



Società Chimica Italiana

La Chimica nella Scuola



Indice

- 5 Editoriale
Lezioni a distanza
Pasquale Fetto
- 7 Un approccio sperimentale - induttivo agli orbitali molecolari
di frontiera
Roberto Soldà
- 21 Innamorarsi della Chimica - Parte 3: Altri cinque progetti
Leonardo Seghetti, Liberato Cardellini
- 45 Le dodici pietre del pettorale di Aronne: la Turchese - Parte 1
Pasquale Fetto
- 57 L'impatto del progetto PROFILES - Parte 1. Organizzazione e
basi teoriche
Liberato Cardellini

EDITORIALE

Lezioni a distanza

Pasquale Fetto

Coordinatore di Redazione di CnS

In epoca “*coronavirus*” viene meno la **didattica tradizionale** e con essa la “*lezione frontale*” o “*in presenza*”; il processo in atto richiede che la professionalità, le abilità e le competenze degli insegnanti si conformino alle tecnologie multimediali per giustificare il loro ruolo di fronte ai giovani, alla società e a se stessi al fine di dare senso e significato al proprio lavoro. Ogni giorno, sempre più insegnanti devono insegnare da casa questo richiede un approccio diverso dall'insegnamento a scuola. La prima domanda che l'insegnante si pone è la seguente: *Come posso coinvolgere gli studenti insegnando a distanza?* Ed ancora: *Come faccio per tenermi in contatto con gli altri insegnanti?*

Le tecnologie multimediali possono servire sia per migliorare i *processi di insegnamento* che per migliorare i *processi di apprendimento*.

La socializzazione giovanile è affidata agli insegnanti in quanto responsabili principali di questo processo e titolari di un ruolo al quale corrispondono aspettative di comportamento e funzioni formative in continua evoluzione. Agli insegnanti è affidata la trasmissione della cultura e dell'innovazione didattica ed è fuor di dubbio che dovranno mediare i condizionamenti interni ed esterni alla scuola.

Se è vero che nella società complessa le fonti della conoscenza (e i diversi tipi di sapere) sono mediate e “messe in forma” da istituzioni sociali diverse dalla scuola e dalla famiglia, non si può certo pretendere che l'insegnante, da solo, sia in grado di far concorrenza ai centri del potere culturale, ai mass-media, alle immagini che sono prodotte e diffuse dalle tecnologie della comunicazione.

E' da mettere in risalto che nella scuola primaria sono presenti sia i problemi che i punti positivi di questa “*nuova*” attività. La difficoltà deriva dal fatto che i docenti a tutt'oggi non hanno ricevuto una formazione sui nuovi metodi di lezione online. Non si è seguita alcuna formazione specifica. La maggior parte di docenti ha sempre sentito parlare di queste risorse digitali ma non le ho mai utilizzate. Con dei bambini delle prime tre classi della primaria, risulta più complicato

mettere a profitto tutte le potenzialità, rispetto a quando si lavora con gli studenti più grandi”.

Poiché questo tipo di formazione non può essere improvvisata, ben venga la (già in atto) di gemellaggi con istituti scolastici che siano in possesso di esperienze avanzate di didattica digitale e, nel contempo contenuti multimediali per lo studio e piattaforme certificate per la didattica a distanza.

“La scuola italiana sta dimostrando grande capacità di reazione – ha detto Azzolina - Soprattutto sta facendo Rete e il Ministero è schierato al suo fianco. Da questa fase di emergenza dobbiamo lanciare un ponte verso la fase successiva, convogliare queste energie e questo spirito di condivisione in una spinta per rilanciare il tema dell’innovazione didattica”.

Forse bisogna solo abituarsi. Tutto è nuovo, sia per gli alunni che per le loro famiglie“.

Errata Corrige

Nella seconda tabella a pag.15 del fascicolo 5 del 2019 di CnS è saltata la nota relativa alle unità di misura posta in fondo alla tabella stessa:

*) Tutte le unità si possono esprimere con le unità di base: $J \equiv \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$;
 $\text{Hz (hertz)} \equiv \text{s}^{-1}$; $C (\text{coulomb}) \equiv \text{A s}$;
 $\ell\text{m} (\text{lumen}) \equiv \text{cd m}^2 \text{m}^{-2} \equiv \text{cd sr}$; $W (\text{watt}) \equiv \text{J s}^{-1} \equiv \text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$. Il simbolo sr indica la grandezza di base supplementare “angolo solido”.

La redazione si scusa con i lettori per la dimenticanza

Pasquale Fetto

Un approccio sperimentale - induttivo agli orbitali molecolari di frontiera

Roberto Soldà

roberto.solda@libero.it

Riassunto

Di solito nelle scuole secondarie di secondo grado ad indirizzo chimico le regole di Woodward -Hoffmann e gli orbitali molecolari di frontiera di Fukui vengono introdotti trattando la reazione di Diels Alder in chimica organica.

Infatti tale reazione è forse l'esempio più famoso delle reazioni pericicliche, per le quali vale il meccanismo regolato dalle regole di Woodward, Hoffmann e Fukui.

Comunque è noto che gli orbitali di frontiera possono essere introdotti prendendo in considerazione anche altre reazioni (per esempio le reazioni acido-base di Lewis e le reazioni di sostituzione nucleofila SN2).

In questo articolo viene presentato un itinerario didattico per introdurre eventualmente gli orbitali molecolari di frontiera anche a livello di chimica di base, qualora ovviamente l'insegnante ritenga opportuno fornire ai suoi allievi (oltre al modello orbitalico della struttura atomica) alcune informazioni relative a tali orbitali. Infatti attualmente l'argomento degli orbitali molecolari di frontiera, oltre che in chimica organica, è entrato a fare parte della chimica generale e inorganica.

A tale scopo si propone, in ogni caso, un approccio sperimentale induttivo prendendo spunto dalla teoria acido-base di Lewis, basandosi su semplici esperimenti effettuabili con materiali e reattivi facilmente reperibili in qualsiasi scuola.

Inoltre gli allievi avrebbero la possibilità di apprezzare l'importanza del modello di Lewis e anche della sua teoria acido-base in relazione alla teoria degli orbitali molecolari di frontiera.

In questo modo forse il concetto di orbitale potrebbe essere introdotto nella realtà sperimentale come un ente non solo teorico ed essere usato correttamente per una migliore comprensione di argomenti ormai divenuti attuali anche a livello di divulgazione scientifica, come ad esempio, nel libro "L'architetto dell'invisibile ovvero come pensa un chimico" di Marco Malvaldi. (vd. un brano in appendice).

Abstract

Woodward-Hoffmann's rules and Fukui's frontier molecular orbitals are usually introduced in secondary chemistry secondary schools by treating Diels Alder's reaction in organic chemistry.

In fact, this reaction is perhaps the most famous example of pericyclic reactions, for which the mechanism regulated by the rules of Woodward, Hoffmann and Fukui applies.

However, it is known that frontier orbitals can be introduced taking into consideration other reactions (for example the Lewis acid-base reactions and the S_N2 nucleophilic substitution reactions).

This article presents a didactic itinerary to possibly introduce frontier molecular orbitals also at basic chemistry level, if obviously the teacher deems it appropriate to provide his students (in addition to the orbital model of the atomic structure) some information related to these orbitals. In fact, the topic of frontier molecular orbitals, in addition to organic chemistry, has now become part of general and inorganic chemistry.

For this purpose, in any case, an inductive experimental approach is proposed, taking inspiration from Lewis's acid-base theory, based on simple experiments that can be carried out with materials and reagents easily available in any school.

Furthermore, students would have the opportunity to appreciate the importance of the Lewis model and also of its acid-base theory in relation to the theory of frontier molecular orbitals.

In this way perhaps the concept of orbital could be introduced into the experimental reality as a not only theoretical entity and be used correctly for a better understanding of topics that have become current also at the level of scientific popularization, such as, for example, in the book "The architect the invisible or as a chemist thinks" by Marco Malvaldi. (see a passage in the appendix).

Premessa

E' noto che, a prescindere dal tipo di scuola (istituti tecnici, istituti professionali, licei), attualmente in alcuni testi di chimica di base si propongono, oltre al modello atomico orbitalico, anche alcune nozioni elementari relative al modello orbitalico molecolare.

Ciò soprattutto con l'obiettivo di dare una rappresentazione corretta, senza rinunciare al rigore scientifico, relativamente alle informazioni ottenute tramite la divulgazione scientifica e l'utilizzo di internet.

A tale scopo, in ogni caso, è consigliabile un approccio basato su esperimenti come anni fa, in questo giornale, si è tentato di fare per l'introduzione dell'orbitale atomico.

Questo discorso vale, a maggior ragione, anche per gli orbitali molecolari di frontiera.

Ma ciò implica l'introduzione di alcune nozioni relative alle regole di Woodward – Hoffmann e di Kenichi Fukui.

Requisiti

Nozioni elementari concernenti:

- Semplici esperimenti di interferenza e diffrazione della luce.
- Il comportamento particella-onda dell'elettrone.
- Il concetto di orbitale come descrizione scientifica del possibile stato dinamico di uno o due elettroni nell'atomo.
- Confronto fra il modello atomico a strati e orbitalico.
- Il diagramma energetico degli orbitali atomici e la configurazione elettronica degli elementi della tavola periodica.
- La rappresentazione molecolare di Lewis di molecole biatomiche omonucleari ed eteronucleari (H_2 , N_2 , O_2 , HCl , ecc.) ed eteronucleari poliatomiche (H_2O , NH_3 , ecc.) e suoi limiti.
- Le forze che legano gli atomi (il legame covalente, il legame ionico, il legame dativo).
- Le forze fra le molecole (forze di van der waals, il legame covalente polarizzato e le forze intermolecolari dipolo-dipolo, il legame ad idrogeno).
- Esperimenti relativi al riconoscimento qualitativo di acidi, basi e ampliamento di definizione di acido e base mediante il modello di Lewis e il legame dativo.

Note relative alla discussione preliminare agli esperimenti

In questo caso è opportuno che gli esperimenti vengano effettuati dopo avere richiamato in classe alcuni concetti relativi al modello atomico orbitalico, collegandoli con il modello orbitalico molecolare.

Per conseguire tale obiettivo si può proporre agli allievi la rappresentazione grafica di un diagramma dei livelli energetici di una molecola (ad esempio l'acqua) utilizzando i valori delle energie dei livelli energetici ottenuti sperimentalmente mediante la spettroscopia fotoelettronica.

A tale proposito, senza entrare nei dettagli di tale metodica, si può dire che, utilizzando tale tecnica, è possibile misurare le energie con cui gli elettroni sono legati in qualsiasi molecola, mediante espulsione con fotoni UV e X generati da una opportuna sorgente.

Per esempio, per la molecola di H_2O in cui sono presenti 10 elettroni, le misure effettuate con l'impiego della spettroscopia fotoelettronica forniscono 5 livelli energetici riportati in Tabella 1 e in Figura 1.

Tabella 1. Livelli energetici molecolari di H_2O (in eV)

Livello	Fotoni X	Fotoni UV		Livello	Fotoni X	Fotoni UV
1a1	539,7	Insuff.		3a1	14,7	14,7
2a1	32,2	Insuff.		1b1	12,6	12,6
1b2	18,5	18,6				
(N. B. Non è necessario, in questo caso, soffermarsi sulla simbologia usata per distinguere i vari livelli.)						

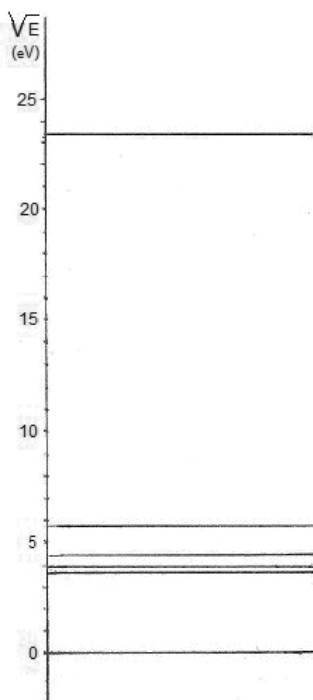


Figura 1. Energie degli orbitali molecolari di H₂O

Quindi, utilizzando tali dati sperimentali, gli studenti possono:

- “costruire” graficamente il diagramma dei livelli energetici della molecola dell'acqua, come riportato in Figura 1,
- rendersi conto che la molecola d'acqua ha una struttura simile, sotto molti aspetti, a quella a strati di un atomo,
- comprendere che anche in ogni altra molecola (in cui sono presenti due o più nuclei) gli elettroni sono distribuiti, come quelli di un atomo, secondo livelli energetici molecolari caratteristici.

In breve, mediante questa semplice attività, risulterà abbastanza comprensibile per gli allievi un modello molecolare orbitalico in cui tutti gli elettroni di una molecola appaiono stratificati in base all'energia, tenendo presente, come per il modello atomico orbitalico, che una coppia di elettroni con spin opposto viene descritta da un *orbitale molecolare* e inoltre che uno strato può corrispondere a diversi livelli.

E' necessario però fare notare che, anche per le molecole (come per gli atomi), oltre agli orbitali molecolari corrispondenti ai livelli energetici misurabili e “occupati” dagli elettroni, ce ne sono altri virtuali che nello stato

fondamentale non sono occupati.

E da ciò consegue che, in ogni molecola, c'è un ultimo orbitale molecolare "occupato" e un primo orbitale "vuoto". Questi due orbitali vengono detti orbitali molecolari di frontiera perché si trovano "alla frontiera" esistente tra gli orbitali molecolari occupati e vuoti e vengono rispettivamente indicati con gli acronimi:

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) = Orbitale Molecolare occupato più alto

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) = Orbitale Molecolare non occupato più basso.

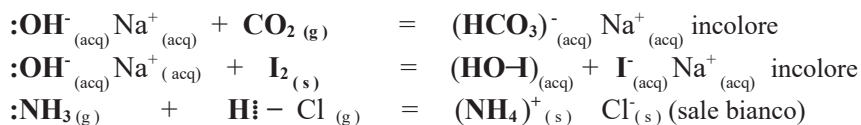
A questo punto, a mio avviso, la discussione può essere proseguita dopo avere effettuati gli esperimenti proposti di seguito, perché questi ultimi dovrebbero fornire l'anello di congiunzione tra la teoria degli orbitali di frontiera di Kenichi Fukui e la teoria acido-base di Lewis.

In questo modo l'itinerario didattico, rielaborato adeguatamente in funzione delle capacità e delle conoscenze dei propri allievi, dovrebbe consentire ad essi un apprendimento significativo non mnemonico.

Esperimenti

Come è noto ci sono diverse reazioni acido-base di Lewis che possono essere utilizzabili per l'esperienza relativa all'argomento proposto e con materiali e reattivi facilmente disponibili o reperibili anche in scuole con laboratori poco attrezzati. Per le modalità operative, esse si possono reperire facilmente nei manuali di laboratorio di chimica di base.

Comunque qui si indicano tre reazioni agevolmente realizzabili senza grande dispendio di mezzi e tempo.



Il riconoscimento qualitativo di acidi e basi, necessario per individuare le specie aventi HOMO e LUMO, può essere effettuato mediante indicatore universale di pH e con le modalità operative riportate nell'esperienza relativa ai saggi su sostanze a carattere acido e basico.

In particolare, per la prima reazione, si può utilizzare il saggio di riconoscimento della CO₂ (espirata da noi), in modo analogo a quello proposto nella scuola secondaria di primo grado. Ossia si può fare ricorso alla "prova" di identificazione della CO₂ espirandola, tramite cannucchia di bevanda, in una

Soluzione di NaOH con indicatore fenoltaleina.

Invece, per quanto riguarda la terza reazione si può fare riferimento all'esperimento proposto ancora in molti testi di chimica di base per evidenziare la velocità di diffusione dei gas.

Discussione finale

Dopo gli esperimenti e collegando i concetti acquisiti nel corso della discussione preliminare, agli studenti non dovrebbe essere difficile comprendere che la specie che funziona da base è in grado di donare una coppia elettronica perché ha un HOMO, mentre quella che funziona da acido ha la capacità di accettare un doppietto elettronico poiché dispone di un LUMO.

Ciò avviene tramite un legame dativo nella specie che viene definita complesso addotto.

E' necessario però fare notare che, per prevedere se una reazione avviene o non avviene, non è sufficiente che un reagente abbia un HOMO e un altro un LUMO. Infatti sono necessarie anche le seguenti due condizioni:

- a) il livello di energia di B (HOMO) deve essere circa uguale a quello di A (LUMO)
- b) *gli orbitali HOMO di B e LUMO di A devono avere la stessa "simmetria", cioè i due orbitali di frontiera devono essere "disposti nello spazio in maniera corretta".*

Nota

E' ovvio che è compito di ogni insegnante formulare le domande e gli esercizi da proporre per un apprendimento significativo non mnemonico dei propri allievi.

Ma, tra le altre domande, porrei anche le seguenti.

- Per quale motivo gli orbitali molecolari di frontiera c'entrano con il modello del legame chimico di Lewis e la sua teoria acido-base?
- Che cosa dimostra il fatto che le reazioni siano avvenute ?

Tempo per gli esperimenti e la discussione finale: due ore

Itinerario didattico a livello di chimica professionalizzante (ed eventualmente, per approfondimento, in certe classi di liceo scientifico)

Prerequisiti

Argomenti di Chimica fisica, Chimica organica e Chimica analitica, proposti attualmente nelle indicazioni curriculari per la scuola secondaria di secondo grado, relativi a:

- teoria del legame di valenza e degli orbitali molecolari
- orbitali molecolari di frontiera collegati, come sopra, ad acidi e basi di Lewis

- principali meccanismi delle reazioni organiche (escluso il meccanismo relativo alle reazioni di cicloaddizione e delle altre pericicliche)
- delocalizzazione e colore

Nota

Si ritiene che, anche per allievi delle scuole ad indirizzo chimico, l'apprendimento dei vari argomenti proposti dovrebbe avvenire il più possibile mediante un approccio sperimentale e non dogmatico come spesso invece avviene.

A tale scopo il meccanismo relativo alle reazioni di cicloaddizione e alle reazioni pericicliche basato sulle regole di Woodward- Hoffmann e di Kenichi Fukui potrebbe essere introdotto tramite un esperimento preliminare, inerente ad una reazione di Diels Alder o ad una reazione di sostituzione nucleofila, fra quelli reperibili attualmente in molti testi di laboratorio di chimica organica per scuole ad indirizzo chimico.

Modalità operative e tempo

Per quanto riguarda le modalità operative relative all'esperimento scelto, si può fare riferimento a quelle riportate nel testo di laboratorio di chimica organica in dotazione, oppure a quelle fornite in una scheda di laboratorio adeguatamente elaborata.

E ciò vale anche per la teoria degli argomenti relativi a tale esperimento in quanto essa esula dagli scopi di questo articolo.

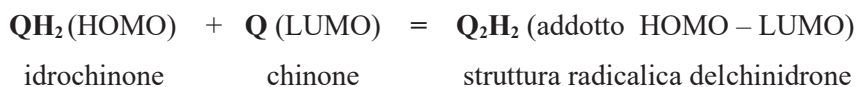
Qui ritengo utile soffermarmi soltanto su alcuni cenni relativamente alla sintesi del chinidrone che, diversi anni fa, veniva proposta in alcuni manuali di laboratorio di chimica organica soprattutto per la facile reperibilità dei materiali, per la semplicità delle modalità operative e il tempo (due ore inclusa la discussione).

A me invece sembra che tale sintesi sia proponibile in particolare anche per motivi più interessanti dal punto di vista didattico.

Infatti è noto che, secondo alcuni ricercatori, il colore intenso e il paramagnetismo del chinidrone sono dovuti a una struttura radicalica del chinidrone (rappresentata nelle Figure 2a e 2b sottostanti) e non a legami a idrogeno fra il chinone e l'idrochinone né a un complesso a trasferimento di carica.

E ciò permette:

- all'insegnante, in sede di discussione, di introdurre sperimentalmente in modo adeguato il meccanismo concertato della reazione



- agli studenti di poter comprendere, con la guida dell'insegnante, un'interpretazione microscopica plausibile delle proprietà macroscopiche in accordo con le regole di Woodward-Hoffmann e di Kenichi Fukui.

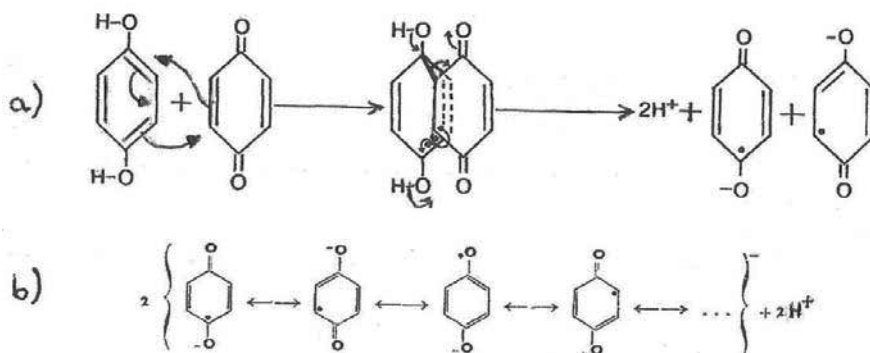


Figura 2. a) La reazione; b) La risonanza del chinidrone

Infine, a proposito delle Figura 2a e 2b), ritengo indispensabile aggiungere la Figura 3 e un breve commento.

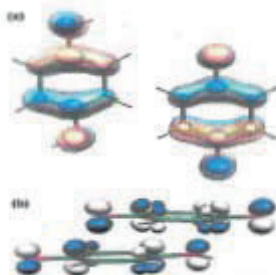


Figura 2. ± 0.1 (solid) and ± 0.05 (transparent) isosurfaces of the Kolm-Sham HOMO obtained for hydroquinone molecule and LUMO for quinone at the MPWB95/6-311++G(2d,2p) 6d level (a). Side view of both Mos ($\pm 0,1$ contours) in the crystal geometry (b). All image were plotted with MOLEKEL program.^{40,41} Blue represents positive values and gray negative ones.

Figura 3. HOMO di idrochinone e LUMO di chinone ottenuti mediante studio computazionale

In base alla teoria degli orbitali di frontiera, anche questa cicloadizione, come le altre a (4+2) elettroni π , si svolge quando l'HOMO dell'idrochinone si sovrappone con il LUMO del chinone in modo idoneo a formare legami.

Nella Figura 2a) le frecce tra i due reagenti indicano che, essendo soddisfatte le condizioni relative alla simmetria e all'energia dei due orbitali HOMO – LUMO, la sovrapposizione di legame rispetta la geometria superfacciale adeguata per la formazione dell'anello cicloesenico e della struttura radicalica del chinidrone.

Ringraziamenti

Si ringraziano i proff. Maria De Nobili, Marina Cisilino, Renzo Bortolomeazzi e Luca Bernardi per l'interessamento, le informazioni bibliografiche e le osservazioni.

Bibliografia

- [1] P. Mironé, *Dall'interferenza di elettroni al legame covalente. Come introdurre la meccanica quantistica nell'insegnamento secondario della chimica*, CnS- La Chimica nella Scuola, II, 6, 1980.
- [2] R. B. Woodward – R. Hoffmann, *La conservazione della simmetria degli orbitali*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1972.
- [3] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, Chicester, 1976.
- [4] J. McMurry, *Chimica Organica*, Zanichelli, Bologna, 1995.
- [5] N. Ege Seyhan, *Chimica Organica- Struttura e reattività*, Idelson Gnocchi, Napoli, 2003.
- [6] R. J. Gillespie, D. A. Humphreys, N. C. Baird, E. A. Robinson, *Chimica*, EdiSES, Napoli, 1988.
- [7] M. Guardo, *Lezioni di chimica fisica*, Zanichelli, Bologna, 1989.
- [8] P. W. Atkins, *Chimica fisica*, Zanichelli, Bologna, 1989.
- [9] W. Atkins, L. Jones, *Principi di chimica*, Zanichelli, Bologna, 2005.
- [10] G. Valitutti, *Complementi di chimica organica con sperimentazioni*, Istituto Italiano Edizioni Atlas, Bergamo, 1978.
- [11] H. Hart, Leslie E. Craine, *Laboratorio di chimica organica*, Zanichelli, Bologna, 2002.
- [12] B. Prodic, M. Roboz, B. S. Grabaric, *Structural Characterisation of p-semiquinone radical in a crystal: X-ray structure and EPR evidence*, Acta Cryst., A **61**, C 332, 2006.
- [13] M. J. Gonzales Moya, M. Mandado, R. A. Mosquera, *A computational study on the stacking interaction in quinhydrone*, J. Phys. Chem. A, **111** (10), 1998-2001, 2007.

Appendice

M. Malvaldi, *L'architetto dell'invisibile ovvero come pensa un chimico*, Raffaello Cortina Editore, Milano 2017, pp.157-161.

UN PANETTONE DI ELETTRONI (CON CANDITI NUCLEARI)

ha fatto Einstein, lo ha fatto Fermi, l'ho fatto anch'io, e molte più volte di questi due. Ma quello che è sbagliato è rifiutarsi di incamerare nuove informazioni e ragionare basandosi solo su quelle che vanno nella direzione che vogliamo – questa, per definizione, è ideologia, non scienza.

FAR REAGIRE LE MOLECOLE TRA LORO:
I MECCANISMI DELLE REAZIONI ORGANICHE

Nel nostro cammino verso la descrizione di dove si trova un elettrone e di come si muove, abbiamo visto che questi oggetti hanno in realtà una natura continua e probabilistica. Dovendo trovare un'analogia con il mondo classico e macroscopico, sono più simili a un fluido che a un insieme di solidi.

La moderna chimica fisica organica, in effetti, tratta il meccanismo di reazione più o meno in questo modo, considerando gli elettroni come un fluido e gli orbitali come bicchieri, recipienti atti a ospitarli, almeno finché non si riempiono. Pauling, con la sua teoria degli orbitali molecolari, aveva mostrato come calcolare la forma di questi bicchieri e come questi si forgiavano nel cercare le distribuzioni di minima energia che, dagli atomi, portavano alle molecole; altri ricercatori, salendo sulle spalle di Pauling, capirono in che modo si potevano usare questi astratti recipienti per versare elettroni da una molecola a un'altra, e spiegare così i meccanismi delle reazioni organiche.

Gli elettroni, come abbiamo spiegato, occupano gli orbitali a loro disposizione finché non si esauriscono; gli orbitali, d'altronde, sono infiniti, perché le soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono infinite. Questa occupazione si verifica sia negli atomi (gli elettroni riempiono gli orbitali atomici) sia nelle molecole, dove invece i nostri simpatici amici carichi negativamente si riversano negli orbitali molecolari. Ne consegue che, in ogni molecola, ci sarà un ultimo orbitale molecolare occupato, ovvero che contiene uno o – più facilmente – due elettroni, e un primo orbitale molecolare vuoto, ovve-

L'ARCHITETTO DELL'INVISIBILE

ro l'orbitale molecolare a energia più bassa che non contiene nemmeno un elettrone. Chiameremo questo orbitale vuoto, e quindi pronto per essere riempito, LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), mentre l'ultimo orbitale pieno della molecola viene indicato con l'acronimo HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*).

Il primo ad avere l'idea che le reazioni chimiche potessero essere rappresentate come il trasferimento di elettroni tra orbitali di molecole diverse fu il giapponese Kenichi Fukui, il quale propose che, così come per la formazione delle molecole a partire dagli atomi si consideravano solo gli elettroni di valenza (quelli al di fuori della struttura del gas nobile), allo stesso modo per le reazioni tra molecole andassero considerati solo due orbitali, i cosiddetti orbitali di frontiera: l'HOMO della molecola 1, che forniva elettroni, e il LUMO della molecola 2, in grado di accettare elettroni. Perché la reazione avvenisse era necessario che l'HOMO e il LUMO fossero orientati e allineati in modo giusto e che si trovassero alle giuste energie, ovvero che il LUMO avesse un'energia più o meno a livello di quella dell'HOMO: traducendo la cosa in termini di energia potenziale classica, e riprendendo la nostra analogia tra gli elettroni e un liquido, si può versare acqua bene e facilmente da un bicchiere sul tavolo a un altro sullo stesso tavolo, si può versare acqua dal tavolo a un bicchiere sul pavimento (ma ne verseremo fuori tanta, e non conviene), si può (con una certa fatica e molta abilità di polso) trasferire acqua da un bicchiere sul tavolo a un altro bicchiere, o forse, meglio, a una catinella, sul soppalco che sta mezzo metro più su, ma tentare di versare acqua dentro un bicchiere che è sul tetto, a dieci metri di altezza, o vuotare una caraffa d'acqua dal tetto dentro una caraffa giù nel parcheggio sperando di non versarne nemmeno una goccia è oggettivamente un casino.

Ragionando in questo modo, Fukui ipotizzò che, quando una molecola con un HOMO gonfio di elettroni si avvicina a un'altra molecola, la quale ha un LUMO vuoto, i loro orbitali esterni cominciano a sovrapporsi e a interagire. Secondo la teoria, quanto maggiore è la sovrapposizione tanto maggiore sarà

l'efficacia dell'interazione; tanto per continuare con l'analogia dei recipienti, maggiore è la loro somiglianza e più facile sarà versare acqua dall'uno all'altro, mentre se quello che contiene liquido è una scodella e quello in cui lo si deve versare è una bottiglia, il trasferimento sarà un casino. Allo stesso modo, come abbiamo detto, minore è la differenza tra le energie dei due orbitali, e maggiore sarà l'interazione. Sono in questo modo possibili il passaggio di elettroni dalla molecola A alla molecola B e la formazione di nuovi legami chimici che coinvolgono atomi delle molecole stesse.

Per vedere in azione il principio di Fukui, guardiamo un esempio classico di reazione organica, la sostituzione nucleofila bimolecolare (per gli amici S_{N2}): una reazione in cui uno ione negativo (e quindi nucleofilo, alla ricerca di qualcosa di positivo) sostituisce un altro nucleofilo già presente su una molecola.

Prendiamo uno ione cianuro (tranquilli, è di carta, non fa nulla) e vediamo come reagisce con la molecola di clorometano. Sperimentalmente, si sa che il cianuro sostituisce il cloro e lo manda via a pedate, rovesciando nel contempo il metano come se fosse un ombrello (figura 6.10).

Il motivo per cui si comporti così, però, non è chiarissimo. Perché quel doppietto di elettroni va lì e non da un'altra parte? Se però andiamo a vedere come si comportano gli orbitali molecolari, la storia cambia e diventa più chiara (figura 6.11).

Nella figura, vediamo come l'HOMO del cianuro (con la sua parte blu, positiva) si possa sovrapporre con la parte blu (positiva) del LUMO solo avvicinando la molecola dalla parte opposta a quella del cloro. In questo modo, i due orbitali si possono sovrapporre efficacemente e gli elettroni possono passare tranquillamente dall'uno all'altro. È un po' come per i Lego: se i due incastrati sono voltati l'uno verso l'altro, non si montano, mentre se invece entrambi guardano nel-

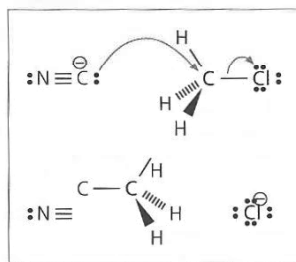


Figura 6.10 Un cianuro aggredisce alle spalle un clorometano.

L'ARCHITETTO DELL'INVISIBILE

la stessa direzione, si incastrano. (Avevo pensato a un'altra analogia, molto più esplicita, ma ho il sospetto che l'editore non me l'avrebbe permessa.) Si crea, quindi, un cosiddetto stato di transizione, in cui la molecola è a metà strada tra quello che era e quello che diventerà (figura 6.12).

C'è un aspetto della teoria degli orbitali molecolari che abbiamo visto solo all'ultimo, ed è quello della simmetria. Perché un HOMO e un LUMO interagiscano, devono avere una simmetria adatta per l'interazione che si verifica tra loro. Se i due

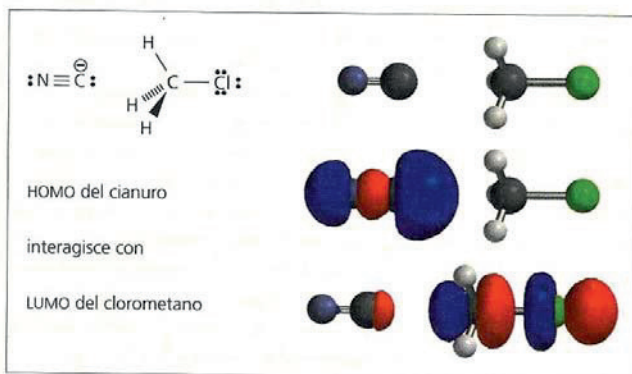
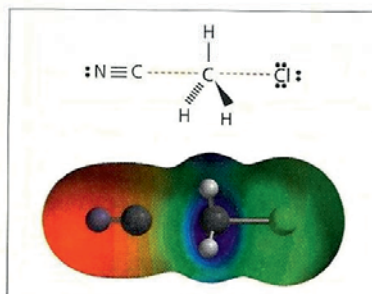


Figura 6.11 Orbitali molecolari. HOMO del cianuro (contiene elettroni) e LUMO del clorometano (non contiene elettroni). Una sovrapposizione efficace è possibile solo se i due orbitali si avvicinano con l'orientazione che vediamo in figura.

Figura 6.12 Stato di transizione cianuro-clorometano. La nuvola che si vede in questo caso rappresenta la densità elettronica, non gli orbitali. Si vede che essa è distribuita uniformemente su entrambi i gruppi elettronegativi, cianuro e cloro.



UN PANETTONE DI ELETTRONI (CON CANDITI NUCLEARI)

orbitali non hanno la simmetria adatta, cioè non sono disposti nello spazio nella maniera corretta, l'interazione non si verifica; sarebbe come tentare di versare acqua dentro un bicchiere appoggiato al contrario. La simmetria giusta, però, dipende dal tipo di interazione che si deve verificare; la mutua orientazione ideale tra due bicchieri cambia, se quello che devo fare è "versare liquido" oppure "impilarli l'uno dentro l'altro per metterli a posto nella credenza". La simmetria è uno dei criteri più potenti a disposizione di un chimico; e, esattamente come negli esempi citati, un attento esame delle proprietà di simmetria di una molecola ci dice non tanto cosa una molecola o due molecole, o due orbitali possono fare, ma piuttosto cosa *non* possono fare.