



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. 277-281
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-55-3

Il mondo microscopico della chimica: atomi, molecole e macromolecole dinamiche

GIOVANNI VILLANI

Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici, (UOS Pisa)-CNR, Via G. Moruzzi, 1 - Pisa
E.mail: villani@pi.iccom.cnr.it • ORCID: 0000-0001-8030-0799

Abstract – The microscopic world of chemistry is varied and articulated and is distributed across three levels of complexity. In a first level of complexity we find atoms, both in their «elementary» forms and in ionic ones. For them we have a corresponding atomic structure and these entities have spherical symmetry. In the second level we have molecules and, alongside the structure of the atoms that compose them, we have a global molecular structure. These entities are the smallest that are not spherically symmetric, therefore they have a «shape», and this poses quite a few epistemological problems for a Quantum Mechanics which has a spherically symmetric energy operator (Hamiltonian). Furthermore, molecules have a complex internal dynamics that conditions their transformation properties. Finally, in complex systems (and not just in the biological ones), we have macromolecules. Furthermore, biological ones present the conceptual problem of having different constituent molecular units, for example the twenty amino acids of proteins. Therefore, a global shape of the macromolecule is added to the shape of the constituent molecules and the sequence of constituents concretizes an essential specific content of information. The static and dynamic characteristics of microscopic chemical entities are then modified in the interaction of these entities with the environment. In this report we will mention when and how these dynamic entities of the three levels of complexity were conceptualized and how this plurality of dynamic entities transformed the reductionist chemical perspective into a systemic perspective.

Keywords: chemical microscopic world; levels of complexity, reductionism; systemics

Riassunto – Il mondo microscopico della chimica è vario e articolato ed è distribuito su tre livelli di complessità¹. In un primo livello di complessità troviamo gli atomi, sia nelle loro forme «elementari» sia nelle forme ioniche. Per essi abbiamo una corrispondente struttura atomica e tali enti hanno simmetria sferica. Nel secondo livello abbiamo le molecole e, accanto alla struttura degli atomi che le compongono, abbiamo una globale struttura molecolare. Questi enti sono i più piccoli non sfericamente simmetrici, hanno quindi una «forma», e ciò pone non pochi problemi epistemologici ad

¹ Il concetto di livello di complessità è troppo ampio per essere trattato in questo lavoro. Si fa riferimento a [1, 2] per la trattazione nella mia ottica. Inoltre, il mondo microscopico della chimica è solitamente diviso in atomi e molecole. Esso è, quindi, articolato in due livelli di complessità: quello atomico e quello molecolare. È mia idea che a questi due piani vada aggiunto un ulteriore piano di complessità, quello macromolecolare. Nel Capitolo 2 del riferimento [3] si può trovare una trattazione dettagliata dell'argomento.

una Meccanica Quantistica che ha un operatore dell'energia (l'hamiltoniano) sferosimmetrico. Le molecole, inoltre, hanno una complessa dinamica interna che condiziona le loro proprietà. Infine, in sistemi complessi (e non solo in quelli biologici), abbiamo le macromolecole. Quelle biologiche, inoltre, presentano il problema concettuale di avere differenti unità molecolari costitutive, per esempio i venti amminoacidi delle proteine. Alla forma delle molecole costituenti si aggiunge, quindi, una forma globale della macromolecola e la sequenza dei costituenti concretizza un'essenziale contenuto specifico di informazione. Le caratteristiche statiche e dinamiche degli enti chimici microscopici sono poi modificate nell'interazione di questi enti con l'ambiente. In questa relazione andremo ad accennare a quando e in che modo si sono concettualizzati questi enti dinamici dei tre livelli di complessità e come questa pluralità di enti dinamici abbia trasformato l'ottica chimica riduzionista in un'ottica sistemica.

Parole chiave: mondo microscopico della chimica; livelli di complessità; riduzionismo; sistemica

Il mondo microscopico della chimica è vario e articolato, dove "vario" si riferisce alla molteplicità di enti, principalmente molecole, che possiamo avere e "articolato" in diversi livelli di complessità. I differenti tipi di molecole, infatti, sono milioni e ognuno così specifico da essere etichettato con un nome proprio. Le molecole sono individuate da una (o poche) struttura molecolare che ci indica quali atomi costituenti hanno un rapporto preferenziale tra di loro, rapporto che i chimici semplificano con l'espressione "sono legati". Il concetto di struttura molecolare si basa sul presupposto che questa proprietà molecolare persiste per un periodo di tempo finito [4]. L'entità di tale intervallo dipende sia dalla molecola sia dalla tecnica sperimentale scelta per il suo studio. Oggi, tecniche sperimentali avanzate consentono il rilevamento di molecole specifiche tradizionalmente considerate instabili [5].

Dato che la struttura di una molecola cambia nel tempo, all'interno di un intervallo temporale definito e limitato è possibile individuare la struttura media della molecola. Un esempio è fornito dalle vibrazioni molecolari che implicano oscillazioni periodiche degli atomi attorno a punti di equilibrio dello spazio. Ogni volta che la molecola viene indagata attraverso una tecnica la cui durata media nel tempo di rilevamento è maggiore del tempo delle oscillazioni, la struttura (media) risultante corrisponde alla rappresentazione statica della struttura molecolare. Se si osservasse la molecola all'interno dell'intervallo di tempo vibrazionale (femtosecondi), si evidenzerebbero i cambiamenti strutturali che si verificano in quella scala temporale.

La natura non statica della struttura molecolare è ben illustrata da casi particolari. Questo è il caso di molecole in stati pre-dissociativi, cioè stati molecolari metastabili che evolvono verso stati finali strutturalmente distinti da quelli di partenza. In questo caso, la struttura molecolare è apparentemente in evoluzione: affermazioni sulla sua esistenza o meno dipendono dalla durata del processo, dall'apparato tecnologico disponibile per la sua indagine e anche dallo scopo finale del ricercatore (ad esempio, una sintesi chimica). Un altro esempio della relazione tra struttura molecolare e tempo è quello dell'acqua. Anche se la struttura di una singola molecola d'acqua è ben nota, il problema di definire la struttura dell'acqua come sostanza a livello molecolare, rimane aperto. Le molecole d'acqua non sono, infatti, entità isolate, poiché interagiscono attraverso i legami idrogeno. È possibile calcolare la persistenza media dei legami idrogeno tra due molecole d'acqua, nonché contare il numero di molecole d'acqua mediamente legate a una singola molecola d'acqua. Resta in ogni caso che la struttura dell'acqua è intrinsecamente dinamica e, oltre alla dinamica interna delle singole molecole d'acqua, va considerata anche una dinamica globale che coinvolge molte molecole d'acqua e che stabilizza possibili strutture intermolecolari [6, 7]. I problemi correlati al legame idrogeno non riguardano esclusivamente l'acqua: sono cruciali in biochimica e biologia molecolare. Le coppie di basi del DNA (adenina-timina e guanina-citosina), infatti, possono esistere in due o tre forme tautomeriche [8-11].

Il concetto di struttura molecolare pone non piccoli problemi concettuali alla Meccanica Quantistica. La soluzione di considerare "classiche" le posizioni e i movimenti dei nuclei atomici e "quantistiche" quelle degli elettroni, che è alla base dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, pone problemi generali [12]. Il Principio d'Indeterminazione di Heisenberg, l'operatore energia (hamiltoniano) con caratteristiche di simmetria sferica e altri aspetti della Meccanica Quantistica mal si adattano al complesso mondo molecolare. Non è questo il posto per un'analisi di queste problematiche, ma esse vanno tenute a mente e considerate nell'ambito del rapporto disciplinare tra chimica e fisica.

Oltre al piano di complessità molecolare c'è poi il piano della complessità atomica, formato da un centinaio di tipi differenti di enti (anche di più considerando le varianti atomiche che hanno perso o acquisito elettroni e, quindi, formano enti carichi, detti "ioni"). Nel caso atomico non esiste un problema di simmetria con la Meccanica Quantistica: gli atomi sono tutti sfericamente simmetrici come l'operatore quantomeccanico dell'energia

che li descrive. Anche in questo caso, tuttavia, esistono problemi generali della descrizione quantomeccanica come quello dell'identità delle particelle costituenti l'atomo, i nuclei e gli elettroni e, quindi, del concetto di struttura atomica.

Infine, principalmente ma non esclusivamente in ambito biologico, possiamo avere delle molecole "giganti" formate da milioni (anche da miliardi) di atomi/molecole che formano il piano di complessità macromolecolare (vedere la nota [1]). Anche queste macromolecole, infatti, formano uno specifico piano di complessità perché, passando dalle molecole con pochi atomi alle macromolecole, emergono altre proprietà specifiche dovute alla rilevanza che assume in quest'ultimo caso la "forma" della macromolecola. Il legame tra la forma della macromolecola biologica e la funzione che svolge in un organismo vivente è uno dei principi esplicativi più utilizzati dalla Biologia Molecolare per comprendere il ruolo delle macromolecole negli esseri viventi [3, 13, 14].

La molteplicità di enti microscopici (con le loro proprietà statiche, dinamiche e relazionali) costituiscono la base della spiegazione chimica del mondo. Altrove [3,14] ho evidenziato che tale spiegazione configura il linguaggio chimico come il principale "descrittore" del mondo materiale della scienza odierna. La spiegazione "per composizione e disposizione" [1, 2] è, infatti, fondamentale nel mondo microscopico della chimica, ma dà anche ottimi risultati nella spiegazione delle proprietà dei sistemi macroscopici.

L'attuale struttura della chimica è figlia di oltre due secoli di storia che da Lavoisier porta ai giorni nostri. Non è compito di questo lavoro ripercorrerla nel dettaglio (per questa problematica, dal mio punto di vista, rimando il lettore interessato a [1, 2]). Qui, nello spazio a mia disposizione, posso solo indicare qualche momento, e relativo scienziato, che ha svolto un ruolo fondamentale in questa differenziazione e, così facendo, ha trasformato la chimica odierna da disciplina intrinsecamente riduzionista in una scienza sistemica che mette in relazione i processi e gli enti dei differenti livelli di complessità [15, 16]. L'evidenziare, invece, tale trasformazione filosofico/concettuale è parte integrante di questo lavoro.

Il ruolo cardine nella nascita di un atomo di "tipo chimico" fu svolto da Dalton agli inizi del XIX secolo. La "riscoperta", infatti, nell'ambito della nascente scienza moderna del XVII secolo dell'antica ipotesi atomistica, rimase una "ipotesi", una "premessa" filosofica, fino a quando Dalton non "rivestì" di un numero identificativo i differenti tipi di atomi. Tale numero, come è ben noto, fu il peso atomico. Questo cambiamento concettuale

fu sia quantitativo sia qualitativo. Da un lato, infatti, questo apparente "piccolo passo", trasformò l'atomo classico da ipotesi filosofica a teoria scientifica e trasportò prepotentemente l'atomo nello studio sperimentale della Chimica del XIX secolo. Dall'altro lato, questo aspetto quantitativo si trasformò in qualitativo perché trasformò l'antico atomo indifferenziato nei moderni atomi qualitativamente differenti, l'idea che ci porta ancora oggi a dire che esista un atomo di ferro, diverso da quello di argento, da quello di ossigeno e da quello di ogni altro elemento.

Il concetto di molecola non può vantare alle spalle una storia millenaria come il concetto di atomo. Non c'è, infatti, una necessità logica di avere un ulteriore piano di complessità tra quello microscopico atomico e quello macroscopico delle sostanze chimiche. Solo quando la molecola diviene qualcosa di più di un "aggregato di atomi", solo quando la molecola diviene concettualmente un "sistema atomico" [1-3], solo in quel momento si genera un piano di complessità molecolare. Alla nascita di questo concetto concorsero molti scienziati della prima metà del XIX secolo e il processo concettuale può essere considerato concluso con Cannizzaro e la sua differenziazione tra peso atomico e peso molecolare portata al congresso di Karlsruhe in Germania nel 1860 [17]. Il piano di complessità molecolare è una conquista concettuale fondamentale nella storia delle idee scientifiche e non solo in chimica e i chimici odierni dovrebbero rivendicarne con forza la genitura. La visione del mondo che ne viene fuori, infatti, è tipico della chimica e prospetta un mondo con milioni di attori che rendono possibile padroneggiare sia il mondo inanimato sia quello animato [1-3, 14].

I piani di complessità della spiegazione chimica microscopica si sono poi arricchiti nel XX secolo con l'arrivo del piano macromolecolare². Altrove ho mostrato la differenza tra il concetto di struttura molecolare e quello di forma molecolare [4, 13] che presiede a questa differenziazione qualitativa e qui non c'è spazio per riprendere questo argomento. Sta di fatto che la possibilità di legami tra una lunga fila di atomi di carbonio e, soprattutto, la possibilità che un alto numero di monomeri si uniscano a formare polimeri è un passo concettuale, oltre che scienti-

² Nel XX secolo, il mondo microscopico della chimica si è arricchito, oltre che di macromolecole, anche di strutture supramolecolari [18, 19]. Sono queste strutture enti del piano di complessità macromolecolare o configurano altri piani di complessità? Questa ampia problematica non può essere trattata qui e si fa riferimento al Capitolo 4 della ref. [3] per una sua analisi nella mia ottica.

fico. L'importanza, poi, di quello che Schrödinger definì “il polimero aperiodico” [20], cioè la possibilità di un polimero composto da monomeri differenti (quattro nel caso degli acidi nucleici e venti nelle proteine) ha aperto la strada per comprendere dove è immagazzinata la notevole mole di informazione che serve a far “funzionare” e “propagare nel tempo” un organismo vivente.

Un importante punto filosofico da sottolineare è che il mondo microscopico della chimica, nato in un'ottica riduzionista, si è trasformato oggi nel supporto principale ad un approccio sistemico al mondo scientifico. Sono state, infatti, le differenziazioni dei piani di complessità chimici a generare la necessità di superare la nozione classica di causalità (base del riduzionismo filosofico) che asserisce che un ente/processo è spiegato sempre nel piano dei costituenti e, quindi, in un piano di complessità inferiore (spiegazione causale bottom-up). Oggi, non tutti i filosofi né tutti gli scienziati sono d'accordo con l'idea che la pluralità di piani di complessità (e in particolare quelli chimici) siano collegati causalmente in tutte le direzioni, ma a me pare una conseguenza ineludibile dell'aver trasformato gli enti chimici in “sistemi chimici” [21]. Qui riprendiamo per sommi capi questo discorso.

Almeno tre sono i livelli di complessità che vanno considerati nello studio dinamico di un sistema. Il nostro sistema opera e si trasforma nel suo livello di complessità, con interazioni “alla pari” con gli altri sistemi del suo piano di complessità. Nel caso delle molecole, esse interagiscono tra di loro ed è questa interazione che porta alla formazione sia di una parte delle proprietà statiche delle molecole sia di quelle dinamiche e di relazione. È sulle “specificità” di queste interazioni intermolecolari che si basa buona parte della spiegazione chimica. È questo tipo d'interazione che consente quella che po-

tremmo chiamare una “causalità in orizzontale” e che permette di studiare i sistemi nella loro totalità senza considerarli formati di parti.

La dinamica di un sistema dipende, inoltre, dalla dinamica dei suoi componenti. Abbiamo definito il sistema come un ente dinamico, un ente con una sua dinamica interna. Per esempio, la dinamica interna alla molecola, come le vibrazioni o gli altri moti interni, determina le proprietà del sistema, influenza quello che il sistema fa o può fare. È questa una causalità tra due livelli di complessità, una causalità bottom-up (dal basso in alto) perché si utilizza i componenti per determinare le caratteristiche del nostro sistema.

La dinamica di un sistema dipende, infine, dall'ambiente in cui il sistema è posizionato. È evidente a tutti i chimici che quello che una molecola o una macromolecola fa e può fare dipende sia dalle sue caratteristiche sia dall'ambiente in cui è situata. Questo tipo di interazioni permette una causalità top-down (o downward causation).

Inoltre, questi tre livelli di complessità possono essere attraversati da cicli di processi che li coinvolgono direttamente e in maniera così integrata da operare sul nostro sistema in maniera complessiva. Questa “causalità circolare chiude” le causalità dal basso, in orizzontale e dall'alto. Nell'ottica sistemica della chimica, in ogni caso, non bisogna immaginare un mondo strutturato in maniera semplice come quello piramidale del passato (Figura 1). Il mondo che viene “configurato” da quest'ottica sistemica chimica somiglia molto di più al complesso mondo del quadro “Relatività” di Escher (Figura 2).

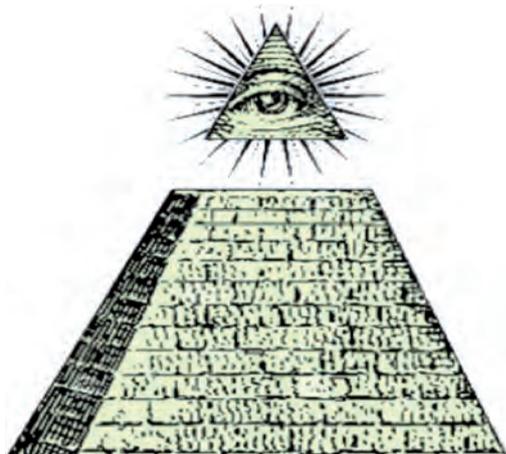


Fig. 1. Antica immagine del mondo strutturato a livelli.



Fig. 2. Il quadro “Relatività” di Escher.

Sono queste causalità multiple ad aver trasformato la chimica in una scienza della complessità sistemica [15, 16]. È vero in generale che per spiegare un processo o un ente, la persistenza e l'azione di un sistema in un piano di complessità, occorre sempre tenere in conto sia degli altri enti di suo piano di complessità con cui interagisce, sia dei costituenti del sistema, sia dell'ambiente in cui il processo/ente si situa. Questa idea generale, tuttavia, può essere esemplificata perfettamente dalla spiegazione chimica del mondo microscopico che lavora con più piani di complessità ed esplica tutta la sua potenzialità nella trattazione chimica di tutto il mondo materiale scientifico moderno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] VILLANI Giovanni, *La chiave del mondo. Dalla filosofia alla scienza: l'onnipotenza delle molecole*, Napoli, Cuen, 2001.
- [2] VILLANI Giovanni, *Complesso e organizzato. Sistemi strutturati in fisica, chimica, biologia ed oltre*, Milano, FrancoAngeli, 2008.
- [3] VILLANI Giovanni, *L'interpretazione chimica del vivente. Fondamenti sistemici delle scienze della vita*, Bologna, CLUEB, 2023.
- [4] GHIBAUDI Elena, CERRUTI Luigi, VILLANI Giovanni, *Structure, Shape, Topology: Entangled Concepts in Molecular Chemistry*, Foundations of Chemistry 22, 2020, pp. 279-307.
- [5] CHAMIZ José A., *The fifth chemical revolution: 1973-1999*, Foundations of Chemistry 19, 2017, pp. 157-179.
- [6] LAMI Alessandro, VILLANI Giovanni, *Quantum dynamics of proton transfer in H_3O^+ - H_2O complex*. Chem. Phys. Lett. 238, 1995, pp. 137-142.
- [7] LAMI Alessandro, VILLANI Giovanni, *A model study of proton transfer in $H_3O_2^+$ complex on a bidimensional potential energy surface*, J. Mol. Struct. (Theochem) 330, 1995, pp. 307-312.
- [8] VILLANI Giovanni, *Theoretical investigation of hydrogen transfer mechanism in adenine-thymine base pair*. Chem. Phys. 316, 2005, pp. 1-8.
- [9] VILLANI Giovanni, *Theoretical investigation of hydrogen transfer mechanism in guanine-cytosine base pair*. Chem. Phys. 324, 2006, pp. 438-446.
- [10] VILLANI Giovanni, *Theoretical investigation of the hydrogen atoms transfer in the adenine-thymine base pair and its coupling with the electronic rearrangement. Concerted vs stepwise mechanism*. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 2010, pp. 2664-2669.
- [11] VILLANI Giovanni, *Theoretical investigation of the hydrogen atoms transfer in the cytosine-guanine base pair and its coupling with the electronic rearrangement. Concerted vs stepwise mechanism*. J. Phys. Chem. B 114, 2010, pp. 9653-9662.
- [12] MARTÍNEZ GONZÁLEZ Juan Camilo, FORTIN Sebastian, LOMBARDI Olimpia, *Why molecular structure cannot be strictly reduced to quantum mechanics*, Foundations of Chemistry 21, 2019, pp. 31-45.
- [13] VILLANI Giovanni, <https://www.academia.edu/video/jYG2ZI>
- [14] BANCHETTI-ROBINO Marina Paola, VILLANI Giovanni, *From the atom to living systems: A chemical and philosophical journey into modern and contemporary science*, Oxford, Oxford University Press, 2023.
- [15] VILLANI Giovanni, *La chimica: una scienza della complessità sistemica ante litteram*, in *Strutture di mondo. Il pensiero sistemico come specchio di una realtà complessa*, a cura di L. Urbani Ulivi, Bologna, Il Mulino, 2010, pp. 71-89.
- [16] VILLANI Giovanni, *Chemistry: A Systemic Complexity Science*, Pisa, Pisa University Press, 2017.
- [17] CERRUTI Luigi, *Bella e Potente. La chimica dagli inizi del Novecento ai giorni nostri*, Roma, Editori Riuniti University Press, 2019.
- [18] LEHN Jean-Marie, *Supramolecular Chemistry – Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)*, <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>.
- [19] BALZANI Vincenzo, CREDI Alberto, VENTURI Margherita, *Molecular Devices and Machines – Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Weinheim (DE), Wiley-VCH, 2008.
- [20] SCHRÖDINGER Erwin, *What Is Life? The Physical Aspect of the Living Cell*. Cambridge, Cambridge University Press, 2012.
- [21] VILLANI Giovanni, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL. Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica, Matematica e Scienze Naturali*, 140° (2022), Vol. III, fasc. 1, pp. 131-136.