

La scoperta del carbonio tetraedrico

Il contributo di Paternò e Cannizzaro

di Giorgio Montaudò

Benché la scoperta della stereoisomeria sia dovuta a van't Hoff e Le Bel (1875), l'ipotesi del carbonio tetraedrico, che sta alla base della stereoisomeria, è precedente e dovuta a Kekulé (1862), che costruì i modelli molecolari con il carbonio tetraedrico, e li applicò per risolvere il problema della struttura del benzene. I modelli molecolari di Kekulé furono usati dai suoi allievi (Dewar, Koerner, Paternò, van't Hoff) ed applicati a diversi problemi strutturali.

Fra questi, di grande rilevanza è il lavoro di Emanuele Paternò, che si formò nel laboratorio di Cannizzaro, ma che venne in contatto con la scuola di Kekulé. Paternò, utilizzando nel 1869 i modelli di Kekulé, applicò per la prima volta la teoria del carbonio tetraedrico ai composti organici saturi e discusse l'isomeria conformazionale di tali composti. Tocò poi a van't Hoff e Le Bel (1875), indipendentemente, applicare l'ipotesi di Kekulé al problema degli antipodi ottici e di scoprire così la stereoisomeria.



Modelli molecolari costruiti con l'ipotesi del carbonio tetraedrico, usati da E. Paternò per giustificare l'esistenza di tre isomeri del dibromoetano

La scoperta di van't Hoff e Le Bel (1875), è di quelle che marcano un'epoca e che segnano una grande svolta. L'ipotesi della stereoisomeria dei composti, che ammetteva esplicitamente la struttura tetraedrica dell'atomo di carbonio, e la razionalizzazione della chimica organica che immediatamente ne seguì, debbono essere annoverati fra i più grandi eventi scientifici del secolo XIX. Ma come tutte le scoperte, anche questa ha un antefatto, e le vicende ad essa collegate sono più complesse di quello che la vulgata ufficiale, tendente sempre a semplificare, ci ha tramandato.

Senza voler togliere nulla al valore della scoperta di van't Hoff e Le Bel, il clamore delle polemiche suscitate al suo apparire, sembra aver coperto il valore dei contributi precedenti. In effetti, alcuni punti salienti della storia pregressa alla scoperta di van't Hoff e Le Bel sono rimasti nell'ombra, dimenticati. Si tratta però di contributi importanti, forse essenziali, legati al nome del grande Kekulé, e che coinvolsero anche studiosi italiani di primo piano come Cannizzaro e Paternò. Ciò rende per noi più interessante il tentativo di ricostruire il variegato scenario scientifico che fu teatro della scoperta.

Strumentalismo e teoria chimica

Le prime ipotesi atomiche e strutturali, quelle su cui si basò la "teoria chimica" agli inizi del 1800, furono accettate solo a li-

vello "strumentale" dai chimici del XIX secolo, come è ben esemplificato in questo passo di Berzelius del 1819: "La teoria è solo un modo di immaginarsi i fenomeni. Benché in un certo periodo dello sviluppo scientifico, essa serva interamente come una teoria vera, con l'accumulo delle conoscenze nei secoli si cambierà modo di immaginare i fenomeni nella scienza, senza forse trovare mai la verità. Succede a volte che due differenti spiegazioni siano entrambe possibili: è necessario studiarle entrambe. Se noi cambiamo teoria, la nuova deve spiegare meglio i fatti".

In un altro esempio, la teoria atomica sembrava un'ipotesi valida a spiegare i fatti osservati, ma sull'esistenza reale degli atomi esistevano le più ampie riserve: "Il principio che gli atomi sono indivisibili è un'ipotesi indifferente, e pertanto solo una convenzione. Infatti, quale differenza comporta per i fatti della chimica se le masse chimiche elementari fossero suscettibili di essere tagliate infinitamente per mezzo di forze indipendenti dalla chimica?", Dumas 1836. La natura corpuscolare dell'elettricità e l'elettrone, rimasero nell'ombra per tutto il secolo XIX, e bisognò aspettare le evidenze sperimentali (1898) circa l'esistenza dell'elettrone perché si cominciasse a speculare sulla sua funzione all'interno dell'atomo. Senza la comprensione del ruolo dell'elettrone non si poteva capire la natura del legame chimico, e quindi il problema della valenza rimase a lungo indefinito, al pari di quello dell'esistenza stessa degli atomi. Ciò creò grossi problemi, specie nel campo della chimica organica. Quest'ultima si sviluppò a partire dal 1828, quando Wohler aprì la strada alle sintesi organiche, ed in breve questa disciplina finì per costituire il banco di prova

G. Montaudò, Dipartimento di Scienze Chimiche - Università di Catania. gmontaudò@dipchi.unict.it

per gli ulteriori sviluppi della teoria chimica. Infatti, la chimica dei composti del carbonio, presentò subito imponenti problemi strutturali, come ad esempio la spiegazione dell'estesissimo fenomeno dell'isomeria. L'esistenza di questo fenomeno faceva pensare ad un possibile ordine degli atomi all'interno dei composti, ma molti erano i dubbi che venivano sollevati: "Un pregiudizio assai diffuso è che sia possibile esprimere con formule chimiche la costituzione molecolare dei corpi, cioè la disposizione reale dei loro atomi". "Le formule chimiche non sono destinate a rappresentare la disposizione degli atomi, ma hanno lo scopo di esprimere nel modo più semplice e preciso i rapporti che legano i corpi e le loro trasformazioni", Gerhardt 1844. Di fronte a queste obiezioni, divenne pertanto imperativo elaborare un formalismo chimico sempre più complesso per rendere conto delle differenze esistenti fra i vari composti.

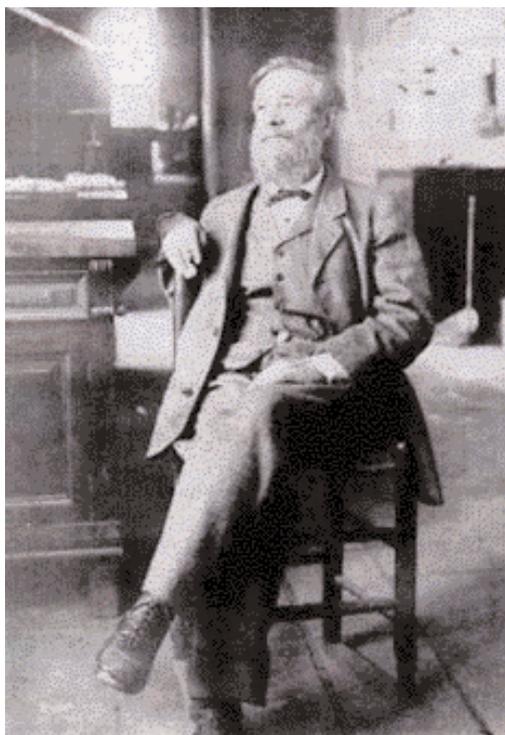
L'evoluzione dei simboli chimici, che era stata molto lenta a partire dagli antichi simboli greci ed alchemici fino a Lavoisier e Dalton, subì una decisa accelerazione con Berzelius (1814), e da allora ci fu una travagliata evoluzione nel simbolismo usato per le formule chimiche, fino a Kekulé (1858). I tumultuosi quarant'anni che vanno dal 1820 al 1860 circa, furono segnati da un susseguirsi di tentativi di definire una teoria strutturale, e culminarono poi nella prima formulazione di Kekulé. A conclusione di complesse ricerche che portarono, fra l'altro, alla definizione delle formule di struttura delle serie omologhe alifatiche, Kekulé (1858) affermò che il carbonio è sempre tetravalente, e teorizzò anche l'esistenza dei doppi legami per spiegare i composti insaturi.

Naturalmente, Kekulé non fu solo in questa impresa e fu affiancato da tutta una serie di altri grandi maestri. Noto è il contributo di Butlerov che, a seguito delle concettualizzazioni che emersero per razionalizzare i fenomeni di isomeria e di omologia, introdusse il concetto di struttura chimica, definita come il modo di legarsi reciprocamente degli atomi all'interno di un composto: "Non credo, a differenza di quanto asserisce Kolbe, che una volta riconosciuta l'esistenza degli atomi, non sapremo determinare la loro posizione nello spazio", Butlerov 1863. "Non è impossibile rappresentare nel piano la posizione degli atomi nello spazio". "Ciò è possibile con l'aiuto di formule matematiche, ed è da sperare che le leggi che governano la formazione delle molecole chimiche trovino col tempo la loro espressione matematica", Butlerov 1863.

Il carbonio tetraedrico

Kekulé già nel 1858 aveva cominciato anche a parlare di struttura ciclica del benzene, ma fu solo nel 1865 che propose la formula esagonale con i doppi legami alternati. In realtà, la formula del benzene presentava formidabili problemi strut-

turali a quel tempo, e molti erano i modelli proponibili. Kekulé aveva cominciato a pensare al carbonio tetraedrico nel 1862, quando avanzò l'ipotesi che "le valenze del carbonio siano orientate nella direzione di assi esaedrici terminanti sulle facce di un tetraedro inscritto in una sfera". Data l'importanza ed il prestigio internazionale del suo autore, il cui laboratorio veniva frequentato dai più promettenti chimici europei, è probabile che l'ipotesi del carbonio tetraedrico avesse avuto modo di circolare in Europa fra gli addetti ai lavori, a partire dagli anni 1860. Kekulé ebbe subito bisogno di usare questa ipotesi per definire meglio la sua struttura del benzene. E così, egli costruì nel suo laboratorio di Gent dei modelli molecolari basati sul carbonio tetraedrico, di cui si ha notizia a partire dal



Stanislo Cannizzaro

1867. Questi ultimi, conosciuti poi come modelli Kekulé-Baeyer, furono usati comunemente per rappresentare la struttura dei composti organici fino al 1930 circa, quando furono soppiantati dai modelli molecolari basati sui dati di diffrazione dei cristalli ai raggi X, e sui concetti di ibridizzazione degli orbitali del carbonio proposti da Pauling (1931). Kekulé tuttavia riteneva che non era saggio considerare quei modelli come oggetti reali, dato che ancora l'esistenza degli atomi non era stata provata.

La sua posizione era strumentalista, e poneva l'accento sull'utilità dei modelli molecolari nel suggerire possibilità di avanzamento nella scienza chimica: "La questione se gli atomi esistono o meno, appartiene piuttosto alla metafisica. Noi dobbiamo soltanto decidere se l'assunto degli atomi sia un'ipotesi adatta alla spiegazione dei fenomeni chimici, e se un ulteriore sviluppo dell'ipotesi atomica promette di far avanzare le nostre conoscenze circa il meccanismo dei fenomeni chimici", Kekulé 1867. Ed anco-

ra: "Io sono incline a pensare che un giorno troveremo, per quel che riguarda gli atomi, una spiegazione meccanico-matematica, che renderà conto del peso atomico, dell'atomicità, e di numerose proprietà dei cosiddetti atomi", Kekulé 1867. Ma perché il grande Kekulé non pubblicò mai un resoconto scientifico ufficiale circa i suoi modelli tetraedrici?

Lungi dal sembrare strano, ciò appare oggi spiegabilissimo. Data la posizione concettuale vista sopra, appare logico che egli non si preoccupasse di dare formale notizia della costruzione dei suoi modelli molecolari, anche perché ciò avrebbe implicato il problema di esporre i concetti informativi usati nella loro costruzione che, allo stato delle conoscenze dell'epoca, erano difficilmente difendibili. E di polemiche, in quegli anni Kekulé ne dovette subire tante, nel suo tentativo di sostenere, contro le evidenze dei chimici inorganici, la sua teoria della valenza costante! Egli tenne dunque questi modelli come utili arnesi di lavoro, assieme agli altri strumenti del suo laboratorio. Ma i suoi modelli molecolari erano disponibili ai numerosi frequentatori del suo rinomatissimo laboratorio, giovani dotati e dalla fantasia accesa, che rappresentavano il meglio dell'intelligenza chimica dell'epoca.

I lavori di Dewar, Koerner e Paternò (1867-69)

Già nel 1867, assistiamo alla pubblicazione (Dewar) di ben sette strutture diverse per il benzene, illustrate da disegni basati su modelli molecolari del tipo di quelli di Kekulé. Si sa peraltro che il giovane Dewar (25 anni), aveva visitato per un certo periodo del 1867 il laboratorio di Kekulé. Una delle formule proposte per il benzene era quella di Kekulé, e fra le altre era elencata quella che poi divenne famosa sotto il nome di Dewar stesso. Fra i collaboratori di Kekulé a Gent, ci fu (1866-67) anche il giovane W. Koerner (27 anni nel 1866) che, concluso il suo periodo con Kekulé, si trasferì nel laboratorio di Cannizzaro a Palermo.

È da presumere che anch'egli abbia portato con sé dei modelli, e che al suo ritorno a Palermo ne abbia parlato ampiamente con Cannizzaro e con i nuovi colleghi di laboratorio.

Infatti, nel 1869 appaiono due lavori, pubblicati sul "Giornale di Scienze Naturali ed Economiche" di Palermo (questo era in pratica il Bollettino della locale Accademia delle Scienze, di cui Cannizzaro era all'epoca Presidente). Il primo lavoro era di W. Koerner ed il secondo era di E. Paternò, entrambi basati sui modelli molecolari tetraedrici di Kekulé. Il lavoro di Koerner era in realtà un piccolo trattato di chimica dei composti benzenici, e Cannizzaro,



Cannizzaro tra Emanuele Paternò e Arturo Miolati con un gruppo di allievi

nel redigere la nota di presentazione, come usava spesso con i lavori dei suoi collaboratori, spiega che Koerner viene da Gent, dove aveva studiato con Kekulé la chimica dei composti aromatici, e che il lavoro gli sembra importante per introdurre queste nuove ricerche, ancora poco conosciute in Italia. Non occorre qui rimarcare il profondo interesse di Cannizzaro per la chimica organica.

Egli aveva infatti cominciato a studiare chimica a Napoli proprio con il chimico organico Piria, e nel 1857 aveva scoperto la reazione di dismutazione della benzaldeide, che porta nome di Reazione di Cannizzaro. Koerner approfittò di quell'occasione per proporre una sua formula per il benzene, in alternativa a quella del suo maestro Kekulé, e citò anche la somiglianza parziale della sua struttura con quella suggerita da Claus. Egli usò una struttura non planare ("in cui i 12 atomi del benzene si trovano collocati su 4 piani differenti"), derivata dall'impiego dell'ipotesi del carbonio tetraedrico, e ne diede una rappresentazione grafica basata chiaramente sui modelli tetraedrici di Kekulé.

Tuttavia, Koerner non cita esplicitamente i modelli di Kekulé nel suo lavoro, non sappiamo se per evitare polemiche sul loro uso, del tutto inusuale a quel tempo, o per evitare di coinvolgere il nome di Kekulé. Appare del resto credibile che il giovane Koerner non attribuisse soverchia importanza ai modelli molecolari e che, al pari di Kekulé, li considerasse soltanto delle utili rappresentazioni. Infine, si deve notare che Koerner non ripropose in seguito la sua formula, che risulta

quasi del tutto negletta in letteratura. A Koerner questo lavoro serviva da base per i suoi ben noti studi per la determinazione degli isomeri di posizione nei derivati benzenici. E. Paternò (25 anni nel 1869), collaborò inizialmente con Koerner ad alcune ricerche, e da lui probabilmente apprese l'uso dei modelli tetraedrici di Kekulé, che poi impiegò per tentare di spiegare la presunta esistenza di tre isomeri del dibromoetano. Il lavoro di Paternò parte dalla sintesi chimica.

A quel tempo non si era sicuri se gli isomeri del dibromoetano fossero due o tre, ed il giovane Paternò argomentò correttamente a favore della equivalenza delle quattro valenze del carbonio. L'uso dei modelli molecolari fu genialmente introdotto alla fine del lavoro, per spiegare l'eventuale esistenza di due isomeri nel 1,2-dibromoetano. Paternò, per la prima volta in letteratura, disegnò due conformeri del 1,2-dibromoetano, ed immaginò un processo che oggi definiremmo di rotazione

cineticamente ristretta, ipotizzando che questo portasse alla possibilità di separare i due isomeri (V. foto di apertura).

Oggi sappiamo che i due conformeri descritti da Paternò, sono quelli "eclissati" e non sono energeticamente stabili. I conformeri del 1,2-dibromoetano energeticamente stabili sono quelli "alternati" e si interconvertono molto rapidamente, mentre la rotazione cineticamente ristretta è inducibile soltanto a temperature estremamente basse, e rivelabile per

esempio con tecniche di NMR a temperatura variabile. Il grande valore del lavoro di Paternò sta nel fatto che egli per primo applicò la teoria del carbonio tetraedrico allo studio dei composti organici saturi. Infatti, Kekulé, Dewar e Koerner si erano occupati soltanto della struttura del benzene, e ad essa avevano applicato i modelli tetraedrici.

A causa di questo lavoro pionieristico, è stata avanzata da taluni l'ipotesi che Paternò abbia preceduto van't Hoff e Le Bel (1874) nella scoperta del carbonio tetraedrico e della stereoisomeria. Ma ciò è vero solo in parte. In realtà, senza nulla togliere al lavoro di Paternò, che è estremamente brillante ed affronta il problema dell'isomeria su basi nuove, i modelli tetraedrici usati da Paternò erano quelli di Kekulé, e la loro applicazione non risolse il problema dei presunti isomeri del dibromoetano, che poi fu accertato essere solo due e non tre. Anche il lavoro di Paternò finì per essere dimenticato per circa un secolo. Sembra che van't Hoff ne sia venuto a conoscenza, ma soltanto dopo aver pubblicato il suo lavoro sulla stereoisomeria. Nel suo lavoro, Paternò non accenna all'origine di questi modelli, anzi li dà per scontati.

Egli, nel discutere i modelli presentati, non rivendica nessuna novità per quanto riguarda l'uso del carbonio tetraedrico, ma al contrario si rifà ad ipotesi che dice essere ben note, poste a fondamento di quelli che egli chiama i "principi fondamentali della teoria della costituzione dei composti organici". D'altra parte, se Paternò avesse voluto introdurre per la prima volta questi modelli, egli avrebbe dovuto presentare la teoria che lo

aveva portato a proporli e si sarebbe scontrato con la difficoltà di ipotizzare valenze direzionali in oggetti (gli atomi), la cui esistenza non era stata ancora dimostrata fino in fondo. I modelli spaziali apparivano a quel tempo un'astrazione ed erano dunque altamente speculativi. Cannizzaro guardava con estremo interesse ai tentativi del suo allievo, e nella sua introduzione al lavoro di Paternò cita i modelli presentati, anch'egli dandoli per scontati.

In quella sede, Cannizzaro dedica all'argomento una lunga e dettagliata relazione introduttiva, e spiega lucidamente il problema teorico che stava dietro alla determinazione del numero di isomeri del dibromoetano. È da rimarcare la nota di prudenza con cui Cannizzaro conclude la sua introduzione, a proposito della proposta di Paternò: "Il signor Paternò persevererà nel suo lavoro e spera di riuscire ad accumulare risultati sufficienti per rispondere al quesito: se la diversa posizione relativa dei due atomi eguali riuniti nei due atomi di carbonio possa dar luogo a composti isomeri". "L'argomento è di tale importanza fondamentale per la teoria dei composti del carbonio che merita lo studio perseverante forse anche di più anni", Cannizzaro 1869.

In effetti, furono annunciati studi successivi ma questi non furono mai pubblicati, e quei lavori furono quasi dimenticati. Alla base di ciò sta il fatto che l'ardita ipotesi di Paternò non aveva risolto il problema affrontato. In apparenza, la teoria del carbonio tetraedrico era stata applicata per spiegare il caso degli isomeri del dibromoetano, ed aveva fallito. Gli isomeri erano due, non tre come teorizzato, ed anche se oggi sappiamo il sottile perché di quell'apparente fallimento (e cioè la bassa barriera energetica alla rotazione interna), la teoria fu allora bocciata sulla base di una previsione errata.

La scoperta della stereoisomeria

Da quanto discusso sopra, si evince che l'ipotesi di Kekulé del carbonio tetraedrico circolò in Europa durante tutti gli anni Sessanta, e fu usata esplicitamente almeno tre volte (Dewar, Koerner, Paternò) in pubblicazioni scientifiche. Dewar e Koerner (giovannissimi, ma non inesperti) tentarono entrambi di trovare soluzioni migliori di quella del loro maestro Kekulé per la struttura del benzene. Naturalmente, Kekulé doveva aver ben valutato tutte le altre possibilità strutturali prima di proporre la sua formula, che è chiaramente basata sui suoi modelli tetraedrici.

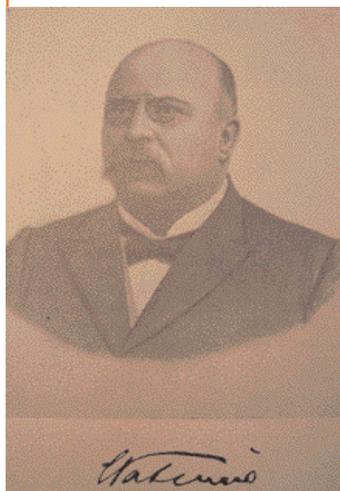


Friedrich August Kekulé

I tentativi di Dewar e Koerner, ed anche quello di Paternò, che per primo applica la teoria allo studio dell'isomeria nei composti saturi, vanno dunque inquadrati nell'ambito dei primi tentativi indipendenti che vennero fatti dagli allievi di Kekulé, di applicare la nuova teoria del carbonio tetraedrico per spiegare i dati sperimentali. Nonostante gli insuccessi, siamo senza dubbio

Nota biografica su Emanuele Paternò

Emanuele Paternò (Palermo 1847-1935) discendeva da una nobile famiglia, i Paternò, i cui numerosi eredi ancor oggi si trovano in parecchie città dell'isola, ed era imparentato con Cannizzaro,



anch'egli di famiglia equestre. Si laureò a Palermo nel 1871 con Cannizzaro, nel cui laboratorio aveva già lavorato producendo, fra l'altro, il lavoro di cui si parla nel testo. Già nel 1872 Paternò venne chiamato a Palermo per ricoprire la Cattedra di Cannizzaro, che si era trasferito a Roma. La sua firma compare fra i fondatori della "Gazzetta Chimica Italiana", fondata a Roma il 20 settembre 1870. Nello storico "Pro Memoria"

si legge: "Il dì 20 settembre 1870, mentre suonavano le campane per la occupazione di Roma, e poi il 29 settembre fu fondato in questo laboratorio di chimica (Via Romana 18) la *Gazzetta Chimica Italiana*. Presenti i Professori Stanislao Cannizzaro, Francesco Selmi, Paolo Tassinari, Ugo Schiff, Luigi Gabba e gli Aiuti Emanuele Paternò e Gilberto Guareschi". Le ricerche del suo primo periodo sono essenzialmente di sintesi (fosgene, 1878) e di fotochimica di composti organici. Paternò passò poi ad occuparsi di crioscopia (1885), applicando tale metodo alla determinazione dei pesi molecolari di numerose sostanze organiche. Queste ricerche si collegavano in modo mirabile a quelle del suo maestro Cannizzaro, che sempre lo predilesse e che lo chiamò nel 1892 a Roma alla Cattedra di Chimica analitica. Paternò successe poi a Cannizzaro nella Cattedra di Chimica generale. Gli studi successivi (1889-1910) sullo stato colloidale, derivarono sempre dall'interesse di utilizzare la crioscopia per caratterizzare la grandezza molecolare di corpi che davano soluzioni colloidali in certi solventi e soluzioni autentiche in altri solventi. Sia gli studi crioscopici sia di chimica colloidale furono di grande avanguardia in campo europeo, anche se toccò poi al grande Hermann Staudinger distinguere fra eucolloidi e pseudocolloidi e fondare così la chimica dei composti macromolecolari.

in presenza di un'avanguardia di primissimo ordine, che emana direttamente dal pensiero di Kekulé. È la sua scuola che si assume il compito di saggiare la teoria in campi nuovi. Passa qualche anno, e nel 1872 troviamo il ventenne van't Hoff nel laboratorio di Kekulé, trasferitosi nel frattempo a Bonn. È più che probabile che anche van't Hoff abbia visto a Bonn i modelli molecolari, e che abbia sentito parlare di carbonio tetraedrico, ma egli non ne fa cenno quando (1874) pubblica un articolo, seguito poi dalla famosa "La Chimie dans l'Espace" (1875), in cui attribuisce l'attività ottica all'esistenza di isomeri spaziali (stereoisomeria), ed ammette che l'ipotesi del carbonio tetraedrico sta alla base della sua teoria. Van't Hoff non

usò direttamente i modelli di Kekulé, ma scelse di costruire dei veri e propri tetraedri, che rappresentavano gli atomi di carbonio e si combinavano tramite i vertici, i lati, le facce. Questa rappresentazione aveva due vantaggi:

- i) si prestava molto bene a descrivere l'asimmetria molecolare e le sue conseguenze sul potere rotatorio dei composti organici;
- ii) cercava di sfuggire alle critiche circa l'ipotesi tetraedrica del carbonio, presentando non un atomo puntiforme da cui arbitrariamente spuntavano quattro valenze orientate tetraedricamente nello spazio (modelli di Kekulé), ma come un solido tetraedrico che ricordava le strutture cristalline asimmetriche, già ben note a quel tempo (Pasteur).

Tuttavia, l'attività ottica si mantiene quando i cristalli passano in soluzione, essa non è quindi una proprietà dei cristalli, ma bensì molecolare. A quel punto, il tentativo di van't Hoff di sfuggire alle eventuali critiche si rivelò vano. J.A. Le Bel (27 anni) nel 1874 sostenne anch'egli che esiste una relazione fra le formule atomiche dei composti organici ed il potere rotatorio delle loro soluzioni, ed ipotizzò anch'egli il carbonio tetraedrico a spiegazione del fenomeno.

Van't Hoff e Le Bel avevano lavorato insieme nel 1874 nel laboratorio di Wurtz a Parigi, ma entrambi giurarono di non aver avuto alcuno scambio di idee sul carbonio tetraedrico! Ma l'ipotesi del carbonio tetraedrico circolava da più di dieci anni, Kekulé ed i suoi allievi l'avevano applicata più volte quando nel 1874 van't Hoff e Le Bel la riproposero nei loro lavori. Niente di straordinario dunque, si potrebbe argomentare, nei lavori di van't Hoff e Le Bel.

Ma è veramente così? La prospettiva storica ci aiuta a rispondere a questa domanda. Van't Hoff si diede subito da fare per diffondere le sue idee, inviò i suoi scritti ai chimici più eminenti, e difese il suo lavoro contro le critiche, pratiche e di principio, che gli furono mosse (l'esistenza degli atomi non era provata, e non c'erano basi fisiche per postulare una direzionalità delle valenze).

In retrospettiva, si capisce che le critiche vennero dai laboratori rivali di quello di Kekulé, e da quelli che non erano venuti a conoscenza dell'ipotesi del carbonio tetraedrico di Kekulé, e faticavano quindi a digerirla. Famosa, è rimasta l'invettiva di Kolbe contro van't Hoff: "Ad un certo signor van't Hoff, che occupa una posizione alla Scuola di Veterinaria di Utrecht, non vanno certo a genio le ricerche chimiche esatte. Egli ha considerato più piacevole montare su Pegaso (probabilmente preso a prestito alla Scuola di Veterinaria) e scoprire nella sua "chimica nello spazio", come gli si presentano gli atomi nell'universo", Kolbe 1877.

Tuttavia, l'idea che i chimici del tempo non volevano assolutamente accettare l'ipotesi tetraedrica risulta esagerata, e non resiste ad un'analisi attenta. Infatti, appena 10 anni dopo, nel 1884, la teoria di van't Hoff era saldamente stabilita, e le feroci critiche mossegli da Kolbe nel 1877 destavano solo ilarità. Il motivo del successo di van't Hoff e Le Bel, risiede nel fatto che essi applicarono con successo la teoria per risolvere un problema fondamentale della chimica organica, e cioè l'esistenza degli isomeri ottici. Gli esempi di attività ottica si erano andati accumulando fin dai tempi di Pasteur, e costituivano una tipica anomalia.

Uno dei misteri più fitti della chimica organica era costituito dalla separazione dell'acido tartarico nei suoi antipodi ottici, operata da L. Pasteur nel 1848. I casi come l'acido tartarico si moltiplicavano, ed erano diventati troppi per essere ignora-

ti. Nel 1873 era apparso il lavoro di Wislicenus sull'isomeria dell'acido lattico, ed il giovane van't Hoff offrì la spiegazione che Wislicenus cercava. Infatti, Wislicenus (influyente professore e successore di Kolbe nel 1884 alla prestigiosa cattedra di Lipsia) divenne subito il principale difensore della teoria della stereoisomeria. La teoria di van't Hoff e Le Bel introdusse il concetto di atomo di carbonio asimmetrico, che sta alla base della moderna stereochemica, ed ebbe il merito di chiarire quali erano le strutture che "a priori" potevano presentare isomeria ottica. Basterà qui ricordare il caso dello stirene di estrazione naturale contestato da Berthelot nel 1875, la cui attività ottica van't Hoff poté agevolmente dimostrare essere dovuta ad impurezze.

Quando i chimici organici si resero conto che l'ipotesi del carbonio tetraedrico permetteva di spiegare accuratamente la struttura dei composti organici, inclusa quella degli isomeri ottici, superando quindi un test estremamente fine ed esauriente, dovettero finalmente accettarla a base della loro scienza. Ancora una volta, fu il carattere predittivo della teoria a determinarne il successo e l'affermazione.

Dopo van't Hoff e Le Bel, l'ipotesi del carbonio tetraedrico continuò ad essere studiata in tutte le sue conseguenze e perfezionata ulteriormente. Baeyer (allievo di Kekulé), nel 1884 perfezionò i modelli tetraedrici e li usò per sostanziare la sua teoria della tensione di anello nei composti aliciclici. Bischoff (1890) stabilì i criteri della rotazione libera intorno ai legami semplici, e pose le basi dell'isomeria rotazionale, dei conformeri e dei minimi energetici.

Fischer (allievo di Baeyer) nel 1890 dimostrò, mediante la sintesi, l'esistenza di tutti gli stereoisomeri previsti (2ⁿ) dalla teoria di van't Hoff per i saccaridi contenenti n atomi di carbonio asimmetrici adiacenti. Nel 1893 infine, la teoria venne estesa da Werner per spiegare la struttura di coordinazione nei sali complessi. Van't Hoff riconobbe infine (1894) il suo debito verso Kekulé, e nel commentare la scoperta scrisse: "Le Bel ha portato avanti le idee di Pasteur, mentre io ho portato avanti le idee di Kekulé". A lui fu assegnato, da solo, il primo Premio Nobel della storia, nel 1901.

Bibliografia

- [1] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, McMillan, London, 1970.
- [2] R. Anshutz, Augustus Kekulé, Verlag Chemie, Berlin, 1929.
- [3] A. Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Erlangen, Stuttgart, 1861-82.
- [4] G. Natta, M. Farina, *Stereochimica Molecole in 3D*, Mondadori, Milano, 1968, 231.
- [5] A.M. Butlerov, *Socinenija (Opere)*, Mosca, 1953.
- [6] J.A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim.*, 1874, **22**(2), 337.
- [7] J.H. Van't Hoff, *La Chimie dans l'Espace*, P.M. Bazardijk, Rotterdam, 1875.
- [8] J.H. Van't Hoff, *Ber.*, 1876, **9**, 1888.
- [9] J.J. Berzelius, *Jaresberichte*, 1819, **XVII**(9-10), 21.
- [10] J. Wislicenus, *Ann. Chem. Pharm.*, 1873, **CLXVII**, 334.
- [11] S. Cannizzaro, *Giorn. Sci. Nat. Econom.*, 1869, **V**, 115.
- [12] E. Paternò, *ibid.*, 117.
- [13] S. Cannizzaro, *ibid.*, 208.
- [14] W. Koerner, *ibid.*, 212.
- [15] H. Kolbe, *J. Pract. Chemie*, 1877, **XV**, 473.
- [16] A. Baeyer, *Ber.*, 1885, **XVIII**, 2269.