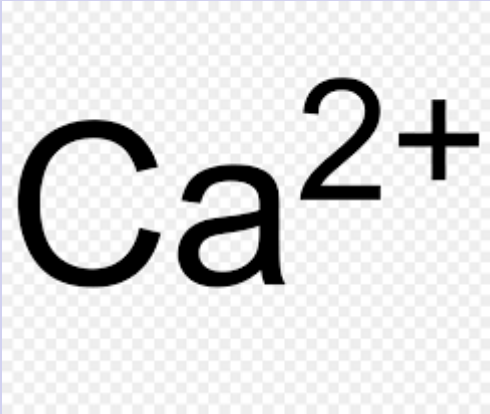
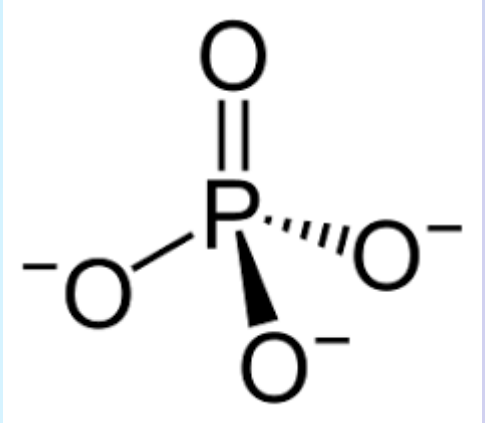
Fe⁺⁺⁺
Ione ferrico

Mg⁺⁺
Ione magnesio

Ca⁺⁺
Ione calcio

Numero atomico	→ 20	+2	← Stati di ossidazione (più comuni)
Simbolo	Ca		Solido Gassoso Liquido Sconosciuto
Nome	Calcio		
Massa atomica	40,078		☼ Elementi radioattivi

PO₄³⁻
Ione fosfato



L'acqua, per le sue proprietà, è un buon **solvente** per le sostanze **polari** (per queste si usano i termini **idrofile** o **idrosolubili**)

Al contrario, poiché tra **molecole polari** come **l'acqua** e **molecole apolari** come **idrocarburi**, **trigliceridi** e altri **lipidi** non esiste attrazione e non si formano legami, questi ultimi sono **insolubili in acqua**

Le molecole **apolari** tra loro formano altri tipi di legami...



✓ **Forze di van der Waals**

...le quali possono essere **biologicamente importanti** (es **membrana citoplasmatica**)

I legami tra molecole (intermolecolari)

Forze che tendono a riunire molecole o gruppi non polari quando si trovano a contatto con molecole polari, come ad esempio l'acqua.

Le **interazioni idrofobiche** fanno in modo che molecole (o gruppi atomici) apolari si avvicinino tra loro, evitando il contatto con l'acqua.

Le forze idrofobiche sono importanti nello stabilizzare la struttura tridimensionale di determinate macromolecole di rilevante interesse biologico come gli **acidi nucleici e le proteine**.

