

Giornale di Didattica della Società Chimica Italiana



# CNS

LA CHIMICA NELLA SCUOLA

ANALISI  
RETROSINTETICA

IV  
CONFERENZA NAZIONALE

COMPLESSITÀ ORIGINARIA  
DELLA CHIMICA

Spedizione in abbonamento postale Art. 2 comma 20/C Legge 662/96 Filiale di Bologna

<http://www.sci.uniba.it>  
<http://www.ciam.unibo.it/didichim>



Società Chimica Italiana

Anno XXVI  
Maggio - Giugno 2004

**Direttore responsabile**

**Pierluigi Riani**

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale  
Via Risorgimento, 35 - 50126 Pisa  
Tel. 0502219398 - fax 0502219260  
e-mail: riani@dcci.unipi.it

**Past-Editor**

**Paolo Mirone**

e-mail: paolo.mirone@fastwebnet.it

**Redattore**

**Pasquale Fetto**

Facoltà di Medicina Veterinaria  
Via Tolara di Sopra, 50 - 40064 Ozzano E (BO)  
Tel. 0512097897 - fax 0516511157  
e-mail: pasquale.fetto@unibo.it

**Comitato di redazione**

Liberato Cardellini, Marco Ciardi, Pasquale Fetto,  
Paolo Mirone, Ermanno Niccoli, Fabio Olmi,  
Pierluigi Riani, Paolo Edgardo Todesco, France-  
sca Turco, Giovanni Villani

**Comitato Scientifico**

Luca Benedetti, Rinaldo Cervellati, Rosarina  
Carpignano (*Presidente della Divisione di Didat-  
tica*), Luigi Cerruti, Giacomo Costa, Franco  
Frabboni, Gianni Michelon, Ezio Roletto

**Editing**

Documentazione Scientifica Editrice  
Via Irnerio, 18 - 40126 Bologna  
Tel. 051245290 - fax 051249749

**Periodicità:** bimestrale (5 fascicoli all'anno)

**Abbonamenti annuali**

Italia • 48 - Paesi comunitari • 58

Fascicoli separati Italia • 12

Fascicoli separati Paesi extracomunitari • 15

Gli importi includono l'IVA e, per l'estero le  
spese di spedizione via aerea  
Spedizione in abbonamento postale Art.2 comma  
20/C Legge 662/96 Filiale di Bologna

**Ufficio Abbonamenti**

Manuela Mustacci  
SCI, Viale Liegi, 48/c - 00198 - Roma  
Tel. 068549691 fax 068548734  
E-mail: soc.chim.it@agora.stm.it

Copyright 1995 Società Chimica Italiana

Pubblicazione iscritta al n. 219 del registro di  
Cancelleria del Tribunale di Roma in data  
03.05.1996

La riproduzione totale o parziale degli articoli e  
delle illustrazioni pubblicate in questa rivista è  
permessa previa autorizzazione della Direzione

La direzione non assume responsabilità per le  
opinioni espresse dagli autori degli articoli, dei  
testi redazionali e pubblicitari

**Editore**

SCI - Viale Liegi 48/c - 00198 Roma

**Stampa**

**LE GRAFICHE RECORD snc**

S. Giorgio di P. (BO) - Tel. 0516650024

## SOMMARIO

### EDITORIALE

La Divisione Didattica: problemi sul tappeto  
di *Rosarina Carpignano* **65**

### DIVULGAZIONE E AGGIORNAMENTO

La chimica e le ricerche sulla complessità  
II. La complessità originaria della chimica  
di *Luigi Cerruti* **71**

Una reazione che cambiò la chimica organica  
di *T.M. Brown, A.T. Dronsfield, P.J.T. Morris* **78**

L'analisi retrosintetica: un approccio razionale  
alla sintesi organica  
di *Rita Menicagli* **83**

### LABORATORIO E DINTORNI

Non solo puzza, ovvero come rilevare qualcosa  
che non si vede  
di *Antonella Casarini* **90**

### RUBRICHE

**LETTERE AL LETTORE** **93**  
Il libro di testo  
di *Ermanno Niccoli*

**LETTERE A CnS** **94**  
...E così...nacque la vita!!  
di *Annamaria Gengaro*

**RECENSIONE** **92**  
Exploring Chemical Analysis  
Recensione di *Marco Taddia*

**IV CONFERENZA NAZIONALE** **96**

**SCIENCE ON STAGE** **97**  
Bando

## La Divisione Didattica: problemi sul tappeto

È buona consuetudine che il neo-eletto Presidente della Divisione di Didattica presenti ai lettori di CnS le linee di azione che, insieme al Consiglio Direttivo, prefigura per il triennio di presidenza.

Questo mio intervento rientra nella tradizione e cercherà di dare un'immagine del panorama delle attività che la Divisione prevede di effettuare, nell'attuale situazione, di grave difficoltà per l'economia del Paese e per le prospettive della ricerca scientifica, ma contemporaneamente di radicali trasformazioni dell'intero sistema educativo.

Vecchi e nuovi sono gli ostacoli che la chimica deve affrontare: la ricerca scientifica e didattica, la sua immagine presso la pubblica opinione, la sua posizione nel sistema scolastico e universitario.

La riforma universitaria del 3+2, che ogni tanto si ventila che venga a sua volta riformata (1+2+2), la riforma e l'espansione della scuola dell'obbligo, la sistemazione di quello che rimarrà della scuola secondaria, il doppio canale istruzione-formazione, pongono problemi seri e complessi, non solo di formazione culturale dei ragazzi, di preparazione professionale dei nuovi chimici, di difesa della professionalità degli insegnanti in servizio, ma anche di vera e propria difesa del pensiero scientifico.

In questo quadro intricato la Divisione dovrà operare, in collaborazione con le altre Divisioni e con il sostegno, già validamente sperimentato, del Consiglio Centrale della SCI, sfruttando le potenzialità che possiede e le possibilità che le vengono offerte. In primo luogo riaffermo l'intenzione di proseguire in concordanza di strategie e continuità di azione con il precedente gruppo dirigente della Divisione nelle due direzioni: da un lato utilizzare le opportunità offerte dal quadro normativo che va configurandosi con la riforma, dall'altro adeguare la didattica chimica allo sviluppo delle scienze chimiche ed alle attuali esigenze della società.

### *Lo stato della Riforma del sistema scolastico*

Il MIUR ha formulato gli "Indirizzi Nazionali

per i Piani Personalizzati" sia per le scuole dell'Infanzia, sia per la Scuola primaria e per la Scuola Secondaria di primo e secondo grado i "Profili educativi, culturale e professionale dello studente" alla fine del primo (6-14 anni) e del secondo ciclo di istruzione senza alcun coinvolgimento delle Associazioni alle quali solo a posteriori è stato richiesto di formulare pareri ed eventuali osservazioni sui documenti ministeriali.

Grazie ad una ormai consolidata esperienza di collaborazione con l'AIF e l'ANISN è stato preparato e inviato al MIUR un documento comune di commento generale che, insieme alle osservazioni delle singole associazioni, è stato pubblicato nel volume "Indicazioni nazionali" e "Profili educativi" a cura del FORUM delle Associazioni disciplinari di cui la Divisione fa parte.

Analoga modalità è stata seguita dal MIUR per quanto riguarda gli Obiettivi Specifici di Apprendimento (OSA): nello scorso mese di maggio sono stati richiesti ai Presidenti delle Associazioni, con una scadenza brevissima, pareri ed eventuali osservazioni sugli OSA per la Scuola primaria (ex-Scuola Elementare) e Secondaria primo grado (ex Scuola Media).

La risposta, formulata tenendo conto del lungo lavoro della Commissione curricoli, ha sottolineato, tra l'altro, oltre all'incoerenza di alcune voci (v. "le principali forme di cottura" tra le conoscenze per le classi seconda e terza della Scuola Primaria), la quasi totale assenza di argomenti di ambito chimico negli OSA della Scuola secondaria di primo grado.

Per quanto riguarda gli OSA dei Licei della riforma ancora non ci sono documenti ufficiali. Su richiesta del MIUR, una Commissione ristretta della Divisione ha preparato una lista di OSA, che lo scorso maggio è stata inviata alla apposita Commissione Ministeriale.

Questi documenti verranno presto pubblicati su CnS.

Benvenuta o meno, la riforma del sistema scolastico sta per essere attuata: già nell'a.s. 2004-5:

riguarderà le classi prime del ciclo primario e del secondario di primo grado.

### *Le attività della Divisione*

Non è in nostro potere intervenire nel quadro normativo; nel nostro campo d'azione non possiamo che offrire il patrimonio di ricerca e di esperienza didattica che la Divisione negli anni ha accumulato per aiutare gli insegnanti a svolgere al meglio il loro difficile compito.

La formazione scientifica degli insegnanti della Scuola Elementare e Media, quasi sempre molto carenti nella preparazione in Chimica, è da qualche anno un nostro obiettivo prioritario, convinti che una valida formazione scientifica che parta dai primi anni scolastici è indispensabile per una cultura vera e piena, capace di formare dei cittadini consapevoli nelle decisioni a cui la democrazia li chiama.

Per perseguire efficacemente questo obiettivo è necessario continuare ed intensificare la collaborazione, già efficacemente sperimentata in questi ultimi anni, con le Associazioni dei docenti delle altre discipline scientifiche sperimentali, AIF ed ANISN, con l'organizzazione di corsi e scuole estive, la preparazione in comune di materiali didattici, la ricerca su curricoli integrati verticali, prevedendo eventualmente anche altre forme di intervento.

L'inserimento della Divisione nell'elenco definitivo dei soggetti qualificati per la formazione del personale della scuola, ottenuto dal Presidente che mi ha preceduto, prof. Giacomo Costa, ci permette di avere contatti formali con le Direzioni Generali del MIUR anche attraverso un protocollo di intesa stipulato tra la Divisione e il Ministero.

L'INDIRE (Istituto Nazionale di Documentazione per l'Innovazione e la Ricerca Educativa) nei due anni scolastici passati ha chiesto ed ottenuto la collaborazione di esperti della nostra Divisione, come delle altre Associazioni disciplinari qualificate, per l'attività di formazione on-line degli insegnanti neoassunti: sono stati gestiti dei forum su problemi della didattica chimica e sull'utilizzo di strumenti informatici per tale didattica. L'attività dell'INDIRE sarà intensificata fin dal prossimo anno scolastico per il sostegno dei docenti coinvolti nell'attuazione della Riforma e la nostra Divisione è stata chiamata fin d'ora a collaborare: l'impegno sarà poderoso, dato l'elevato

numero di insegnanti impegnati nella Riforma. Riteniamo però che l'attività in rete da sola non sia sufficiente e che per una vera ed efficace formazione di docenti occorra un supporto sinergico "in presenza", qualificato e specifico per le discipline scientifico-sperimentali. Le Associazioni, che già collaborano con il progetto dell'INDIRE sono in grado di fornire tale supporto, grazie alla loro esperienza e alla loro diffusione territoriale. In questo senso, nell'ambito del bando per la richiesta di cofinanziamento secondo la Legge 6/2000 "Iniziativa per la diffusione della cultura scientifica", abbiamo presentato al MIUR un progetto per la formazione di nuclei territoriali di docenti esperti, su base regionale, in collaborazione DD-SCI, AIF, ANISN, CIFRE (Consorzio degli IRRE e altri Enti pubblici e privati) e alcuni Dipartimenti Universitari. Se il progetto verrà approvato dovremo mettere in gioco le nostre competenze e capacità di lavoro con le altre Associazioni per costruire insieme un quadro di riferimento per un curriculum di Scienze sperimentali nei primi cicli di istruzione, che possa risultare didatticamente e culturalmente efficace. Le scuole estive organizzate in collaborazione AIF, ANISN e DD-SCI, di cui una è quella svoltasi ad ASSERGI l'estate scorsa e l'altra la prossima, finanziata dall'Ufficio Scolastico Regionale della Lombardia, che si terrà a Triuggio a fine agosto 2004, costituiranno un valido riferimento di metodo e contenuti.

### *La formazione dei docenti*

È recentissima la emanazione da parte del MIUR della Direttiva n.47 (13 maggio 2004) che definisce gli obiettivi formativi assunti come prioritari in materia di formazione e aggiornamento del personale della scuola per l'a.s. 2004-05 e assegna la maggior parte delle risorse disponibili agli Uffici Scolastici Regionali (USR) per le iniziative di formazione promosse dagli Uffici stessi o decise dalle istituzioni scolastiche autonomamente o consorziate in rete. Gli USR hanno tra l'altro il compito di sostenere la formazione in presenza dei docenti per la riflessione e il confronto sui materiali formativi elaborati a livello nazionale. È obiettivo prioritario il supporto ai processi di riforma e sono dichiarati obiettivi strategici la promozione, ricerca e diffusione di modelli innovativi di formazione e aggiornamento e gli interventi per lo sviluppo di competenze trasversali e

disciplinari, con particolare riferimento alla formazione scientifica.

La collaborazione con gli IRRE, le Università, le Associazioni professionali e disciplinari certificate è specificamente prevista.

Si profilano quindi all'orizzonte molte possibilità di intervento per migliorare la formazione scientifica dei docenti, passaggio indispensabile per migliorare l'educazione scientifica degli allievi e recuperare l'atteggiamento negativo verso le discipline scientifiche, tra le quali la chimica è la più bistrattata.

Ritengo che siano due le direzioni in cui dovremo agire.

In primo luogo procedere alla stipula di protocolli di intesa con i vari Uffici Scolastici Regionali allo scopo di concordare a livello locale le iniziative di formazione che si intendono offrire. Il protocollo di intesa tra la nostra Divisione, AIF e ANISN e l'USR della Lombardia, che sta dando interessanti risultati, è un modello da esportare nelle altre regioni. Un protocollo analogo è in via di realizzazione in Piemonte, Sardegna e Veneto.

In secondo luogo occorre potenziare la rete di referenti regionali, COREFAC, già attiva in alcune regioni ed estenderla a tutte le altre in modo da coinvolgere un maggior numero di soci capaci e disponibili a mettere in gioco la loro preparazione ed esperienza a sostegno dei docenti coinvolti nella Riforma.

Contemporaneamente deve continuare l'attività di ricerca didattica, strettamente legata all'attività di formazione, sia nella Commissione curricoli, coordinata dalla Vicepresidente Eleonora Aquilini, sia nel progetto Trieste, coordinato da Fausta

Carasso Mozzi.

Non si deve poi dimenticare la necessità di raccordare la didattica della chimica nella scuola secondaria superiore con la didattica della chimica all'Università.

La legge 53/2003 sulla riforma del sistema scolastico, che prevede il sistema dei licei, circa l'ultimo anno del percorso di studi stabilisce la collaborazione Università-scuole nel definire "specifiche modalità per l'approfondimento delle conoscenze e delle abilità richieste per l'accesso ai corsi di studio universitari, dell'alta formazione ed ai percorsi dell'istruzione e formazione tecnica superiore".

Anche in questo campo la nostra Divisione potrebbe fornire un valido aiuto alle Facoltà di Scienze, che quasi sempre dispongono di pochi docenti interessati alla didattica della scuola secondaria.

### *La IV Conferenza Nazionale*

I problemi sommariamente presentati saranno oggetto di discussione nella prossima Conferenza Nazionale della Divisione che si terrà ad Assisi dal 9 all'11 dicembre 2004 e sarà dedicata principalmente alla riflessione sul destino della chimica nella scuola riformata.

L'utilità della Conferenza sarà determinata dall'eco che le nostre prese di posizioni e proposte troveranno nella pubblica opinione. Il successo dipende da due condizioni: ciò che diremo e in quanti saremo a dividerlo.

Cerchiamo di assicurare una partecipazione adeguata all'interesse a sopravvivere come insegnanti di chimica.

## **Avviso ai Lettori**

La Redazione di CnS-La Chimica nella Scuola si è trasferita presso la **Facoltà di Medicina Veterinaria dell'Università di Bologna, via Tolara di Sopra, 50 - 40064 OZZANO dell'EMILIA (BO)**.

Si pregano i lettori che desiderano avere informazioni di contattare il redattore Pasquale Fetto all'indirizzo sopra riportato, o direttamente telefonicamente al numero: **051-2097897**; fax: **051-6511157** e-mail: [pasquale.fetto@unibo.it](mailto:pasquale.fetto@unibo.it)

## Stanislaò Cannizzaro

(Palermo 1826 - Roma 1910)

### La vita e le opere

Nato a Palermo in una famiglia benestante (il padre era magistrato) a dieci anni entrò in collegio per uscirne appena quindicenne, quando si iscrisse alla facoltà di medicina di Palermo che frequentò fino al 1845, ma senza ottenere la laurea. Ricevette la sua formazione chimica a Pisa dove fu chiamato da Raffaele Piria a ricoprire l'incarico di preparatore straordinario nel laboratorio di chimica dell'Università. Qui Cannizzaro trascorse due anni durante i quali, oltre a alla formazione scientifica, condivise gli ideali patriottici con Cesare Bertagnini e Sebastiano De Luca. Dal luglio del 1847 al maggio 1849 la cospirazione e la rivoluzione siciliana assorbirono tutte le energie di Cannizzaro e il ritorno dei Borboni lo condannò all'esilio. Piria lo introdusse con una lettera nel laboratorio di M. E. Chevreul a Parigi, dove lavorò dall'ottobre del 1849 al novembre del 1851 in completa immersione nell'ambiente scientifico più prestigioso dell'epoca. Il laboratorio di Chevreul comunicava con quello di Gay-Lussac, dove Cannizzaro poté assistere alle esperienze di Edmond Fremy, futuro caposcuola della chimica industriale francese. Ma l'influenza più profonda fu quella delle lezioni sul calore svolte da Regnault al collegio di Francia, che lasciarono Cannizzaro "profondamente colpito dalla piena concordanza tra le deduzioni tratte dai calori specifici e quelle tratte dall'isomorfismo".<sup>1</sup> Nel novembre del 1851 avviene il brusco salto da Parigi ad "Alessandria della Paglia" essendo stato nominato professore di fisica, chimica e meccanica nel locale Collegio Nazionale. Qui, in un piccolo laboratorio, scoprì l'alcool benzilico, ottenuto con quella reazione di dismutazione dell'aldeide benzoica che da allora porta il suo nome. La scoperta suscitò una risposta, interessatissima, da parte di Liebig: si era aperta la strada che condusse Cannizzaro alla cattedra universitaria di Genova. L'ottobre 1855 segna una svolta nella chimica italiana: vincendo le resistenze degli ambienti conservatori, contro l'opposizione accanita di Ascanio Sobrero, Piria riuscì ad essere chiamato a Torino, principalmente per l'appoggio del ministro Lanza. Contemporaneamente Piria ottiene per il siciliano la nomina a Genova; il "movimento" fu completato dall'assegnazione della cattedra di Pisa a Bertagnini (1856). I primi mesi del soggiorno a Genova furono comunque difficili per Cannizzaro, sia per la mancanza di strutture fisiche decenti in cui far ricerca, sia per il continuo tallonamento di Piria per strappargli carta stampata con cui sostenere l'assegnazione della cattedra di Genova (le sue memorie si contavano sulle dita di una mano). Alla fine del 1857 compare sul *Nuovo Cimento* una breve nota, che introduce la riflessione su cui Cannizzaro si sta inoltrando: la ricerca dell'"armonia" fra le diverse leggi della chimica, suprema tra tutte quella legata ad Avogadro. L'estate del 1857 è per Cannizzaro il tempo della maturazione del pensiero teorico: l'ostinato tener fermo il principio di Avogadro, l'uso attento della legge sui calori specifici di Dulong e Petit, la soluzione del problema delle densità fuori legge, con l'invocazione dell'allotropia (per gli elementi) o con il sospetto della dissociazione (per i composti), tutto questo si ricompose



in modo chiaro e armonico: "Ho vivissima nella memoria la soddisfazione, dirò, anche la gioia, che provai quando dopo le vacanze impiegate a preparare il mio corso, potei esporre i concetti fondamentali della teoria molecolare e atomica". Il riscontro immediato lo ebbe dal volto attento dei suoi studenti: "Mi accorsi che era la prima volta che gli studenti avevano capito chiaramente il significato delle formule chimiche..."<sup>2</sup> Nel maggio 1858 *Il Nuovo Cimento* pubblicò, sotto forma di lettera a De Luca, successore di Bertagnini, il sunto delle prime otto lezioni del corso di Cannizzaro. Nella lettera a De Luca l'esordio è già una presa di posizione definitiva: "Io credo che i progressi della scienza, fatti in questi ultimi anni, abbiano confermato l'ipotesi di Avogadro, di Ampère e di Dumas sulla simile costituzione dei corpi allo stato aeriforme, cioè che volumi eguali di essi, sieno semplici, sieno composti, contengono l'egual numero di molecole; non però l'egual numero di atomi, potendo le molecole dei vari corpi o quelle dello stesso corpo nei suoi vari stati, contenere un vario numero di atomi, sia della medesima natura, sia di natura diversa".<sup>3</sup> È un passo di alta densità concettuale in cui è evidente l'attenzione rivolta alla riaffermazione dell'ipotesi di Avogadro e nello stesso contesto immediato, contiguo, la sottolineatura della distinzione fra atomo e molecola, alla base della cosiddetta "legge degli atomi" secondo la quale "le varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole sono tutte multiple intere di una medesima quantità la quale entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo". Nel Sunto è anche contenuto un contributo alla teoria delle valenze: in esso Cannizzaro arriva a proporre un avanzamento decisivo di questo concetto, ammettendo la polivalenza e la valenza variabile degli elementi. Sempre nel Sunto indica i metodi per la determinazione dei pesi atomici di molti elementi basandosi sulla considerazione che, di un composto, un elemento farà parte anche con un solo atomo ma non meno di un atomo, poiché questo è indivisibile (almeno con i comuni mezzi chimici all'epoca conosciuti). Cannizzaro stesso determinò i pesi di ben 31 elementi sulla sessantina di quelli allora noti; i metodi e i valori furono utilizzati successivamente per la classificazione periodica degli elementi da J. L. Meyer e da D. I. Mendeleev. Le idee espresse nel Sunto non suscitarono l'entusiasmo dell'intera comunità dei chimici: fra le altre è per lo meno da ricordare la fiera opposizione di Marcelin Berthelot; un punto di svolta fu il convegno convocato da Kekulé nel 1860 a Karlsruhe proprio per dirimere le questioni trattate nel Sunto.

## La didattica

Il secondo paragrafo del Sunto ci descrive lo stretto nesso, psicologico oltre che scientifico, fra l'attività di studio e quella di insegnamento di Cannizzaro: "Per condurre i miei allievi al medesimo convincimento che io ho, gli ho voluti porre sulla medesima strada per la quale io ci son giunto, cioè per l'esame storico delle teorie chimiche".<sup>4</sup> Questo passo introduce anche il motivo conduttore della didattica cannizzariana: il metodo storico-critico. Il testo più impegnativo di Cannizzaro sul tema della didattica è certo quello della *Faraday Lecture* tenuta a Londra nel 1872. Davanti al pubblico della Chemical Society Cannizzaro ripropose integralmente il suo metodo storico di esposizione delle leggi fondamentali della chimica, metodo che non si basa su una successione cronologica strettamente vincolante, ma che ricerca il suo *ordine* a partire dall'esposizione della legge di Avogadro e di Ampère. Le finalità di tutto questo sono esplicite: "lo scopo dell'insegnamento chimico... non è solo di confidare alla memoria degli studenti un certo numero di conoscenze positive, ma ancora di cooperare alla loro sana educazione intellettuale". E ancora, con una enfasi in cui si sente l'entusiasmo del Maestro: "La chimica... offre nell'insegnamento orale come nell'insegnamento pratico, le migliori occasioni per esercitare tutte le facoltà dello spirito umano e per regolarne lo sviluppo armonico". L'esigenza di riportare l'Italia su posizioni di eccellenza in campo scientifico era stata sentita profondamente dai patrioti che avevano affollato i congressi degli scienziati italiani negli anni del Risorgimento. Cannizzaro aveva partecipato giovanissimo a quello di Napoli nel 1845, e da allora l'attività scientifica si era sempre accompagnata a una partecipazione attenta alla costruzione di una società moderna, prima e dopo l'Unità. Il contributo più importante dato da Cannizzaro in questo campo è certo la fondazione della scuola chimica di via Panisperna a Roma. Quando Cannizzaro accettò nel 1871 il trasferimento alla cattedra di Chimica generale di Roma si trovò ad affrontare, per la terza volta nella sua vita accademica, il compito interessante e gravoso di costruire dal nulla un laboratorio chimico: dopo quella di Genova Cannizzaro aveva ottenuto, con Regio Decreto del 1861, la cattedra di chimica organica e inorganica a Palermo. Anche qui, come già a Genova, non aveva avuto il conforto di accoglienti strutture di ricerca e un anno gli era stato necessario per ottenere un ambiente e le attrezzature adatte al lavoro di un esiguo numero di persone, ma dieci anni dopo, a Roma, la situazione politico-culturale era profondamente mutata: l'Unità era sostanzialmente compiuta, la crisi finanziaria del 1866 superata, la confusa e sanguinosa rivolta contadina nel sud domata. Inoltre il desiderio di una legittimazione del diritto di conquista agli occhi delle altre potenze del "concerto" europeo, con la costruzione di uno Stato a un tempo liberale ed efficiente, e l'accentramento delle funzioni amministrative e di governo nella sede del potere politico rendeva particolarmente appetibile per la classe dirigente la fondazione di grandi Istituti di ricerca nella capitale. Inoltre la vittoria prussiana sulla Francia di Napoleone III era stata interpretata in tutta Europa come risultato convergente di una supremazia militare e di una egemonia culturale e il Ministro della pubblica istruzione, Cesare Correnti, era stato interessato alla lettura dei rapporti di Wurtz nello stato della ricerca chimica in Prussia e nell'Austria-Ungheria, dai quali spiccava la descrizione del grandioso Istituto fondato da Hofmann a Berlino. Tutto ciò portò ad un progetto di legge su "Lavori di stabilimento dei laboratori di chimica, di fisiologia e di

fisica della regia Università di Roma". Già nel dicembre del 1871 Edward Frankland (1825-1883), allora presidente della Chemical Society, aveva scritto a Cannizzaro in termini entusiastici: "Un laboratorio chimico a Roma! È un'idea portentosa (*glorious*)".<sup>5</sup> Della scuola che si formò a Roma, intorno al maestro Cannizzaro, vanno per lo meno ricordati: Giovanni Carnelutti Raffaello Nasini, Giacomo Ciamician, Gerolamo Vittorio Villavecchia, Arturo Miolati, Amerigo Andreocci.

## L'impegno civile

L'attività di CANNIZZARO come fondatore della scuola di via Panisperna è difficilmente separabile da quella meno nota di riformatore delle articolazioni amministrative dello Stato: lo stesso "successo" della scuola romana fu il risultato di un programma di sviluppo degli studi chimici "diffuso" su tutta la società. Cannizzaro, nominato senatore a 45 anni, cioè nello stesso anno 1871 nel quale fu chiamato alla cattedra di Roma, cercò di (im)porre al servizio del paese le conoscenze dei chimici. Sono da citare per lo meno tre delle battaglie riformatrici portate avanti da Cannizzaro: la questione del monopolio dei tabacchi, quella dell'importazione dello zucchero e l'ammodernamento, con spirito tutto scientifico, del sistema sanitario. A Cannizzaro fu affidato "l'incarico di studiare l'ordinamento della Scuola di applicazione delle manifatture dello Stato in Francia" e di informarsi dei progressi ottenuti "nella coltura e manifattura dei tabacchi, per mezzo di studi chimici".<sup>6</sup> La relazione finale è data il 3 gennaio 1878. Fin dall'esordio è ricordato come "lo Stato in Italia abbia dato il pessimo esempio di dirigere e sorvegliare una grande industria chimica, come è quella dei tabacchi, senza l'aiuto continuo di uno speciale laboratorio chimico, e senza curarsi di allevare un personale tecnico appropriato". Una legge ispirata da Cannizzaro stanziò quindi 183.000 lire "per l'impianto del Laboratorio chimico dei tabacchi", la cui direzione fu affidata allo stesso Cannizzaro e che, dal 1° luglio 1886, evolvse nei Laboratori chimici delle Gabelle (poi delle Dogane e Imposte indirette) che entrarono in funzione come conseguenza di una legge che stabiliva obblighi particolari e facilitazioni per gli industriali zuccherieri: al momento della riesportazione essi potevano richiedere la restituzione delle tasse pagate per l'importazione degli zuccheri greggi, purché fossero stati raffinati negli stabilimenti italiani. Divenne quindi necessario un controllo quantitativo del rendimento, in zucchero cristallizzabile, dei greggi importati. Cannizzaro Nasini e Villavecchia segnarono l'uso di carbone animale, melassa, giallo d'anilina, o, più semplicemente, greggi molto colorati, per simulare l'importazione di zuccheri greggi quando invece veniva importato il prodotto già raffinato: la scala in uso nelle dogane si basava infatti sul semplice confronto con zuccheri variamente colorati per stabilire il grado di raffinazione di un campione, secondo un metodo oramai ampiamente superato e con il risultato di una grossa evasione fiscale, sostanzialmente legalizzata. La conclusione di Cannizzaro non poté essere che la proposta del metodo saccarimetrico mediante polarimetria, ma la risposta del ministro delle finanze chiarì l'intenzione di lasciare le cose come stavano. Nella sua lotta per uno stato moderno Cannizzaro ottenne invece un successo di grande rilievo nell'aprile del 1888, quando fece passare al Senato una riforma sanitaria che portava l'Italia ai livelli più avanzati nel campo dell'igiene pubblica: un cardine della legge difeso e argomentato a oltranza fu l'ampia interdisciplinarietà di tutti gli organi amministrativi com-

petenti in materia d'igiene in quanto ogni problema di sanità pubblica richiede, secondo le parole di Cannizzaro, il parere "del medico, l'ingegnere, il chimico, l'amministratore e il sociologo".

È ancora da ricordare che nel 1870 Selmi Paternò e Cannizzaro furono fra i fondatori della "Gazzetta Chimica Italiana" e Cannizzaro ne fu il primo direttore.

**Per chi vuole approfondire:** L. Cerruti, "Il luogo del Sunto", in: S. Cannizzaro, *Sunto di un corso di filosofia chimica*, ed. a cura di L. Cerruti, Palermo: Sellerio, 1991, pp. 73-282.

#### Bibliografia

1 S. Cannizzaro, "Discorso di apertura della classe III al I Congresso della Società Italiana per il progresso della scienza", *Gazz. Chim. Ital.* 5, 354-371 (1875), citato da S. Cannizzaro: "Scritti intorno alla teoria molecolare e atomica

e alla notazione chimica", Tipografia "Lo Statuto", Palermo, 1896 (d'ora in poi indicato come "Scritti"), p. 342.

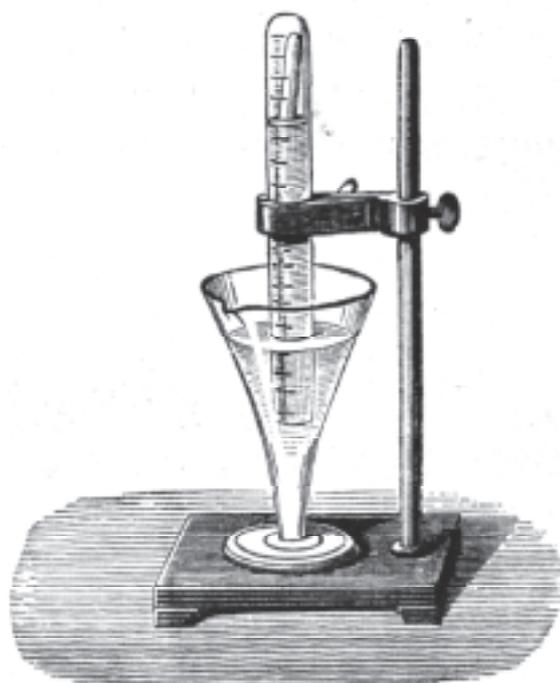
2 Lettera di Cannizzaro a Bertagnini, Natale del 1855, in "S. Cannizzaro. Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita", Associazione Italiana di Chimica Generale e Applicata, Roma 1926 (d'ora in poi indicato come "Scritti vari"), p. 247 e 248.

3 S. Cannizzaro, "Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova. Lettera al prof. S. De Luca", *Nuovo Cimento* 7, 321-366 (1858); "Scritti", p. 3.

4 Lettera di Cannizzaro a Bertagnini, Natale del 1855, "Scritti vari".

5 E. Frankland, lettera del 3 dicembre 1871, in "Scritti vari", p. 338.

6 S. Cannizzaro: "Sulla scuola di applicazione dei tabacchi in Francia e sul laboratorio chimico annesso", Ministero delle Finanze, Roma 1879, p. 5.



Absorption de l'oxygène

## La chimica e le ricerche sulla complessità II. La complessità originaria della chimica

LUIGI CERRUTI \*

Il termine *origine* richiama sia il cominciamento o atto iniziale, sia il fondamento o principio. I filosofi, a ragione, denunciano come equivoco lo scambio dei due significati,[1] ma nulla ci impedisce di riversare contemporaneamente i due significati nell'aggettivo *originario*, di attribuire l'aggettivo ai fondamenti ontologici ed epistemologici della chimica, e di parlare di *complessità originaria* della chimica come qualcosa che inevitabilmente, fin dagli inizi, scaturisce dallo studio della reattività delle sostanze. Il presente contributo è dedicato a questo tema, e si divide in due parti di estensione ineguale. La prima parte, più estesa e in un certo senso preparatoria, tratta i numerosi problemi dell'identità e individualità delle sostanze. La seconda parte, più breve, affronta la complessità in chimica riportandola ai suoi fondamenti disciplinari.

### 1. Identità e individualità delle sostanze

Nel suo bel libro sulla *Onnipotenza delle molecole*<sup>2</sup> Giovanni Villani ha insistito sul fatto che le sostanze chimiche hanno sicuramente una loro *identità*, tanto è vero che ciascuna di esse ha, o dovrebbe avere un suo *nome proprio*, una descrizione definita che rinvia in modo rigido dalla parola in questione ad un ente chimico nel mondo reale. Logici e filosofi del linguaggio hanno discusso a lungo sul problema del *riferimento*, e cioè sul rapporto fra ciò che è detto e ciò che esiste in qualche mondo possibile,<sup>1</sup> al punto che il tema è diventato cruciale per entrambe le discipline (qui abbastanza indistinguibili).[3] Nella chimica contemporanea si è in generale sicuri di 'cosa' si stia parlando: la sostanza sintetizzata è nel suo flacone, con una etichetta che porta una qualche designazione di laboratorio, e le sue proprietà le hanno meritato un nome legale, sistematico – anche in vista di una pubblicazione. La designazione è espressa con una stringa di caratteri alfanumerici, che altro non è se non l'esito linguistico di una descrizione per così dire narrativa' della struttura molecolare. Abbiamo quindi la sequenza:

conoscenza della struttura molecolare  
↓  
descrizione alfanumerica della struttura  
↓  
nome della sostanza

Al termine della sequenza l'ente macroscopico è designato

Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata Università di Torino

[luigi.cerruti@unito.it](mailto:luigi.cerruti@unito.it)

Maggio - Giugno 2004

attraverso una proprietà degli enti microscopici da cui è costituito. Si possono aprire qui problemi diversi, ad esempio le molecole della sostanza hanno una struttura con particolari insoliti, forse inediti, oppure le molecole della sostanza hanno una struttura molto complessa. In questi casi occorre una conoscenza approfondita delle regole di nomenclatura e/o ci si affida ad un programma come AutoNom che secondo i suoi editori "genera automaticamente i nomi IUPAC direttamente dalle strutture [avendo] immesso una struttura con ISIS/Draw".[4] Al momento in cui scrivo il presente articolo AutoNom assegna il nome corretto all'85% delle strutture immesse nel programma, e tace per il rimanente 15%.[5] un risultato che ha già del prodigioso, ma che indica pure l'esistenza di un discreto gruppo di strutture intrattabili. Tuttavia la questione dei nomi delle sostanze rimane aperta per problemi che vanno oltre la generazione automatica delle designazioni IUPAC a partire dalla struttura; in effetti essa merita una analisi più ampia e un ulteriore cenno sarà dato nelle conclusioni, ora però dobbiamo cercare di comprendere meglio cosa costituisca l'*individualità* di una sostanza.

Una *carta di identità* permette (presumibilmente) di *riconoscere* una persona, per *conoscere* una persona si dovrebbe stilare una impossibile *carta di individualità*, dal contenuto incerto sia per la soggettività degli estensori della carta, sia per l'impenetrabilità conoscitiva di molti aspetti della persona stessa. La metafora che paragona l'*individuo chimico* alla persona umana non è deviante rispetto alle nostre più concrete necessità conoscitive, perché ci mette sull'avviso che ci possiamo aspettare non poche difficoltà quando cercheremo di definire meglio l'individualità delle sostanze. Una carta di identità umana contiene sempre cenni anagrafici e, in Italia, attraverso la 'professione' si riferisce anche allo *status* sociale della persona in questione. Quindi non limita la sua funzione al riconoscimento ma entra anche nel merito della conoscenza della persona, almeno per quanto riguarda la sua 'funzione' nella società. Vedremo tra poco che l'individualità delle sostanze coinvolge anche aspetti strettamente legati alle attività umane, e che non dipendono direttamente dalle proprietà intrinseche delle sostanze. Per di più il nodo ontologico sostanza/molecola si dimostrerà non facile da sciogliere.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fra i mondi possibili vi sono tutti i mondi descritti in letteratura, ad esempio la particolare Lombardia dei *Promessi Sposi*. Gli storici si chiedono quale sia il referente di parole come flogisto o etere.

<sup>2</sup> Intendo qui per 'ontologia' l'insieme di considerazioni filosofiche – quasi mai esplicite – che ci portano a concludere se qualcosa esiste o non esiste. Il termine 'ontologia' è attualmente utilizzato in informatica in un modo (per me) inaspettato e splendido, cfr: T. R. Gruber, "Toward Principles for the Design of Ontologies Used for Knowledge Sharing". Il contributo di Gruber fu presentato all'International Workshop on Formal Ontology, tenuto a Padova nel 1993; il testo dell'articolo è reperibile in formato PostScript all'URL [6]

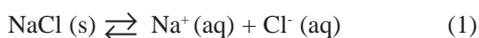
### 1.1 La solubilità, ossia dubbi da sciogliere

Una parte rilevante dell'insegnamento di base della chimica insiste sulla duplicità dei livelli ontologici descritti dal nostro linguaggio, quello delle sostanze, l'acqua che possiamo bere dal bicchiere, e quello delle molecole, che nei bicchieri si scambiano legami a idrogeno e mantengono l'acqua liquida a temperatura ambiente. I termini usuali con cui designiamo i due livelli appartengono a diverse due opposizioni:

macroscopico vs. microscopico  
↓  
molare vs. molecolare

Se queste distinzioni sono linguisticamente abbastanza nitide, non sempre si può ritrovare questa netta separazione nella procedure conoscitive dei chimici, proprio quando si ha a che fare con la complessità del comportamento del *sistema reale* costituito da un qualsiasi composto. Infatti, nella realtà agiscono *entrambi* i referenti ontologici del binomio sostanza/molecola. Per chiarire qualcuno dei dubbi che possono insorgere sulla separabilità dei suoi livelli ho cercato di approfondire il significato operativo della 'solubilità', una proprietà di ovvia, grande importanza.

Debbo confessare che in caso di incertezza sul livello ontologico in discussione mi sono sempre rivolto alla termodinamica, mosso da questa convinzione: se un problema è trattabile con il formalismo termodinamico, allora il problema coinvolge sicuramente grandezze molarie, e queste rinviano al livello macroscopico della chimica. Il problema della solubilità si può affrontare in termodinamica a partire dal caso 'semplice' della dissoluzione in acqua di una sostanza ionica, il sale da cucina ad esempio, per il quale in una soluzione satura esiste l'equilibrio:



$$K_{ps} = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] \quad (2)$$

La quantità di sostanza di NaCl, misurata in moli, che si scioglie in un litro di acqua esprime in modo opportuno la 'solubilità' del sale da cucina in questo solvente. Per giustificare l'andamento del processo indicato nella (1), e di tutte le reazioni all'equilibrio, possiamo ricorrere alla funzione di stato più illuminante per noi chimici, e cioè all'energia libera di Gibbs, che qui ci soccorre con due relazioni fra loro complementari, scritte per le condizioni standard. In generale, per qualsiasi processo all'equilibrio e a pressione costante vale:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

Lo stesso valore  $\Delta G^\circ$  ci dà il valore della costante del prodotto di solubilità:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ps} \quad (4)$$

Come sappiamo la (3) ci dice se il processo per cui valutiamo  $\Delta G^\circ$  è spontaneo (segno negativo), e scompone il valore di  $\Delta G^\circ$  in due parti, l'entalpica  $\Delta H^\circ$ , corrispondente nel nostro caso al calore molare di dissoluzione della sostanza, e l'entropica  $\Delta S^\circ$ , legata alla variazione di numero di stati possibili per il sistema. La (4) collega la variazione di energia libera con la costante di equilibrio, in questo caso con la  $K_{ps}$ ,

la costante del prodotto di solubilità. Per quanto riguarda la [3] una analisi ravvicinata dei valori di  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , e  $T\Delta S^\circ$ , per gli alogenuri di sodio (NaX) e gli alogenuri di argento (AgX) dimostra che per i composti del tipo NaX il processo di dissoluzione è controllato dal fattore entropico, mentre per i composti del tipo AgX lo stesso processo è controllato dal fattore entalpico. Questa differenza sostanziale fra due serie composti all'interno della stessa classe (gli alogenuri ionici) può essere spiegata in modo dettagliato ricorrendo alla legge di Hess e al ciclo di Born-Haber, considerando le entalpie di idratazione degli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ag}^+$ , ecc.[7] Da questa ulteriore indagine emerge anche che all'interno di ciascuna delle due serie di sali il contributo entropico  $\Delta S^\circ$  dei fluoruri è negativo, mentre quello di tutti gli altri alogenuri è positivo; dobbiamo quindi far entrare in gioco nella nostra spiegazione i legami a idrogeno fra lo ione  $\text{F}^-$  e le molecole d'acqua. La conclusione che W.E. Dasent ha tratto da questa analisi è che "Questi risultati illustrano le difficoltà che si incontrano nel cercare spiegazioni della solubilità nei termini di un pugno di regole semplici; in generale ciascun caso deve essere soggetto individualmente (*individually*) ad un'analisi del tipo precedente, prima che si possa fare un progresso netto verso la comprensione dei fattori che determinano la solubilità".<sup>3</sup> Per gli scopi della nostra ricerca facciamo subito tesoro di quel *individually* impiegato da Dasent, e allo stesso tempo constatiamo che l'analisi termodinamica, molare, della solubilità, anche in questi casi relativamente semplici, ha differenziato il comportamento delle sostanze così nettamente da portarci inevitabilmente a considerazioni sul livello molecolare dei legami a idrogeno.

Possiamo ora sondare la validità della (4) ricorrendo ai dati sperimentali. A stampa[8] e in Rete ] è descritta nei particolari un'esperienza didattica condotta con  $\text{KNO}_3$ . Durante l'esperienza la solubilità del sale è determinata sperimentalmente a diverse temperature, e i dati raccolti sono utilizzati per calcolare la costante di equilibrio. Dai dati per la costante vengono ricavati i valori di  $\Delta H$  e di  $\Delta G$  per la reazione di dissoluzione, e tramite questi valori si ottiene  $\Delta S$ . Il 'peso' dei diversi termini e il segno di  $\Delta S$  sono messi in discussione. L'esercitazione prosegue con un confronto fra il  $\Delta H$  sperimentale e il  $\Delta H^\circ$  che si ottiene dalla tabella delle variazioni entalpiche di formazione  $\Delta H_f^\circ$ ; un confronto analogo viene fatto fra il  $\Delta G$  sperimentale e il  $\Delta G_f^\circ$  calcolato. Le discrepanze fra i valori teorici e quelli sperimentali sono modeste; esse possono essere fatte risalire alla eccessiva semplificazione delle pratiche sperimentali, e in modo più 'fine' al fatto che nei calcoli si impiegano le concentrazioni degli ioni e non le attività.

L'ottimismo che nasce da questa esperienza deve però essere temperato dai giudizi dati al più alto livello della comunità dei chimici. La IUPAC ha intrapreso un Progetto sui Dati di Solubilità (SDP), e nell'introduzione della serie di volumi sulla solubilità dei solidi nei liquidi, a proposito della "Termodinamica della solubilità", si legge: "L'analisi termodinamica dei fenomeni di solubilità fornisce una base razionale per la costruzione di funzioni che rappresentino i dati di solubilità, così è di aiuto nella valutazione, e talvolta permette che siano estratte delle quantità termodinamiche. Entrambi questi scopi sono difficili da raggiungere per la mancanza dei coefficienti di attività, sperimentali o teori-

72  
3 W.E. Dasent, *Inorganic Energetics*, London: Penguin Books, 1970, p. 139; cit. da J.R.G. Beavon, "The solubility of ionic compounds", alla [7].

ci”.[10] Siamo adesso nelle condizioni di sciogliere i nostri dubbi sulla solubilità in un modo che sarebbe insoddisfacente per chi volesse sistemare i nostri concetti in ‘scaffali ontologici’ ben definiti, ma che nell’ambito di una ricerca sulla complessità in chimica è invece molto interessante. La (4) è di applicazione incerta ai problemi della solubilità perché in termodinamica tutte le costanti di equilibrio devono essere espresse in termini di attività, e noi poco o nulla sappiamo dei coefficienti di attività che permettono di passare dal *misurabile* (le concentrazioni) al *reale* (le attività). Su un piano generale possiamo dire che un coefficiente di attività è un parametro adimensionale che riassume in sé l’intera non-idealità del *sistema*. Dipendendo dal sistema in esame simili coefficienti non possono essere dati una volta per tutte, ma c’è di più: essi risentono della situazione effettiva in cui si trovano le particelle (molecole, ioni) che costituiscono le sostanze presenti nel sistema. Quindi una *grandezza molare* come  $\Delta G^\circ$ , apparentemente valida per ogni sistema, viene ricondotta alla *realtà molecolare* dei singoli sistemi quando la si impiega in funzione delle attività, e quindi in relazioni come la (4), indispensabili per la definizione stessa di solubilità. La solubilità di una sostanza può essere misurata con quantità minime che però non scendono al di sotto dei 30 mg, una quantità che comunque si può vedere a occhio nudo. La solubilità è perciò a livello operativo una proprietà macroscopica; la solubilità è espressa come grandezza molare (moli per litro), e tuttavia la termodinamica chimica ci insegna che il nodo sostanza/molecola non può essere sciolto completamente.

### 1.2 I descrittori

Il rilievo che ho dato alla solubilità è ampiamente giustificato dal fatto che questa proprietà è un *descrittore delle sostanze* fra i più importanti. Uno dei massimi esperti mondiali di descrittori è Roberto Todeschini, che dei *descrittori molecolari* ha dato questa definizione: “Un descrittore molecolare è un numero estratto mediante un algoritmo ben definito da una rappresentazione molecolare di un sistema complesso, cioè della molecola”, e vi ha aggiunto un commento rivelatore: “Ci sono buone ragioni per credere che spesso le nostre difficoltà ad attribuire un significato a questo numero stanno nella mancanza di teorie chimiche più profonde e di linguaggi di più alto livello, e non da approcci esoterici alla definizione dei descrittori”.[11] L’importanza attuale dei descrittori nasce da un campo di indagini che risale molto indietro nel tempo, agli anni intorno al 1870, e quindi poco dopo la definizione formale del concetto di struttura (1861). Fin da allora lo studio delle più diverse attività di un composto chimico si è fondato sull’assunzione che esista una relazione funzionale tra la struttura delle molecole e la reattività, l’attività biologica o le proprietà chimico-fisiche della sostanza costituita da quelle particolari molecole. L’avvio degli studi sulle QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationships*) e sulle QSPR (*Quantitative Structure-Property Relationships*), che utilizzano un ricco corredo di tecniche statistiche, ha imposto una esplicitazione rigorosa, algoritmica, dei fattori che influenzano il comportamento della sostanza, ed è diventato di importanza cruciale il poter rappresentare con ‘descrittori molecolari’ l’informazione chimica contenuta nelle formule di struttura, nella topologia molecolare e nelle conformazioni tridimensionali delle molecole. Diventerà subito chiaro che l’ambito di riferimento dei descrittori è molto più ampio della struttura molecolare, anzi, è sterminato.

Maggio - Giugno 2004

Il descrittore molecolare più classico è la formula bruta del composto, che descrive una proprietà molecolare intrinseca, seguito immediatamente (nel tempo storico) dal peso molecolare. Lo sviluppo imponente delle ricerche sulle QSAR e sulle QSPR, e l’attenzione pubblica e politica alle proprietà delle sostanze, ha indotto il Chemical Abstracts Service (CAS) a costituire una grande banca dati (inclusa nel vecchio *Registry*) mirata ad un uso estensivo/intensivo dei descrittori. Nell’annuncio dato nell’ottobre 2002 la banca risultava dedicata equamente a “chimici e professionisti dell’informazione”. I dati sperimentali messi a disposizione erano di cinque tipi: punti di fusione e di ebollizione, indice di rifrazione, potere ottico rotatorio, densità. Affinché i ricercatori non si facessero troppe illusioni il CAS precisava che erano sì a disposizione più di un milione di dati sperimentali, e che tuttavia questi dati erano distribuiti su circa 830.000 composti. Erano poi elencate quattordici proprietà ‘calcolate’ tra le quali il peso molecolare e gli atomi accettori e donatori di legami a idrogeno, che certo richiedono pochi calcoli, ma anche il punto di ebollizione e la solubilità molare. Quest’ultima grandezza era definita secondo il consueto, come moli di un composto sciolte in acqua pura a 25° C, anche se quanto abbiamo visto nella sezione precedente getta qualche dubbio sull’affidabilità di una solubilità calcolata.[12] Nel complesso il CAS ha trasformato il *Registry* da un semplice indice cartaceo in una potente banca dati che permette di utilizzare diversi descrittori per selezionare eventuali sostanze di interesse fra circa dodici milioni di composti. Nel *Registry* sono entrati nuovi descrittori, alcuni dei quali sono ancora riferiti alla *molecola* in quanto tale, come il numero di atomi accettori di legami a idrogeno e il numero di legami intorno ai quali si ha libera rotazione. Altri si riferiscono alla *sostanza*, come l’utilizzatissimo indice di lipofilità, log P, dove P è il rapporto fra le solubilità del composto in ottanolo e in acqua; si noti qui che anche questa proprietà è fra quelle calcolate dal CAS. Vedremo più oltre, discutendo la regola di Lipinski, che il descrittore log P è massicciamente utilizzato nell’industria farmaceutica per la selezione preliminare di sostanze che potrebbero diventare principi attivi in terapia.

### 1.3 Sostanze messe in riga

I descrittori non sono soltanto di interesse per la ricerca scientifica e tecnologica, essi hanno una forte rilevanza sociale ed economica come si può vedere nel caso delle priorità nella lotta contro l’inquinamento delle acque nella Comunità Europea. Nel luglio del 2000 il Parlamento Europeo adottò una direttiva allo scopo di stabilire uno schema di riferimento per l’azione comunitaria nel campo del controllo delle acque (il documento è noto come *EU Water Framework Directive*). In vista dell’adozione della direttiva la Commissione e l’Ufficio Federale per l’Ambiente (UBA, *Umweltbundesamt*) avevano messo a punto una lista prioritaria di sostanze inquinanti, lista fatta propria dal Parlamento Europeo e inserita nella *Water Framework Directive*. La lista era stata compilata sulla base di altre quattro liste, di cui tre stabilite a livello sperimentale a partire dal monitoraggio dell’ambiente acquatico, dei sedimenti, dei metalli; la quarta lista risultava da una trattazione modellistica di sostanze organiche in ambienti acquatici. L’esito politico-economico della lista allegata alla direttiva era (ed è) importante perché i Paesi membri della Comunità Europea sono tenuti a costituire una rete di monitoraggio per le sostanze elencate nella lista, e diventa quindi essen-

ziale che le sostanze nella lista siano quelle ‘giuste’. Nel 2002 un gruppo di scienziati danesi guidato da Dorte Lerche pubblicò un ampio studio il cui scopo era essenzialmente quello di proporre un diverso e sofisticato metodo per giungere alla lista di sostanze prioritarie a partire dai medesimi dati sulle singole sostanze utilizzate dall’UBA.[13] Nell’articolo si leggono due conclusioni interessanti. La prima riguarda le tecniche statistiche perché quelle dell’UBA e quelle dei ricercatori danesi portano a risultati molto diversi, in particolare per quanto riguarda la graduatoria delle sostanze: fra le prime 20 sono ben otto le sostanze diverse, fra cui il naftalene che compare nella pattuglia di testa nella nuova lista, mentre è in posizione arretrata nella lista ufficiale europea. La seconda conclusione non riguarda più soltanto la statistica ma coinvolge la scelta dei descrittori. Gli stessi dati pubblicati dalla Comunità avevano permesso a Dorte di elaborare un nuovo descrittore delle sostanze, definito come “frequenza di rilevamento” (quanto spesso la sostanza è stata rilevata), un descrittore che si era poi dimostrato molto utile nel discriminare ulteriormente i punteggi dei diversi composti, e il cui contributo informativo era vicino a quello fondamentale del descrittore  $C$  (la concentrazione rilevata statisticamente della sostanza) impiegato dall’UBA.

Le vicende della lista inclusa nella *Water Framework Directive* evidenziano almeno tre aspetti dei descrittori: (a) la loro scelta è largamente soggettiva, anche quando i ‘soggetti’ sono collettivi; (b) è cruciale la scelta degli strumenti matematici che permettono di costruire le liste numeriche che unificano per ogni sostanza i valori di descrittori diversi; (c) descrittori come  $C$  o la “frequenza di rilevamento” non si riferiscono a proprietà chimiche, fisiche o fisiologiche delle sostanze ma ad aspetti della loro distribuzione nello spazio, il valore  $C$ , e nel tempo, la “frequenza di rilevamento”. I primi due punti non ci possono stupire, mentre il terzo merita una riflessione specifica. Uno dei descrittori usati dall’UBA è indicato con la sigla  $EFS_h$  (*human effect score*) ed è stabilito valutando le proprietà dette CMR (cancerogenicità, mutagenicità, effetto sulla riproduzione) e gli effetti cronici dovuti ad assunzione orale;  $EFS_h$  è quindi un descrittore riferito ad effetti patologici e genetici della sostanza sugli esseri umani. In definitiva è il descrittore di una proprietà relazionale sostanza  $\rightarrow$  uomo: l’attività della sostanza nel corpo di un essere umano. Come si è appena detto il descrittore  $C$  non si riferisce ad una proprietà o attività della sostanza, ma alla sua presenza distribuita sul territorio, una traccia nociva dell’attività dell’uomo; ora la proprietà relazionale a cui si riferisce il descrittore  $C$  è uomo  $\rightarrow$  sostanza, l’inversa della precedente, relativa al descrittore  $EFS_h$ .

## 2. I fondamenti ontologici ed epistemologici

### 2.1 La complessità molecolare

Nel luglio del 1980 Steven Bertz inviava dai Laboratori Bell al *Journal of the Chemical Society* una nota breve, ma dal titolo fragoroso: “Il primo indice generale della complessità molecolare”. Anche la prima frase dell’articolo era sonante: “I chimici di sintesi hanno definito finora una «molecola complessa» nello stesso modo con cui molte persone definiscono l’arte: la conoscono quando la vedono”. Bertz intendeva proporre “un indice unificato che tenesse in conto dimensioni, simmetria, ramificazioni, anelli, legami multipli, ed eteroatomi, le caratteristiche di una molecola complessa”. Utilizzando la teoria dei grafi e la teoria dell’informa-

zione giungeva ad un indice  $C_T$ , che rendeva “possibile calcolare un numero per ogni molecola che misurasse la sua complessità”. Non solo: i chimici di sintesi avrebbero potuto progettare le loro operazioni di laboratorio, prevedendo passo dopo passo il cambiamento di complessità  $\Delta$ , dai reagenti ai prodotti, nel corso di una reazione chimica. Il calcolo di  $\Delta$  poteva “essere ripetuto per tutti i passi di una sequenza di sintesi, fornendo così un mezzo per misurare il progresso verso una complessa molecola obbiettivo”. [14] Bertz, come molti teorici, era ottimista, sia sull’uso in laboratorio del suo algoritmo, sia sul fatto che le sintesi vedano sempre ad ogni stadio un aumento della complessità molecolare. In ogni modo il suo contributo viene ancora citato come rilevante nella storia delle ricerche sulla complessità molecolare, [15] perché ha indicato una via di sviluppo teorico, resa dignitosa dall’uso di una buona matematica.

Che la via non fosse facile e breve è dimostrato da un recente contributo di Milan Randiæ e Dejan Plavšić, che nel titolo sembra riportare indietro il tempo di una ventina d’anni: “Sul concetto di complessità molecolare”. In effetti i due ricercatori iniziano l’articolo proprio riferendosi al lavoro di Bertz sull’indice  $C_T$ , ed esponendo nei dettagli il metodo seguito dallo scienziato americano; segue poi una rassegna dei diversi indici di complessità proposti successivamente, e finalmente giungono alla domanda: “Ciascuna di queste misure può essere di interesse speciale per una considerazione particolare, ma esse rappresentano la complessità? La complessità, proprio come altri concetti usati in chimica (ad es. l’aromaticità), non è stata definita rigorosamente, almeno per un caso generale”. Randiæ e Plavšić cercano di dare una loro risposta alla domanda attraverso la netta distinzione di “due concetti, il contenuto di informazione di un grafo e la complessità del grafo”, [16] in ogni caso ciò che a noi interessa è che la domanda stessa sia ancora posta nel 2001 esattamente allo stesso livello in cui Bertz l’aveva rivolta alla comunità dei chimici nel 1980. Non ci deve nemmeno sfuggire il raffronto fatto dai due Autori fra *complessità* e *aromaticità*, un concetto quest’ultimo che è *esclusivamente* ‘chimico’ e che mediante lo stesso raffronto colora il concetto di ‘complessità in chimica’ di evidenti sfumature pragmatiche (si veda oltre, alla sezione 2.3).

Un indubbio vantaggio conoscitivo delle ricerche matematiche sulla complessità molecolare è che esse hanno come oggetto la molecola in quanto tale, isolata, e solo potenzialmente reattiva. Gli indici di complessità sono descrittori molecolari per eccellenza, mentre si distaccano da gran parte degli altri descrittori perché non si riferiscono in alcun modo al *comportamento* del sistema sostanza/molecola.

Sui descrittori ho citato poco sopra il giudizio di Todeschini e Viviani, ma vale la pena di dare un’occhiata anche al programma DRAGON, proposto nel 1997, in cui il gruppo di chemiometria di Milano ha riversato una *summa* impressionante di conoscenze, chemiometriche, statistiche e informatiche. Attualmente la quarta versione del programma ha un corredo di 1.612 descrittori che possono essere impiegati per descrivere e correlare fra di loro fino a 10.000 strutture. Il numero massimo di atomi per molecola è 300, e i descrittori sono distribuiti in venti classi diverse, riferite ai descrittori costituzionali, topologici, geometrici e via di questo passo fino alle “proprietà” dove ritroviamo il coefficiente di partizione  $\log P$  e la rifrazione molare. La moltitudine di descrittori proposti e variamente utilizzati cresce, e diventa ancora più impressionante, quando nelle 667 pagine del *Handbook* di Todeschini e Viviani troviamo che i descrittori

molecolari censiti sono quasi 2.000.[17] Dal punto di vista 'quantitativo' (ma quanti sono!) i descrittori molecolari confermano pienamente la complessità del 'sistema molecola', tuttavia dal punto di vista 'qualitativo' (ma come si calcolano i descrittori?) ci accorgiamo che la nostra situazione conoscitiva non è priva di incertezze, in quanto molti descrittori sono calcolati mediante un conteggio preliminare dei 'frammenti' in cui può essere ripartita la molecola, l'attribuzione di un valore numerico per ciascun frammento, ed infine una elaborazione algoritmica dei valori così ottenuti. La ricerca sui metodi di 'frammentazione' algoritmica è assai attiva; con la sua stessa esistenza sembra contraddire la doppia assunzione che la molecola sia un sistema complesso, e che un sistema complesso sia tale se certe sue proprietà *non* risultano dalla somma delle proprietà delle sue parti. Per quanto riguarda il semplice conteggio del peso molecolare una molecola non è certamente un sistema complesso, ma anche quando log P viene calcolato sulla base dei 'frammenti' della molecola il sistema sostanza/molecola *non* può essere considerato complesso. Potremmo forse precisare questo punto affermando che, ogni qualvolta un descrittore si basa su una tecnica di frammentazione, esso tratta la molecola *come* se fosse un sistema semplice.

## 2.2 Due per mille, la regola di Lipinski

Anche se si è già detto molto sui descrittori, qualche parola va spesa su un loro uso abile che va sotto il nome di 'regola del 5' o 'regola di Lipinski'. La regola di Lipinski è stata derivata empiricamente dalla vasta quantità di dati che l'industria farmaceutica ha ammassato per decenni sulle proprietà dei composti di sintesi; in definitiva la regola cerca di massimizzare la probabilità che una sostanza ha di 'sopravvivere' al processo di ricerca e sviluppo nei laboratori e negli stabulari, per diventare un medicinale per via orale – dopo tempi lunghi e spese ingentissime. Lo stesso Lipinski ha battezzato la sua scoperta 'regola del 5', e l'ha presentata con queste parole: «la regola del 5» predice che è più probabile che assorbimento e permeazione siano scarsi quando vi sono più di 5 donatori di legami a idrogeno e più di 10 accettori di legami a idrogeno, il peso molecolare è maggiore di 500, e il log P calcolato è maggiore di 5».[18] La regola di Lipinski è di grande interesse perché intende rispondere in modo semplice ad una domanda di biochimica fisiologica piuttosto complessa. Tutto il percorso della sostanza all'interno del corpo è descritto con solo due termini, assorbimento e permeazione; il percorso sarà più facile con una molecola di piccole dimensioni, e se ci sarà un certo equilibrio tra avere la capacità di dare legami a idrogeno (solubilità in acqua) e avere troppi di questi legami (un eccesso potrebbe rendere difficile il passaggio attraverso le membrane cellulari). Quanto a log P, potremmo dire che ripartisce l'ambiente interno in due ambienti distinti, il debolmente polare dell'ottanolo e il polare dell'acqua. I quattro parametri scelti da Christopher Lipinski descrivono compiutamente l'ambiente interno con un modello di semplicità affascinante. In fin dei conti utilizza quattro descrittori sui 2.000 proposti. Il fascino del modello è anche accresciuto dal fatto che, malgrado la regola sia stata sottoposta a diverse critiche,<sup>4</sup> essa è impiegata *pesantemente* per lo scopo che si è prefissa. Mi riferisco in particolare ad un lavoro che un gruppo di

<sup>4</sup> Segnalo qui una interessantissima presentazione che illustra molto bene tutta la tematica dei descrittori in funzione della selezione dei candidati-farmaci; la presentazione contiene anche critiche alla regola di Lipinski: H. Senderowitz, "Which Molecule(s) Should we Test Next?" [19]

ricercatori francesi ha presentato nel 2002 ad un Simposio europeo sulle QSAR. Il contributo (un poster!) considerava l'analisi strutturale di quasi due milioni di strutture, ottenute da 15 banche dati diverse.[20] L'analisi era stata condotta avendo di mira la formulazione di un metodo statistico di comparazione e 'sfrondamento' delle banche dati per poterle utilizzare a scopo di ricerca farmaceutica, e uno dei descrittori presi in considerazione per i 1.992.460 composti era appunto la regola di Lipinski, applicata sia in modo lasso (tre disequazioni su quattro), sia in modo stretto (tutte e quattro le disequazioni). Con il primo criterio passavano l'esame il 95% dei composti, con il secondo la percentuale scendeva al 77%; in definitiva, con una certa soddisfazione gli Autori potevano scrivere che la loro analisi era d'aiuto per "stabilire una strategia cheminformatica che usasse fonti chimiche multiple nelle prime fasi di scoperta dei medicinali", e che nel caso presentato si era passati "da 1.992.430 strutture a 933.512, senza duplicati", con una diminuzione del 50% delle strutture da prendere in considerazione.

### 2.3 Il punto di vista della sintesi organica

Nel passaggio dagli indici di complessità numerici e dai successivi descrittori alla 'regola del 5' abbiamo seguito una precisa direzione epistemologica. Gli algoritmi di Bertz e dei suoi numerosissimi continuatori forniscono per ogni e qualsiasi molecola un singolo valore numerico, che corrisponde ad un punto su una 'coordinata della complessità'; questi algoritmi aspirano alla massima generalità. La regola di Lipinski ha ambizioni più modeste, dando risposte binarie (si/no) rispetto a quattro disequazioni; delimita quindi uno 'spazio chimico' che, come abbiamo visto può essere assai vasto. Schematicamente potremmo dire che siamo andati dal quantitativo al semi-qualitativo. Un approccio ancora diverso, che mette in grande evidenza la complessità molecolare, appartiene al chimico organico di sintesi, proprio quel chimico organico che Bertz pensava incapace di esprimere cosa fosse "una molecola complessa". In un buon corso universitario sulla sintesi organica si insegna come pianificare un procedimento di sintesi, con un lungo, lento stadio preliminare di contemplazione della sostanza/molecola per prendere in esame i seguenti punti:

- (A) Dimensioni della molecola, solubilità della sostanza.
- (B) Diversità fra gli elementi presenti.
- (C) Diversità dei gruppi funzionali.
- (D) Tensioni.
- (E) Centri sterici.
- (F) Facilità di epimerizzazione.<sup>5</sup>
- (G) Reattività chimica.
- (H) Instabilità strutturale.
- (I) Topologia, connettività dei cicli.
- (L) Pratiche correlate di sintesi (letteratura precedente).

L'elenco è tratto dalle lezioni di Arthur Cammers,[21] che insiste sulla necessità di questo studio dettagliato prima di avviare il ragionamento retro-sintetico,<sup>6</sup> e che così presenta

<sup>5</sup> Per epimerizzazione si intende il cambiamento di configurazione di uno degli atomi di carbonio asimmetrici in un composto che contiene due o più atomi di carbonio asimmetrici; cfr. I.L. Finar, *Organic Chemistry. The Fundamental Principles*, London: Longmans, 1961, p. 425.

<sup>6</sup> Sulla nascita del pensiero retrosintetico rinvio a: L. Cerruti, *Bella e potente. La chimica del Novecento fra scienza e società*, Roma: Editori Riuniti, 2003, pp. 403-411. Nello stesso volume si parla dell'"Arte della sintesi in chimica organica" alle pp. 294-302.

il suo ‘decalogo’: “Dal momento che stiamo provando a semplificare la struttura [con la retro-sintesi] abbiamo bisogno di sapere cosa rende la struttura complessa”. Per la nostra ricerca sulla complessità in chimica questa affermazione di Cammers è notevolissima, perché il punto (L) del suo elenco richiama la *letteratura di sintesi* precedente fra ciò che *rende complessa* una struttura. Il docente americano conferma nel decimo punto dell’elenco il *carattere pragmatico della complessità molecolare*, che mai si presenta al chimico di sintesi come un problema astratto da decifrare *in silico*, con un calcolatore, ma come un problema concreto da risolvere *in vitro*, al bancone del laboratorio. Il carattere pragmatico (cosa e come fare) coinvolge le *conoscenze* accumulate nella *letteratura* dalla *comunità* dei chimici su tutte le *pratiche* pertinenti al problema in esame, e quindi nella complessità molecolare ritroviamo i tratti più importanti della *complessità della chimica* che abbiamo analizzato nella prima fase della nostra ricerca.[22] Il giudizio di Cammers è di grande importanza perché viene pronunciato in un contesto didattico, strettamente professionalizzante, e non deriva come nel nostro caso da riflessioni storiche ed epistemologiche; esso assume quindi il carattere di una preziosa convalida proveniente dal nocciolo duro della disciplina, la chimica di sintesi.

#### 2.4 I fondamenti epistemologici

Tutti i punti dell’elenco di Cammers riguardano la reattività delle sostanze/molecole, compreso il punto (I) dove la complessità topologica delle molecole è illustrata con la Figura 1, ed è commentata in questi termini: “Complessità topologica significa che i due gruppi ossidrilici avranno una reattività diversissima. [...] Non credo che potrete mai fare la molecola A”.

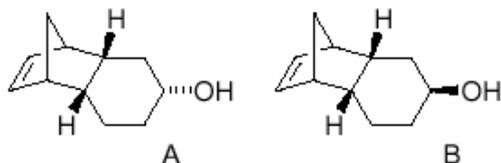
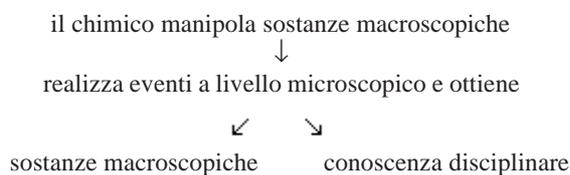


Figura 1

Anche il primo punto dell’elenco è spiegato ricorrendo alla reattività: “Il 99% di tutte le trasformazioni molecolari è fatto in soluzione – dovete dissolvere il materiale (*material*). Le molecole (*molecules*) grandi tendono ad essere insolubili”.[21] In questa frase compaiono come intercambiabili termini del mondo microscopico e di quello macroscopico, un atteggiamento tipico del ‘ragionamento chimico’ che pone in stretta contiguità operativa due mondi abissalmente lontani a livello ontologico. L’intimità dei chimici con le ontologie molarie e molecolari ha un’origine precisa, essa nasce dalla *relazione epistemica e pragmatica* fondamentale della chimica:[22]



76

Certo, nella chimica contemporanea vi sono importanti procedure sperimentali al cui termine non si ottengono sostanze, ad esempio nelle ricerche con spettrometria di massa, e tuttavia gran parte della chimica di sintesi deve rimanere ancorata alla produzione di sostanze in quantità macroscopiche.<sup>7</sup> Se la relazione citata fosse introdotta in modo opportuno nell’insegnamento secondario il suo impatto educativo potrebbe essere rilevante, perché essa descrivere una procedura che è nello stesso tempo un *fare*, un *conoscere* e un *produrre*. I primi due aspetti, il fare e il conoscere, sono comuni anche alle altre pratiche scientifiche, ma il *produrre sostanze* rende la chimica unica fra le tante discipline sperimentali.

Un secondo fondamento epistemologico proprio della chimica è dato dalla reattività come proprietà relazionale e combinatoria. Molti degli studi sulla complessità molecolare rimarrebbero pezzi di bravura informatica se non sfociassero in decisioni operative, e le sostanze selezionate da questi studi non fossero messe alla prova del comportamento complesso della realtà molare – anche per la reattività ‘minore’ della solubilità. Dato che la reattività dipende dalle condizioni termodinamiche del sistema, e dai reagenti con cui interagisce la sostanza in esame, si apre un orizzonte illimitato di ricerca. Un terzo fondamento epistemologico è reso evidente dalla relazione che stiamo discutendo: il chimico può produrre il suo oggetto di ricerca, nuove sostanze, inedite o inattese. Il carattere costruttivo della chimica è ben noto, e si può esibire in ogni discussione epistemologica come un tratto distintivo della disciplina, ma non sempre si giunge a trarne una conseguenza ineliminabile e di grande portata, ossia il carattere aperto, incompleto, debole,<sup>8</sup> della conoscenza chimica.

#### 3. Conclusioni: apertura, creatività, incompletezza

Nel 2001, per cinque giorni, i chimici americani della Division of Chemical Information si sono riuniti in un simposio dal titolo: “Identificatori chimici: nomi e strutture”. Relazioni e comunicazioni sono state ben 94, segno che c’era molto da dire a proposito di questi *identificatori chimici*.<sup>[24]</sup> A noi interessa questa enorme mole di lavoro non per i dettagli ma, appunto, per la sua sovrabbondanza, che dal nostro punto di vista risulta dalla confluenza quasi-caotica delle tre diverse ‘complessità chimiche’ che abbiamo identificato finora. La prima complessità è quella esplorata nell’articolo precedente, della chimica come disciplina nella sua interezza. La quantità di informazione chimica prodotta nel mondo ha raggiunto livelli impensabili per i profani: ogni giorno sono pubblicati 3.000 documenti che riguardano la disciplina in tutti i suoi risvolti, ed è compito di “professionisti dell’informazione chimica far sì che l’informazione contenuta in quei documenti vada ai chimici che lavorano in laboratorio, ai responsabili dei progetti, ai legali degli uffici brevetti, ai *managers*”.[25] Di fronte alla marea di nuove parole, dell’ordine di dieci milioni al giorno, per rendere plausibile un uso sensato della letteratura tecnico-scientifica il rapporto

<sup>7</sup> Tratterò i problemi epistemologici della chimica combinatoriale in un prossimo contributo.

<sup>8</sup> L’aggettivo ‘debole’ intende richiamare un modo *non-puro* di ragionare, provare, argomentare, a seguito di una logica operativa “iscritta nella situazione, fatta di procedure di controllo che sono date di volta in volta, nello stesso modo *non-puro* in cui sono date le condizioni storico-culturali dell’esperienza”[23]

nome-sostanza deve legare la parola alla sostanza e viceversa, in modo tale che la designazione rigida permetta l'uso del nome nei contesti più diversi (didattica, ricerca, brevettazione, sicurezza, ecc.), e che la designazione possa essere depositata nella memoria storica della comunità come 'fatto acquisito'. Avendo a che fare con decine di milioni di sostanze ben caratterizzate è da tempo evidente che questa 'memoria' non può essere affidata solo alla carta, ma devono intervenire gli elaboratori elettronici e le banche dati. L'uso di opportuni programmi permette di realizzare un percorso inverso a quello su descritto, essi infatti ricostruiscono la struttura molecolare a partire dal nome IUPAC: nel gergo dell'informatica chimica i nomi delle sostanze devono essere *fully reversible chemical names*.<sup>8</sup> Il nome della sostanza cerca di rispondere ad esigenze sociali plurime, nell'insegnamento, nella ricerca, nella valorizzazione economica della conoscenza, nei controlli doganali e sanitari, nelle dispute legali.

Le altre due complessità che rendono difficile un battesimo non arbitrario delle sostanze sono quelle discusse nelle sezioni precedenti, complessità che si uniscono inscindibilmente nell'inesausta creatività della natura e dell'uomo. Gli oggetti molecolari sembrano poter assumere le 'forme' più disparate, e dimensioni inaspettate, ed è questo che rende così difficile dare un nome alle sostanze che si trovano in natura o a quelle ancora più complesse prodotte in laboratorio. La complessità strutturale delle molecole offre innumerevoli modi per rendersi evidente – i 2.000 descrittori – e fra questi modi la reattività è il più 'chimico' di tutti; una volta aperto lo spiraglio della reattività irrompono per ogni singola sostanza altri e altrettanto innumerevoli modi di interazione. Il carattere aperto dell'epistemologia chimica si inserisce bene nel quadro della complessità originaria della chimica, rendendo la disciplina particolarmente creativa e dinamica.

Un commento finale va fatto sull'incompletezza della conoscenza chimica. L'incompletezza è l'aspetto disciplinare della chimica che più nettamente si distacca dagli asserti epistemologici della fisica. Si potrebbe aprire una disputa sul fatto che i fisici abbiano sempre cercato la 'semplicità' e che solo da poco tempo abbiano scoperto la complessità, ciò che è indisputabile è che la fisica ambisce alla completezza. Questa ambizione è dimostrata in modo esemplare dalla permanente discussione sulla completezza della meccanica quantistica, laddove ci si chiede se sia possibile o meno una descrizione completa di un singolo sistema quantistico.<sup>9</sup> Noi siamo al riparo da simili ambizioni, avendo assunto nella stessa definizione di sistema complesso l'impossibilità di una descrizione completa con un unico formalismo,<sup>[22]</sup> ed anzi pensiamo che si abbia anche una sorta di crescente e costituzionale incompletezza della disciplina, dovuta alla sua stessa creatività. Strutture di Turing, macchine molecolari, chimiche artificiali, chimica combinatoriale, teoria di Gaia sono tutti temi in cui spicca la creatività del pensiero chimico, e di questi temi parleremo successivamente.

## Bibliografia

[1] N. Abbagnano, "Origine", in: *Dizionario di Filosofia*, Torino: UTET, 2001, *ad vocem*.

[2] G. Villani, *La Chiave del Mondo. Dalla filosofia alla*

<sup>8</sup> Ricordo qui che esistono due standard per dare un nome alle sostanze, quello IUPAC e quello del Chemical Abstract Service (CAS) [26]

<sup>9</sup> La disputa sulla completezza della meccanica quantistica è probabilmente la più famosa della scienza contemporanea. Iniziata nel 1935 con un articolo di A. Einstein, B. Podolsky e N. Rosen la disputa è tuttora aperta. [27]

*scienza: l'onnipotenza delle molecole*, Napoli: CUEN, 2001.

[3] P.V. Lamarque, *Concise Encyclopedia of Philosophy of Language*, Oxford: Pergamon, 1997, pp. 6-8.

[4] "AutoNom", URL: <http://www.akosgmbh.de/autonom.htm>

[5] "AutoNom", URL: [http://www.mimas.ac.uk/crossfire/ov\\_autonom.html](http://www.mimas.ac.uk/crossfire/ov_autonom.html)

[6] URL: [http://ksl-web.stanford.edu/KSL\\_Abstracts/KSL-93-04.html](http://ksl-web.stanford.edu/KSL_Abstracts/KSL-93-04.html).

[7] J.R.G. Beavon, "The solubility of ionic compounds", URL: <http://www.rod.beavon.clara.net/solubility.htm>.

[8] R. G. Silberman, "Solubility and Thermodynamics: An Introductory Experiment", *J. Chem. Educ.*, **73**, pp. 426-427 (1996). Il fascicolo del *Journal of Chemical Education* in cui compare la nota di Silberman è molto interessante perché presenta una sezione monografica sul tema: "Una controversia sulla funzione di Gibbs".

[9] S. Marsden, "The Thermodynamics of Solubility Equilibrium", URL: <http://www.chemtopics.com/unit10/ksp.pdf>.

[10] IUPAC Subcommittee on Solubility and Equilibrium Data, "Introduction to the Solubility Data Series. Solubility of Solids in Liquids", <http://www.unileoben.ac.at/~eschedor/sl-intro.html>.

[11] R. Todeschini, V. Consonni, *Handbook of Molecular Descriptors. Methods and Principles in Medicinal Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2000; cit. da URL: <http://www.disat.unimib.it/chm/Dragon.htm>. Da questo sito è possibile scaricare una versione del programma DRAGON, messo a punto da R. Todeschini, V. Consonni, A. Mauri, M. Pavan. Su DRAGON si veda oltre.

[12] "Searching Properties in the CAS Registry File", URL: <http://www.cas.org/ONLINE/STN/STNOTES/stnote27.html>.

[13] D. Lerche, P.B.Sørensen, H. Sørensen Larsen, L. Carlsen, O. J. Nielsen, "Comparison of the combined monitoring-based and modelling-based priority setting scheme with partial order theory and random linear extensions for ranking of chemical substances", *Chemosphere*, **49**, pp. 637-649 (2002).

[14] S.H. Bertz, "The First General Index of Molecular Complexity", *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, pp. 3599-3601 (1980).

[15] S. Rosenfeld, N. Bhushan, "Chemical Synthesis. Complexity, Similarity, Natural Kinds, and the Evolution of a «Logic»", in: N. Bhushan, S. Rosenfeld (eds.), *Of Mind and Molecules. New Philosophical Perspectives on Chemistry*, Oxford: Oxford UP, 2000, pp. 187-207.

[16] M. Randić, D. Plavšić, "On the Concept of Molecular Complexity", *Croatica Chemica Acta*, **75**, pp. 107-116 (2002). L'articolo ebbe un percorso editoriale tormentato essendo stato inviato alla rivista nell'ottobre 1998 e accettato per la pubblicazione solo nel dicembre 2001.

[17] R. Todeschini, V. Consonni, *Handbook of Molecular Descriptors. Methods and Principles in Medicinal Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

[18] C.A. Lipinski, F. Lombardo, B.W. Dominy, P.J. Feeney, "Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **23**, pp. 3-25 (1996).

[19] <http://bioinfo.tau.ac.il/~hanochs/cerius2/2003-2004/winter/22.12.ppt>.

[20] N. Baurin, J. C. Mozziconacci, E. Arnoult, C. Marot, L. Morin-Allory, "Structural analysis of 15 chemical libraries

totaling 1,992,460 compounds”, 14<sup>th</sup> European Symposium on Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR 2002); URL: <http://www.univ-orleans.fr/SCIENCES/ICOA/communications/com2002/baurin1.pdf>.

[21] A. Cammers, “Thinking backwards”, URL: <http://www.chem.uky.edu/courses/che535/ACG/2004-S/02-2003-S-CHE535.pdf>.

[22] L. Cerruti, “La chimica e le ricerche sulla complessità. I. Sistemi complessi e unità autopoietiche”, *CnS - La Chimica nella scuola* **XXVI**, 2 2004.

[23] G. Vattino, “Dialettica, differenza, pensiero debole”, in: G. Vattino, P. A. Rovatti, *Il pensiero debole*, Milano Feltrinelli, 1983, pp. 12-28, alla p. 13, corsivo nel testo originale.

[24] “Chemical Identifiers: Names and Structures. Kurt Loening Memorial Symposium”, URL: [http://www.lib.uchicago.edu/cinf/222nm/abstracts\\_222.html](http://www.lib.uchicago.edu/cinf/222nm/abstracts_222.html).

[25] A. M. Clark, “Chemical information careers or life outside the lab”, URL: [http://www.lib.uchicago.edu/cinf/222nm/abstracts\\_222.html](http://www.lib.uchicago.edu/cinf/222nm/abstracts_222.html).

[26] A. J. Williams, A. Yerin, “Completing the cycle of relating systematic names and chemical structures”, URL: <http://www.acdlabs.com/download/publ/systname.pdf>.

[27] M. Kupczynski, “On the completeness of quantum mechanics”, URL: [http://arxiv.org/PS\\_cache/quant-ph/pdf/0208/0208061.pdf](http://arxiv.org/PS_cache/quant-ph/pdf/0208/0208061.pdf). Si tratta della versione estesa di un contributo presentato alla International Conference on Theoretical Physics, organizzata dall’UNESCO a Parigi, 22-27 luglio 2002.

## Una reazione che cambiò la chimica organica\*

T.M. BROWN,  
A.T. DRONSFIELD,  
P.J.T. MORRIS

### Riassunto

*Fra le reazioni chimiche che hanno avuto una grandissima influenza sulla chimica - come quelle di Cavendish, Priestley, Lavoisier e più tardi Grignard - ce n'è un'altra. Riposta in un fascicolo dell'annata 1926 del Journal of the Chemical Society si trova una reazione di Robert Robinson destinata a demolire una molto rispettabile teoria contemporanea delle reazioni organiche e a confermare le basi della odierna teoria dei meccanismi di reazione.*

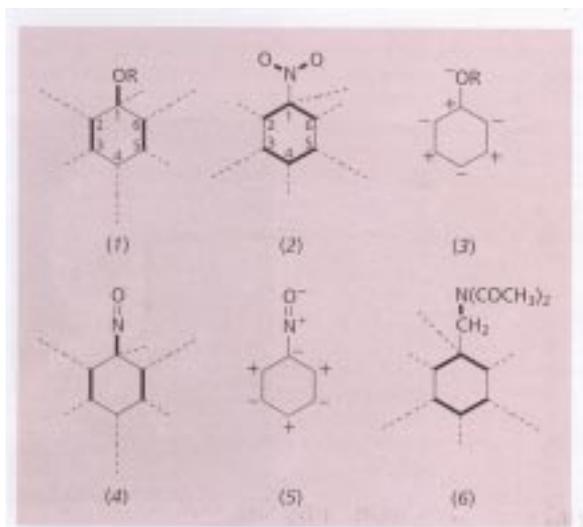
Nei primi 25 anni del secolo scorso esistevano due teorie in competizione per spiegare le reazioni di sostituzione nell’anello benzenico. Nessuna delle due chiamava in causa gli elettroni, e ciò è comprensibile dato che il modello del legame a coppia di elettroni secondo Gilbert Lewis (1916) era ancora una novità. Bernard Fluersheim, un chimico indipendente che lavorava nel suo laboratorio privato a Fleet, Hampshire, aveva proposto la teoria della “domanda di affinità”, basata sull’idea delle valenze parziali di Thiele. Applicandola a un fenolo o a un etere aromatico (schema 1), l’ossigeno, con la sua capacità di accrescere la propria valenza a più di due, esercita una “domanda di affinità” su C1 (indicata col legame in grassetto). Con il grosso della sua affinità impegnato in questo legame C-O, C1 avrà solo una piccola riserva di affinità (linea tratteggiata corta) e potrà legarsi a C2 solo su una base di bassa affinità (legame sottile). C2 potrà rivolgere un’alta domanda di affinità a C3. Lo stesso C2, avendo risposto soltanto a una bassa domanda di affinità da parte di C1, avrà una considerevole riserva di affinità (linea tratteggiata lunga).

Così C3, avendo ceduto la maggior parte della sua affinità alla domanda di C2, ne ha soltanto una piccola riserva. Questa è usata per legarsi con C4 su una base di bassa affinità. C3 domanda a C4 soltanto un poco di affinità, quindi ne

resta molta di riserva (linea tratteggiata lunga). Così in questo caso la sostituzione avverrà in *orto,para*.

L’applicazione della teoria di Fluersheim al nitrobenzene segue un ragionamento simile (schema 2). Fra le due specie azoto e ossigeno saranno gli atomi di ossigeno a fare domande di affinità all’azoto – l’ossigeno può aumentare la sua valenza, mentre l’azoto pentavalente (secondo il punto di vista del 1920) del gruppo -NO<sub>2</sub> non può. Quindi i due legami N-O sono di alta affinità. C1 è in grado di fare alte domande di affinità a C2 e C6, che di conseguenza rimangono con una piccola riserva. C3 fa domande di affinità a C4 e quindi avrà una considerevole riserva di affinità. Perciò la sostituzione avverrà in *meta* su C3 o C5.

In quegli anni esisteva una teoria alternativa fondata sull’idea che alle estremità di una molecola esistessero polarità opposte. Arthur Lapworth l’applicò per primo a molecole lineari nel 1898 e circa dieci anni dopo Harry S. Fry la usò in connessione con l’anello aromatico. Nel 1917 Robert Robinson estese questo concetto per giustificare la reattività *orto/para* dei fenoli e composti analoghi. Scegliendo un atomo (in questo caso l’ossigeno) come “atomo chiave” e attribuendogli una polarità negativa si ottiene la struttura (3). La sostituzione avverrebbe sempre in *orto/para*, come previsto dalla teoria dell’affinità.



78 \*Riprodotta con autorizzazione da *Education in Chemistry*, 40 (2003) 129 – 134; le foto di C. Ingold e R. Robinson riprodotte con l’autorizzazione della The Royal Society of Chemistry.  
Traduzione di Paolo Miron

### Entra in scena Christopher Ingold

Si cominciò allora a cercare una molecola per la quale le due teorie facessero prevedere due diversi tipi di sostituzione. Al principio degli anni venti Christopher Ingold, che lavorava all'Imperial College di Londra, pensò di aver trovato una tale specie: il nitrosobenzene.

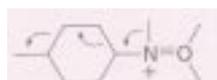


**Christopher Ingold** - inizialmente seguace della teoria di Flürscheim

Tuttavia c'era un problema: sia l'ossigeno che l'azoto possono "domandare affinità" e la scelta è cruciale per la previsione. Ingold decise che, in base alla teoria dell'affinità di Flürscheim, 'in caso di competizione le loro rispettive influenze si accorderanno con le rispettive tendenze a raggiungere una valenza superiore: l'azoto trivalente avrà l'influenza maggiore' (schema 4). Considerando il nitrosobenzene dal punto di vista delle polarità alternanti, Ingold decise che '...l'ossigeno deve predominare (come atomo chiave) sull'azoto in considerazione della sua maggiore negatività, cioè la sua serie più completa di elettroni non vincolati' (*unrestrained*) (schema 5).

Quindi il modello di Flürscheim-Ingold prevedeva la sostituzione in *orto/para* e quello di Lapworth-Robinson la sostituzione in *meta*. Sperimentalmente Ingold trovò che il bromo si legava al nitrosobenzene in posizione *meta*. Nel dicembre 1924 egli cantò vittoria e l'anno successivo pubblicò un articolo sul *Journal of the Chemical Society*.

Robinson tuttavia non era uomo da arrendersi senza combattere. Egli replicò immediatamente che la sostituzione in *para* determinata sperimentalmente sosteneva il proprio modello (di cui allora era stata sviluppata una versione elettronica) e non la particolare interpretazione di Ingold della teoria delle polarità. Il gruppo NO, egli diceva, 'è un gruppo che può aumentare la sua covalenza verso il carbonio del nucleo benzenico con l'aiuto degli elettroni liberi (coppie solitarie) nell'ottetto dell'azoto...'. Egli illustrò la sua idea usando delle frecce ricurve, per la prima volta nella chimica dei meccanismi di reazione (Fig. 1)



La formula è un 'condensato' della versione odierna:



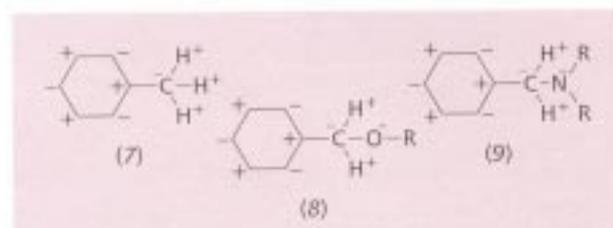
**Fig. 1.** Spiegazione dell'attacco in *para* secondo Robinson. I doppietti solitari su O e N sono rappresentati con segmenti. Il segno + significa 'diventa positivo' e il segmento in posizione *para* indica la posizione finale dell'elettrone

Tuttavia Flürscheim non volle riconoscere le ragioni di Robinson e insinuò che il Professore volesse salvarsi con dei trucchi. E Ingold tacque, deciso a identificare e confermare una reazione di sostituzione che Robinson non potesse rivendicare a sostegno della sua teoria.\*\*

Ingold concentrò la sua attenzione sull'idea di Robinson che la connettività del doppietto solitario dell'azoto rispetto all'anello benzenico adiacente fosse cruciale per la spiegazione dello schema di sostituzione. Ma quale sarebbe lo schema di sostituzione, si domandò Ingold, se l'atomo di azoto fosse non adiacente ma separato dall'anello da un atomo di carbonio? Ingold scelse di studiare la N,N-diacetilbenzilammina perché in questa molecola l'atomo di azoto non può essere protonato, eliminando così una importante ambiguità (nella nitratura la benzilammina si comporta come  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$  o come  $\text{PhCH}_2\text{NH}_3^+$  o come una miscela di entrambe le specie?). Secondo la teoria di Flürscheim/Ingold l'azoto è "fortemente insaturo" e rivolgerà una notevole domanda di affinità al gruppo  $\text{CH}_2$  adiacente. Così le riserve di affinità si troveranno su C3 e C5 e la sostituzione dovrebbe avvenire in queste posizioni (schema 6).

Poi Ingold considerò una molecola - il toluene - dal punto di vista di Robinson. Per spiegare l'attacco in *orto/para* osservato egli assegnò le polarità alternanti come in (7). Poi sostituì uno degli atomi di idrogeno del  $\text{CH}_3$  con un ossigeno. In questa specie la sostituzione dovrebbe avvenire nelle posizioni *orto* e *para* (schema 8) secondo la teoria di Robinson. Infine Ingold passò ai derivati amminici (schema 9) e considerò che l'azoto, '...essendo più debolmente negativo dell'ossigeno, [dovrebbe mostrare] una maggiore tendenza alla sostituzione *o/p* e una minore tendenza alla sostituzione *m*, (in confronto con) gli alcoli benzilici.' [2]

A questo punto bastava confrontare i risultati della nitratura della diacetilbenzilammina con quelli di un esperimento simile sull'alcol benzilico. Se il risultato avesse mostrato una preferenza per la sostituzione in *meta* la teoria di Flürscheim sarebbe stata giustificata. Se invece la sostituzione fosse avvenuta in *orto/para*, allora avrebbe vinto Robinson, e poiché questi stava collegando le sue polarità alternanti ai flussi di elettroni, probabilmente questa sarebbe stata la via da seguire.



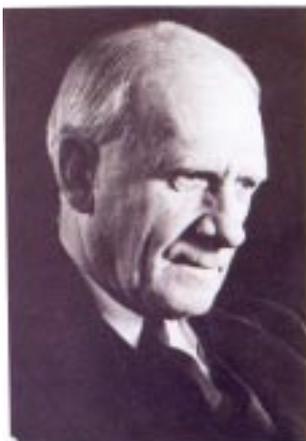
Ingold, o più probabilmente il suo studente Eric Holmes, fece l'esperimento e trovò che il risultato era in accordo con la teoria di Flürscheim della domanda di affinità. Venne issato il gran pavese e, usando il corsivo per mettere in risalto la sua tesi, Ingold scrisse: 'Questi risultati...offrono forti motivi per concludere che non solo la sostituzione in *meta* si verifica frequentemente nei derivati della

\*\*In realtà, per quanto riguarda la bromurazione del nitrosobenzene, cioè la reazione tanto critica per le due fazioni, l'ultima parola l'ha avuta la chimica: *Non si conoscono reazioni di sostituzione del nitrosobenzene. La bromurazione...che porta a p-bromonitrosobenzene, non richiede attivazione dell'anello mediante rilascio di elettroni da parte del gruppo nitroso perché può procedere attraverso la formazione di un intermedio idrossilamminico.*[1]

benzilammina,  $C_6H_5-CH_2-NAA'$ , ma che essa è prevalente in ogni caso in cui la sostituzione mediante un sale è preclusa'.

### Robinson dà battaglia

Robinson rimase perplesso. Non riusciva a trovare una pecca nel ragionamento di Ingold, ma aveva decisamente fiducia nella teoria che egli aveva sviluppato nel decennio precedente (e che più tardi avrebbe definito come '...il suo più importante contributo alla conoscenza').



Robert Robinson ebbe fiducia nella sua teoria

Entro un anno lui e il suo studente Harry Ing avevano ripetuto gli esperimenti di Ingold/Holmes. Nel suo articolo Robinson cita dapprima la conclusione di Ingold: 'I derivati della benzilammina contenenti un atomo di azoto trivalente e nei quali la formazione di un sale è preclusa subiscono la nitratura prevalentemente in posizione *meta*'. Egli ripete: 'Si afferma che la diacetilbenzilammina viene nitrata in posizione *meta* e che non si sono potuti rivelare prodotti secondari...'. Ma poi annuncia al mondo chimico: 'Ora noi abbiamo trovato che la diacetilbenzilammina viene in larga misura nitrata in posizione *para*, in qualche misura in posizione *orto* e forse, in qualche misura, in posizione *meta*' [3]. Fra i risultati delle altre reazioni riportate da Ingold e Holmes e usate per sostenere la teoria della "domanda di affinità", diversi furono poi trovati in errore. Quando i prodotti furono identificati correttamente, essi risultarono a favore della teoria di Robinson, che vinse così questa particolare battaglia.

### Sguardo retrospettivo

Riesaminando questo lavoro dopo circa 75 anni, non intendiamo attribuire a Ingold intenzioni fraudolente, anche se non conosceremo mai in quale misura il suo allievo sia stato influenzato dai risultati attesi dal maestro. Ma Holmes può aver creduto in ognuno dei risultati riportati. Nella ricerca scientifica – e dobbiamo ricordare che l'unico strumento scientifico a loro disposizione era un apparecchio per la misura dei punti di fusione (niente NMR, niente spettroscopia infrarossa né cromatografi di alcun tipo) - non sono sconosciuti autentici travisamenti e questo può ben essere stato un caso.

La conseguenza di questo lavoro fu che Ingold dovette abbandonare la teoria che fino allora aveva sostenuto (*championed*), anche se, dopo che la controversia si era sgonfiata, egli osservò che questo non era il termine che egli avrebbe usato. Ad ogni modo, dopo aver visto il manoscritto di Robinson e Ing, egli scrisse al suo avversario nel febbraio

1926: 'Sono contento di sapere che il tuo articolo sulla benzilammina sarà pubblicato. Io pubblicherò ancora sull'argomento, ma non proprio subito. Allora farò una giravolta. Non mi curo affatto di ciò che il pubblico...' (e a questo punto negli archivi di Robinson manca *tantalisingly* una pagina). Lo storico Ken Leffek congettura che l'assenza della pagina non impedisce di concludere che Ingold aveva ormai abbandonato la teoria di Fluersheim in favore di una visione elettronica della chimica organica'. [4]

Questo, secondo l'opinione che persiste tuttora, avvenne grazie alla ripetizione e riconsiderazione da parte di Robinson della nitratura della diacetilbenzilammina fatta da Ingold e Holmes. Si trattava sì di una reazione di sostituzione relativamente semplice, ma essa cambiò la direzione della chimica dei meccanismi delle reazioni organiche.

### Appendice - La realtà supera la fantasia?

Lo spettroscopista di Cambridge Charles (C. P.) Snow pubblicò il suo romanzo *The Search* nel 1934 [5]. In esso le aspirazioni del protagonista Arthur Miles a dirigere un istituto di ricerca biofisica vengono frustrate quando egli pubblica delle conclusioni errate per aver accettato in maniera acritica i dati fornitigli dal suo assistente. Secondo William Brock: 'Questa debacle (Ingold che si vede correggere da Robinson i risultati della sua ricerca) dev'essere stata estremamente imbarazzante per Ingold... forse questa brutta figura, analoga a quella del protagonista del romanzo *The Search* di C. P. Snow, lo rese ancor più determinato a battere Robinson'. In realtà il romanzo di Snow parla di frodi scientifiche in tre episodi distinti. In uno di questi Miles dice '...Ho capito le frodi che ogni tanto si insinuano nella scienza. Talvolta esse sono del tutto inconsapevoli: il non-vedere-i-fatti perché sono sbagliati.... Talvolta, più raramente, la frode dev'essere più vicina alla consapevolezza: cioè, uno dev'essersene reso conto'.

Forse il personaggio più interessante in questo romanzo è Desmond, un chimico di Oxford, a proposito del quale uno degli amici di Miles dice: 'Conosco quel distinto ricercatore... Mi aspetto che il prossimo anno sarà eletto per acclamazione membro della Royal Society. Come risultato di un'appropriazione di idee su larga scala.' Dopo la 'giravolta' del 1926 Ingold sposò e adottò l'approccio di Robinson ai meccanismi di reazione.

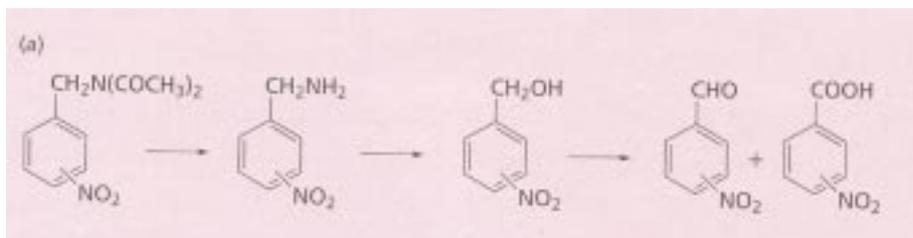
Ingold fu un grande sistematizzatore, i suoi scritti erano chiari ed egli aveva il dono di scegliere i mezzi più appropriati per la loro più ampia disseminazione. Invece Robinson usava per spiegare le sue teorie un linguaggio difficile da capire e tendeva a pubblicare su riviste relativamente poco conosciute. La sua fiaccola teorica fu raccolta da Ingold, che corse via con essa. Il nome di Ingold divenne rapidamente sinonimo di studi sui meccanismi di reazione. Chi fu, ci chiediamo, l'ispiratore per il personaggio del Professor Desmond?

**Ringraziamenti:** siamo grati a Michael Trevett (Università di Derby) per il prestito del romanzo di Snow *The search* [5] e a Michael Derringer (Corpus Christi College, Cambridge) per l'applicazione dei metodi spettroscopici moderni ai prodotti di nitratura della diacetilbenzilammina.

*Alan Dronsfield è professore di storia della scienza, e Trevor Brown è professore di Chimica applicata dei materiali nella scuola di scienze ambientali e applicate dell'Università di Derby, Kedleston Road, Derby DE22 1GB; il Dr Peter*

### Parte sperimentale - un approccio spettroscopico moderno

Robinson confermò la natura dei prodotti della sua nitratura mediante la serie di reazioni (a), ma non fornì praticamente alcuna indicazione sui dettagli sperimentali. Noi abbiamo applicato alla caratterizzazione i metodi spettroscopici moderni. L'uso della gascromatografia combinata con la spettrometria di massa ha permesso l'analisi sia qualitativa che quantitativa dei prodotti



#### Preparazione della N,N'-diacetilbenzilammina

Il metodo usato da Ingold [2] e poi da Robinson porta a una miscela all'equilibrio del derivato diacetilico, del monoacetilico, di anidride acetica e di acido acetico. I tentativi di eliminare il monoacetile col metodo di Ingold (agitando con HCl diluito) in realtà facevano aumentare la quantità relativa dell'impurezza monoacetilica.

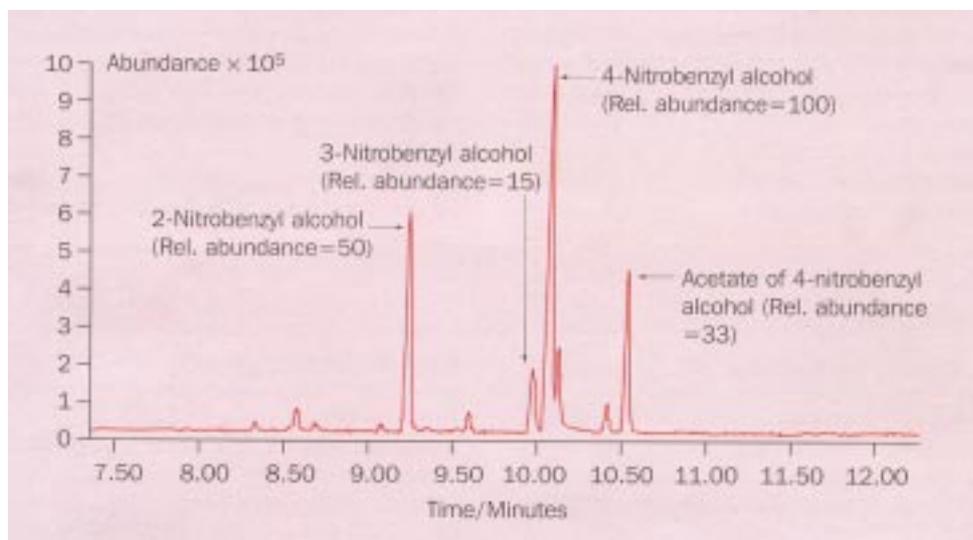
Aggiungere cautamente anidride acetica (100 g, 0,98 moli) alla benzilammina (20 g, 0,19 moli) e bollire a refluxo la miscela per quattro giorni. Allontanare per distillazione l'anidride acetica in eccesso (bagno d'olio a meno di 200°C), lasciando un residuo oleoso. Trattare di nuovo questo con anidride acetica (100 g) e bollire a refluxo per quattro giorni. Allontanare l'anidride acetica in eccesso come prima e poi distillare sotto vuoto l'olio rimasto per eliminare le ultime tracce di anidride. La diacetilbenzilammina bolle a 168°C a 17 mmHg e a 176°C a 30 mmHg. Confermare la purezza del prodotto (29,7 g; 82 %) mediante gascromatografia-spettrocopia di massa (picco singolo: confrontare lo spettro di massa con quello di un campione di libreria).

#### Nitratura della N,N'-diacetilbenzilammina

Aggiungere goccia a goccia durante 45 minuti 5,0 g di diacetilbenzilammina ad acido nitrico fumante (densità 1,50, 50g) ben agitato, poi agitare la miscela per 60 minuti (tenere l'acido in bagno di ghiaccio e sale durante l'aggiunta e i successivi 60 minuti). Aggiungere ghiaccio e acqua (50 cm cubici di ciascuno) alla soluzione gialla e omogenea di acido nitrico, estrarre la miscela con diclorometano (3x15 cm cubici). Unire i tre estratti e lavarli con acqua, seccare con solfato di sodio anidro ed evaporare il solvente fino ad ottenere un olio giallo viscoso. La spettrocopia H-NMR rivela una miscela di prodotti e un anello aromatico disostituito nella regione delta =7-8,5 ppm. Alcalinizzare il residuo di acido nitrico diluito con soluzione di NaOH al 20% (attenzione: raffreddare durante l'aggiunta) ed estrarre la miscela con diclorometano (3x15 cm cubici). Riunire gli estratti, lavarli con acqua e seccare con solfato di sodio. Evaporare il solvente fino ad ottenere un solido giallo (2,1 g). La 4-Nitro-N,N'-diacetilbenzilammina è confermata mediante spettrocopia H-NMR.

#### Conversione negli alcoli corrispondenti

Unire i prodotti di entrambi gli estratti con diclorometano e idrolizzare per ottenere le nitrobenzilammine corrispondenti bollendo a refluxo con acido cloridrico al 25% (50 cm<sup>3</sup>) per 12 ore. Allontanare l'acido in eccesso per evaporazione rotativa (?) fino a ottenere un solido giallo chiaro. Aggiungere soluzione 2M di NaOH seguita da acido acetico concentrato (5,0 cm<sup>3</sup>). Raffreddare la miscela e aggiungere nitrito di sodio (8,0 g) sciolto nella minima quantità di acqua (Vengono emessi fumi di NO<sub>2</sub> e NO). Riscaldare lentamente la miscela per un'ora fino a ebollizione e bollire a refluxo per 20 minuti. Raffreddare, estrarre il prodotto oleoso giallo scuro con diclorometano (3x15 cm<sup>3</sup>), seccare ed evaporare a secchezza fino a ottenere un solido oleoso (3,4 g). Confermare mediante GC-MS che il solido consiste principalmente di alcol 4-nitrobenzilico (Fig. 2).



Morris è curatore capo per la chimica allo Science Museum, Exhibition Road, South Kensington, London SW7 2DD

### Ulteriori letture

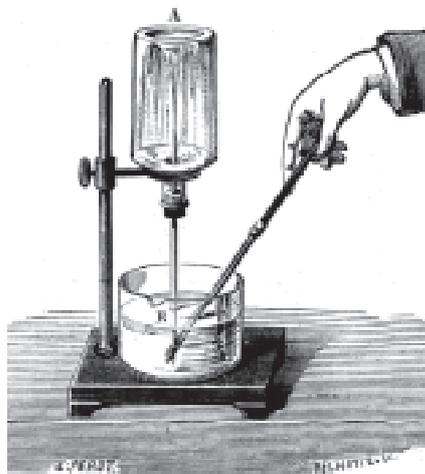
Il grande dibattito sui meccanismi di reazione è stato l'oggetto di un numero speciale di Natural Products Reports che commemora il centenario della nascita di Robinson. Colin Russell riassume lo stato della chimica teorica prima del 1920 [6]. Martin Saltzman riferisce sui contributi di Robinson e Ingold allo sviluppo delle teorie sui meccanismi di reazione negli anni venti [7] e John Shorter tratta più specificamente la controversia fra i due personaggi principali [8]. Altri utili contributi sono quelli di Brock [9], Kohler [10] e Leffek e Pincock [11].

### Glossario

Nome tradizionale	Nome sistematico
Acido acetico	Acido etanoico
Anidride acetica	Anidride etanoica
Benzilammina	(Fenilmetil)ammina
Alcol benzilico	Fenilmetanolo
N,N-Diacetilbenzilammina	N,N-Dietanoil(fenilmetil)ammina
Alcol 4-Nitrobenzilico	4-Nitrofenilmetanolo
Toluene	Metilbenzene

### Bibliografia

- [1] H. Feuer (ed), *The Chemistry of the nitro and nitroso groups*. New York: Interscience, 1969
- [2] E. L. Holmes and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 1800.
- [3] H. R. Ing and R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1655.
- [4] K. T. Leffek, *Sir Christopher Ingold - a major prophet of organic chemistry*. Victoria (Canada): Nova Lion, 1996.
- [5] C. P. Snow, *The search*, Londra, Macmillan, 1934. Per gli aspetti scientifici della vita di Snow vedi: W. H. Brock, *Chem. Br.*, 1988, **25**, 345.
- [6] C. A. Russell, *Nat. Prod. Rep.*, 1987, **4**, 47.
- [7] M. D. Saltzman, *Nat. Prod. Rep.*, 1987, **4**, 53.
- [8] J. Shorter, *Nat. Prod. Rep.*, 1987, **4**, 61.
- [9] W. H. Brock, *The Fontana history of chemistry*, London: Fontana, 1992.
- [10] R. E. Kohler in *Historical studies in the physical sciences, sixth annual volume*, R. McCormach (ed.) New Jersey: Princeton University, 1976.
- [11] K. T. Leffek and J.A. Pincock, *Pro. Nova Scotia Inst. Sci.*, 1995, **40**(2), 77.



Absorption de l'acide chlorhydrique par l'eau.

# L'Analisi Retrosintetica: un Approccio Razionale alla Sintesi Organica I<sup>a</sup>

RITA MENICAGLI<sup>(\*)</sup>

## Riassunto:

L'analisi retrosintetica costituisce un importante metodo per pianificare la sintesi di un prodotto organico indipendentemente dalla complessità molecolare. La tecnica permette infatti, mediante processi di scissione di legami C-C e C-eteroatomo di ricostruire a ritroso (prodotto  $\uparrow$  reagente) gli stadi di "costruzione molecolare" che costituiranno il processo di sintesi.

Dopo una breve introduzione dedicata alla "nomenclatura" utilizzata in retroanalisi, gli stadi più significativi della metodologia sono illustrati mediante il commento dei percorsi reatooanalitici di alcuni composti organici e dalla conseguente formulazione di una idonea strategia di sintesi.

## Abstract:

Retroanalysis is an important methodology for planning the synthesis of an organic compound independently of its molecular structure. The technique allows, by suitably breaking C-C and C-heteroatom bonds, to go backwards (target  $\rightarrow$  reagents) along all the steps of "molecular building" that will be the synthetic process.

After a short introduction concerning the reatooanalytical nomenclature, the most representative steps of the methodology are described by explaining the reatooanalytical pathways of some organic compounds and the following planning of an ideal synthesis strategy.

L'esperienza mi ha insegnato che spesso i primi approcci di uno studente con la chimica organica e specialmente con problemi connessi con la sintesi, sono frustranti: la necessità di pianificare una serie di reazioni per convertire un prodotto in un altro promuove, di solito, un processo disordinato di adattamento delle reazioni, che ricorda o conosce meglio, al quesito da risolvere; in questo modo l'individuazione delle giuste reazioni per effettuare una determinata trasformazione diventa frutto di memoria e fortuna.

Questo modo irrazionale di affrontare il problema frequentemente si conclude con una scelta sbagliata che, ripetendosi nel tempo, fa maturare la convinzione che solo con una memoria enciclopedica e una buona dose di fortuna, sia possibile affrontare i problemi della chimica e sintesi organica. La chimica organica è stata considerata, per anni, la disciplina che studia le strutture delle molecole organiche e le loro trasformazioni: su questa base, le reazioni sono state classificate in relazione alla natura dei substrati che le subivano (sostituzioni aromatiche, aciliche..., addizioni ad alcheni, alchini, carbonili..., condensazioni di aldeidi, chetoni, esteri ecc.).

<sup>(\*)</sup> Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università degli Studi di Pisa, Via Risorgimento 35, 56126 Pisa

La chimica organica è stata quindi pensata ed insegnata come una serie di reazioni caratteristiche di classi di composti (fenoli, aldeidi, alogenuri, acidi carbossilici...) o di subunità strutturali (nitroolefine, 1,3-dicarbonili, dieni,  $\beta$ -chetoacidi, carbonili  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturi...); per quanto riguarda infine la sintesi, l'attenzione è sempre stata concentrata sui processi necessari per trasformare un determinato reagente nel prodotto desiderato.

Molte sintesi sono state ideate scegliendo convenienti precursori e quindi sequenze di reazioni idonee a trasformarli nei prodotti finali.

Attorno alla metà degli anni '60 è stato sviluppato un approccio più razionale che, partendo dalla valutazione critica delle caratteristiche strutturali della molecola da sintetizzare e non da quelle dei materiali di partenza, procede modificando la struttura del prodotto finale in senso opposto (prodotto  $\rightarrow$  reagente) a quello nel quale procederà la sintesi (reagente  $\rightarrow$  prodotto).

Questo metodo, noto come *analisi retrosintetica* o *antitesi*<sup>1-4</sup> ha potenzialità e vantaggi notevoli in quanto il suo uso:

i) semplifica ed accelera il processo di individuazione di una sequenza di reazioni idonea per risolvere un problema di sintesi, ii) facilita l'insegnamento della chimica organica rendendo più logiche le trasformazioni connesse con la sintesi e la reattività, iii) ha permesso lo sviluppo di un programma interattivo, di notevole validità, per la pianificazione di sintesi organiche mediante l'uso del computer.

L'analisi retrosintetica è quindi una tecnica di risoluzione di un problema di sintesi basato sulla trasformazione della molecola da sintetizzare (obiettivo sintetico = synthetic TarGeT = TGT) in strutture progressivamente più semplici fino all'individuazione di un precursore commercialmente disponibile.

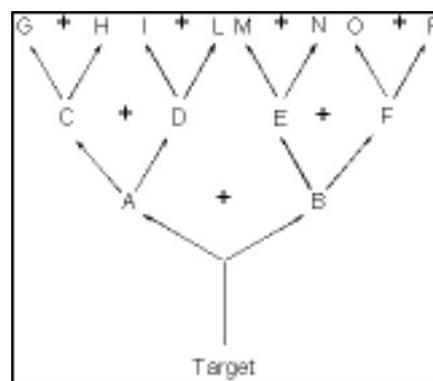


Figura 1

La trasformazione di una molecola nel suo precursore sintetico si effettua mediante una operazione che è l'esatto contrario di un passaggio di sintesi ed ogni struttura individuata, mediante la retroanalisi, diventa, a sua volta, target per una successiva operazione retroanalitica. La retrosintesi, nel suo insieme, può pertanto essere paragonata alla trasforma-

zione di una figura in un mosaico e quindi nella sua scomposizione, logica ed ordinata, nelle singole tessere). La ripetizione degli stadi retroanalitici produce un albero di intermedi (Figura 1) caratterizzato da nodi, costituiti da strutture chimiche (A, B, C,....), collegati da ramificazioni ( $\rightarrow$ ) che, in linea di principio, rappresentano possibili percorsi di sintesi per ottenere la molecola bersaglio (esempio:  $G + H \rightarrow C$ ;  $C + D \rightarrow A$ ;  $A + B \rightarrow \text{Target}$ ).

Gli alberi che si ottengono mediante questa tecnica (chiamati EXTGT in quanto si originano dalla molecola target) possono risultare estremamente complessi in quanto ogni nodo può originare molte ramificazioni (nella Fig. 1, per semplicità ne è stata evidenziata solamente una ma è intuitivo che, ad esempio, A potrebbe generare, oltre a C e D, anche molte altre strutture) e lo sviluppo verticale può determinare eccessivi stadi di sintesi. Il problema è quindi quello di controllare e guidare la formazione degli alberi EXTGT per evitare sia l'eccessiva produzione di ramificazioni che la proliferazione di percorsi inutili.

Le strategie per il controllo e la guida dell'analisi retrosintetica, alcune delle quali saranno presentate successivamente, sono quindi di estrema importanza per non vanificare la potenzialità dell'approccio retroanalitico.

### Simboli e terminologia dell'analisi retrosintetica<sup>1-3</sup>

**Disconnessione:** con questo termine si indica la scissione di un legame e la trasformazione della molecola in esame in due frammenti più semplici che potrebbero costituire i diretti precursori del target ovvero nuove unità strutturali a loro volta suscettibili di ulteriori scissioni fino all'individuazione di strutture molecolari molto semplici. La disconnessione, passaggio chiave della retrosintesi, è, in ultima analisi, l'operazione opposta alla sintesi (formazione di legami) ed il simbolo che la indica è una freccia vuota ( $\Rightarrow$ ).

Tenendo presente che la maggior parte delle reazioni avviene tra substrati caratterizzati da cariche (effettive o incipienti) di segno opposto, la disconnessione, nella maggior parte dei casi, si effettua mediante la scissione eterolitica di un legame: l'attribuzione della coppia elettronica viene visualizzata mediante una freccia curva (Figura 2).

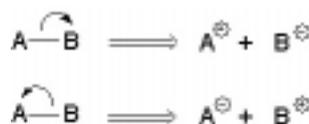
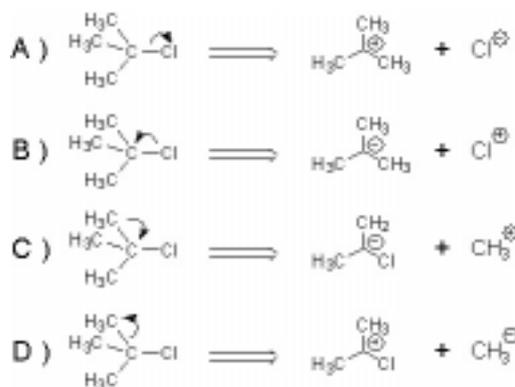


Figura 2

Evidentemente, se nella molecola in esame, un atomo è caratterizzato da più di un legame, la procedura sopra indicata, fornirà tante disconnessioni quanti sono i legami presi in considerazione ed inoltre, poiché la scissione del legame può essere fatta in entrambi i modi, è facile capire la veloce proliferazione dei rami dell'albero EXTGT se non si introducono opportuni parametri di controllo. A titolo di esempio può essere presa in esame una molecola organica semplice quale il 2-cloro-2-metilpropano e vedere quante specie si possono generare (Schema 1) seguendo alla lettera l'approccio descritto nella Figura 2.



Schema 1

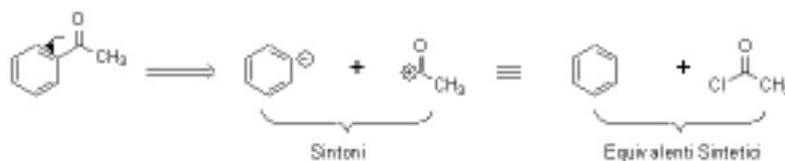
Considerando i due legami non equivalenti,  $\text{CH}_3\text{-C}$  e  $\text{C-Cl}$ , si individuano ben quattro diverse disconnessioni. Tenendo tuttavia presente che la sintesi avverrà per interazione di due specie con caratteristiche simili a quelle dei frammenti individuati (cfr. equivalente sintetico), sarà facile riconoscere che solo lo schema retrosintetico A) è conveniente.

**Sintone:** si chiamano sintoni i frammenti ideali che si ottengono mediante il processo di disconnessione di un legame; i sintoni sono delle specie ideali che aiutano nella progettazione di uno schema di sintesi anche se, in qualche caso, specie transienti aventi le caratteristiche del sintone (es. il catione *t*.butilico dello Schema 1, seq. A) possono partecipare al meccanismo della reazione.

**Equivalente sintetico:** è una specie che, nel processo di sintesi, avrà la funzione del sintone che, essendo una specie ideale o transiente, non può essere utilizzato come tale.

**Reagente:** è un vero e proprio composto chimico che interagendo con un'altra specie chimica fornisce un intermedio di sintesi o direttamente la molecola target; il reagente è quindi l'equivalente sintetico del sintone.

Nello Schema 2 l'approccio retroanalitico del metil, fenilchetone è completato con l'individuazione degli equivalenti sintetici.



Schema 2

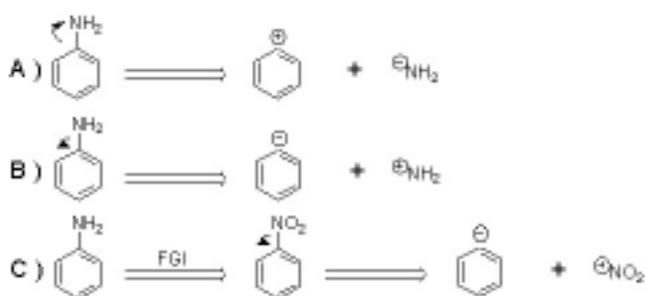
La scissione del legame  $\text{Ar-CO}$  è stata condotta in modo da originare due sintoni (anione fenile e catione acilio) i cui equivalenti sintetici fossero facilmente acces-

sibili. Tenendo presente che un sistema aromatico, non disattivato verso le reazioni di sostituzione elettrofilica, si comporta da elettrondonatore nei confronti di specie elettronpovere è immediata l'equivalenza tra il sintone anionico aromatico (elettronricco) ed il benzene; d'altra parte, la saturazione della carica del catione acilio, mediante la sua trasformazione nel corrispondente cloruro, fornisce un reagente che, nelle condizioni della reazione di acilazione di Friedel-Crafts si converte proprio nel catione acilio.

**Interconversione di gruppo funzionale:** la sostituzione di un gruppo funzionale con un altro, correlato al primo mediante una trasformazione diretta, può rendere possibile una disconnessione che la funzionalità originaria non permetteva.

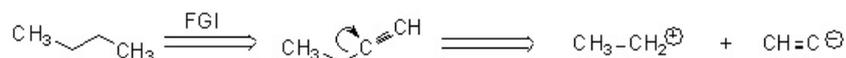
L'Interconversione di Gruppo Funzionale si indica con l'acronimo *FGI* (*Functional Group Interconversion*) sovrapposto alla freccia di disconnessione.

L'importanza della sostituzione di un gruppo funzionale con un altro è esemplificata nella retroanalisi dell'anilina (Schema 3); la disconnessione diretta del legame C-NH<sub>2</sub> (sequenze A e B) non suggerisce vie sintetiche praticabili ma la trasformazione della funzionalità amminica in nitrogruppo (sequenza C) suggerisce immediatamente la corretta via di sintesi (nitrazione del benzene seguita da riduzione).



Schema 3

L'FGI acquista un notevole valore strategico quando viene utilizzata per attivare opportunamente porzioni di molecola poco reattive; nello Schema 4 è, ad esempio, mostrato che la sostituzione di un legame semplice C-C con la funzionalità acetilenica suggerisce immediatamente la possibilità di preparare il butano per idrogenazione dell'1-butino, a sua volta sintetizzabile a partire da frammenti C<sub>2</sub>.



Schema 4

Come emerge dalle definizioni date e dai commenti forniti nei singoli esempi le operazioni da effettuare, per progettare una sequenza di reazioni utili per la preparazione di una molecola, sono costituite 1) dall'*analisi* e 2) dalla *sintesi* che, a loro volta, si articolano negli stadi seguenti:

#### Analisi:

- 1) valutazione accurata della molecola target per il riconoscimento e/o l'introduzione di gruppi funzionali;
- 2) disconnessioni condotte in modo da individuare sintoni riconducibili a reagenti, facilmente accessibili, di note reazioni;
- 3) ripetizione degli stadi di disconnessione, tenendo sempre presenti anche le eventuali variazioni di gruppo funzionale, fino ad ottenere i precursori imposti o, se questo vincolo non esiste, prodotti commercialmente disponibili;

#### Sintesi:

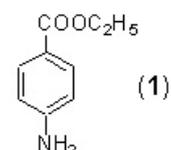
- 1) proposta, sulla base dell'analisi effettuata, di una sequenza di reazioni che, a partire dai precursori, conduca al prodotto considerando anche i reagenti necessari e le condizioni di reazione;
- 2) ottimizzazione, se necessaria, dello schema individuato in relazione alle condizioni sperimentali ed ai costi dei reagenti.

Deve essere chiaro che solo la verifica sperimentale sarà in grado di dire se è

stata fatta una buona scelta: molte sequenze di reazione che, sulla carta sembrano ineccepibili, all'atto pratico si dimostrano inadeguate ma, se l'analisi è ben fatta, non sarà un problema insormontabile capire qual'è lo stadio critico ed intervenire opportunamente. Al fine di condurre una analisi retrosintetica utile per la progettazione di uno schema di sintesi sono state formulate regole che permettono di limitare i possibili percorsi retroanalitici o indirizzarli verso opportune classi di reazioni; fornire tuttavia, sin dall'inizio, troppe regole può far rinascere l'idea che, comunque si affronti il problema della sintesi organica, sia necessaria una buona dose di memoria, per questo è, a mio avviso, preferibile procedere attraverso la presentazione di esempi significativi dai quali potranno essere tratte alcune logiche strategie di retroanalisi.

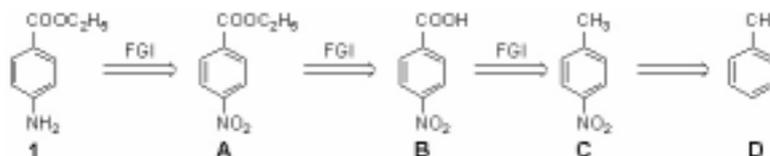
Lo studio dei derivati aromatici costituisce un buon punto di partenza in quanto, gli stadi chiave della loro sintesi coinvolgono sempre la formazione di un legame Z-Arile e quindi, in retroanalisi, la disconnessione chiave riguarda lo stesso legame: il problema, nei derivati aromatici polisostituiti, è costituito dall'ordine di disconnessione.

Nello stadio di sintesi infatti i gruppi presenti sull'anello aromatico dovranno permettere, sia in relazione alla loro reattività che ai loro effetti elettronici, il procedere delle modifiche strutturali. Consideriamo, ad esempio il 4-amminobenzoato d'etile (**1**) noto come Benzocaina, un anestetico locale.



L'esame di questa semplice molecola mostra la presenza, in posizione *para* tra loro, di due gruppi funzionali aventi, nelle reazioni di sostituzione elettrofilica aromatica, effetti orientanti diversi (mentre il gruppo funzionale estereo è *m*-orientante, quello amminico è *o*-, *p*-dirigente). Tenendo inoltre presente che non sono disponibili reazioni convenienti per l'introduzione diretta di tali funzionalità, appare utile iniziare il processo di retroanalisi con logiche variazioni di gruppo funzionale che permettono di

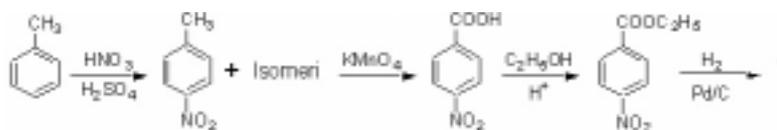
retrocedere fino al *p*-nitrotoluene (Schema 5, 1 ⇒ C).



Schema 5

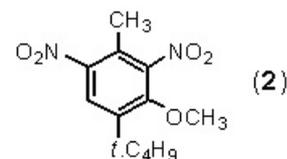
A questo livello, risulta evidente che la disconnessione del legame Ar-NO<sub>2</sub> permette una ulteriore semplificazione della molecola e suggerisce il toluene come precursore. La scissione del legame Ar-CH<sub>3</sub> di C non è ovviamente praticabile in quanto 1) il nitrobenzene non subisce reazioni di alchilazione e 2) il nitrogruppo è *m*-orientante.

Sulla base dell'analisi retrosintetica quindi la sintesi della Benzocaina (1) può essere affrontata mediante gli stadi riportati nello Schema 6.<sup>5</sup>

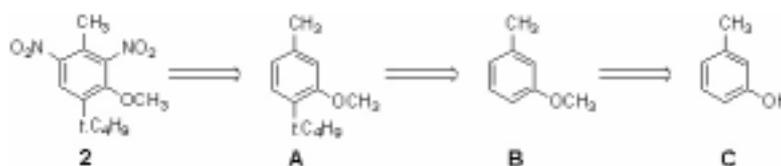


Schema 6

Un altro interessante esempio è fornito dal 2,6-dinitro-3-metossi-4-*t*-butiltoluene (2), un aroma muschiato, ampiamente utilizzato in profumeria.

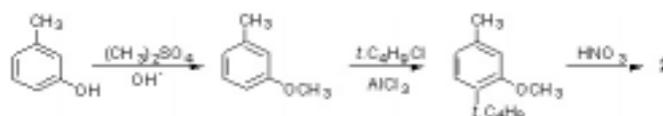


Sulla base delle stesse osservazioni precedentemente fatte per C (Schema 5), anche in questo caso l'analisi retrosintetica inizia con la rimozione dei nitrogruppi e procede con la rimozione del raggruppamento *t*-butilico (Schema 7, 2 ⇒ B) poiché il *m*-cresolo (C), prodotto commercialmente disponibile, costituisce, sulla base della sua reattività, un precursore interessante.



Schema 7

Di fatto la regioselettività della reazione di alchilazione di B non è prevedibile a causa degli effetti *o-p*-dirigenti dei due gruppi sostituenti. Sperimentalmente (Schema 8)<sup>6</sup> è stato tuttavia trovato che l'alchilazione di Friedel-Crafts di B fornisce quasi esclusivamente l'isomero desiderato (A).



Schema 8

Dagli esempi proposti emerge che, nella sintesi dei substrati aromatici, la variazione del gruppo funzionale costituisce la strategia utile per alterare gli effetti orientanti dei gruppi sostituenti; a questo proposito, in Figura 3, sono ricordate alcune delle più comuni trasformazioni di gruppo funzionale e le relative variazioni degli effetti orientanti.

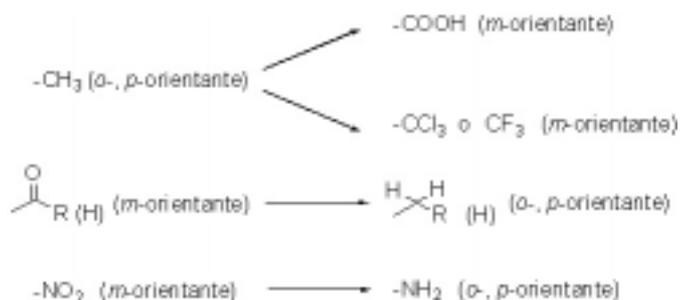
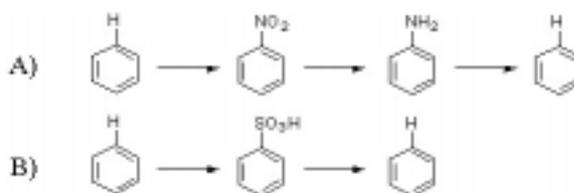


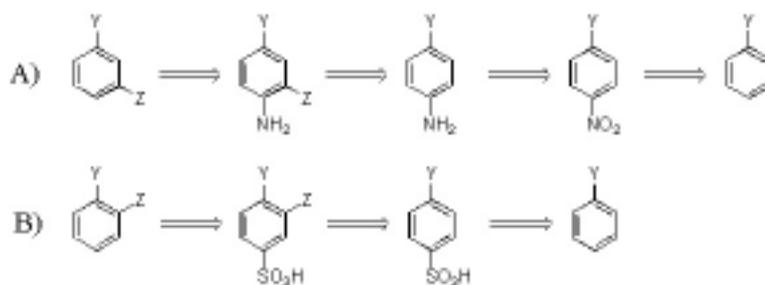
Figura 3

Nello stesso contesto devono essere ricordate anche le trasformazioni riportate nello Schema 9 nelle quali si evidenzia la possibilità di introduzione e rimozione\* dei raggruppamenti -NO<sub>2</sub> ed -SO<sub>3</sub>H: questi gruppi funzionali possono quindi essere introdotti per 1) sfruttarne le capacità orientanti o 2) per proteggere momentaneamente una posizione troppo reattiva.



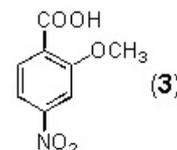
Schema 9

Tenendo presente quanto mostrato nello Schema 9, sarà facile individuare la retroanalisi e quindi la sintesi di un sistema aromatico nel quale un gruppo sostituito Z si trova in posizione *meta* ad un altro (Y) *o*-, *p*-orientante (Schema 10, seq. A) ovvero quella del solo isomero *o*-sostituito di un substrato aromatico contenente un gruppo (Y) *o*-, *p*-orientante (Schema 10, seq. B).

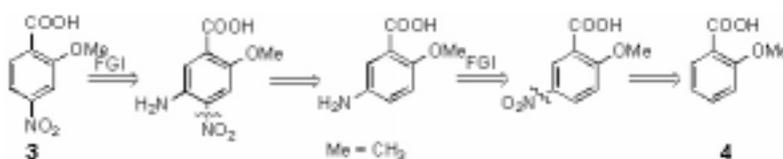


Schema 10

Come esempio di applicazione della strategia A) descritta nello Schema 10 si può ricordare la sintesi dell'acido 2-metossi-4-nitrobenzoico (3), un intermedio chiave per la preparazione di molti anestetici locali.

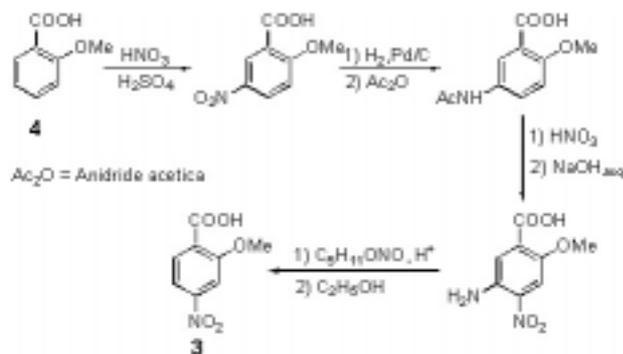


L'analisi di questa molecola evidenzia immediatamente che il nitrogruppo si trova in posizione "sbagliata" sia rispetto alla funzionalità carbossilica che quella fenolica; d'altra parte, la facile reperibilità dell'acido 2-metossibenzoico (4) lo rende il precursore più interessante. La strategia da perseguire in retroanalisi sarà quindi quella di avere come immediato precursore di 3 un substrato caratterizzato dalla presenza, nella giusta posizione, di un gruppo funzionale facilmente rimovibile e dotato di effetti elettronici idonei a permettere l'introduzione del nitrogruppo nella posizione desiderata (Schema 11).



Schema 11

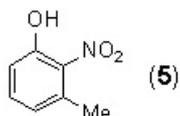
Nello Schema 12 è riportata la sequenza di sintesi di 3 descritta in letteratura;<sup>7</sup> la strategia adottata dagli Autori è proprio basata sull'introduzione, in posizione *para* alla funzionalità fenolica e *meta* a quella carbossilica, di una funzionalità amminica che, dopo aver assistito l'introduzione del nitrogruppo nella posizione desiderata, viene rimossa mediante la trasformazione nel corrispondente sale di diazonio e successiva riduzione.



Schema 12

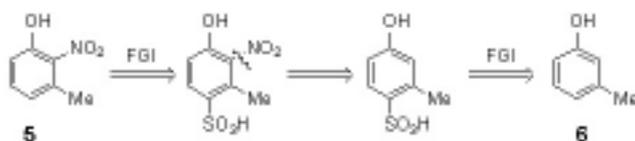
\* Il nitrogruppo si rimuove mediante i seguenti stadi: 1) riduzione ad aminogruppo, 2) conversione nel sale di diazonio e 3) riduzione con H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> o etanolo; il gruppo solfonico, grazie alla reversibilità della reazione di solfonazione, si rimuove per protonolisi.

Nella preparazione del 2-nitro-3-metilfenolo (**5**) è invece utilizzata la strategia di impiego del gruppo solfonico come gruppo funzionale protettivo.



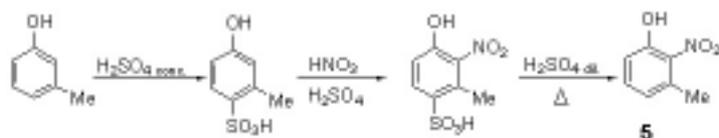
Dall'analisi di **5** emerge subito che il 3-metilfenolo (*m*-cresolo) (**6**) costituisce un ottimo precursore della molecola target anche se la selettività della sua nitratura costituisce un problema da non trascurare.

Dal punto di vista elettronico, infatti, mentre le posizioni 2,4 e 6 di **6** risultano parimenti attivate verso la reazione di sostituzione elettrofila, ma la posizione 2 risente, più delle altre, degli effetti sterici dei gruppi sostituenti. Rese certamente migliori in **5** potrebbero tuttavia essere realizzate introducendo, in posizione 4, un gruppo *m*-orientante facilmente rimovibile nello stadio finale della sintesi. Perseguendo questa filosofia, l'approccio retroanalitico di **5** è quello mostrato nello Schema 13.



Schema 13

La preparazione di **5**, secondo questa ipotesi retroanalitica, è descritta in letteratura<sup>8</sup> (Schema 14) ed è caratterizzata da una resa complessiva dell'80% sul prodotto finale chimicamente puro.



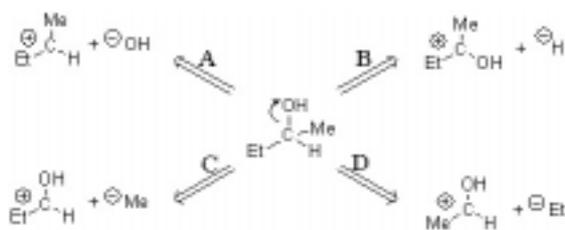
Schema 14

Per concludere questa prima parte dedicata all'analisi retrosintetica di alcuni derivati aromatici, sulla base degli esempi riportati si possono fare le seguenti osservazioni che costituiscono anche semplici regole operative:

- è solitamente buona norma rimuovere per primi i gruppi fortemente disattivanti delle reazioni di sostituzione elettrofila;
- è possibile, mediante la variazione di gruppo funzionale (FGI), modificare gli effetti orientanti dei gruppi sostituenti;
- è utile proteggere posizioni troppo reattive o modificare la regioselettività di una reazione utilizzando gruppi funzionali che possono essere introdotti e rimossi facilmente.

Passando dalla chimica dei sistemi aromatici a quella dei composti alifatici e prendendo in considerazione il gruppo funzionale alcolico, uno dei più utili e versatili nella sintesi, si possono fare numerose interessanti osservazioni.

Nello Schema 15<sup>\*\*</sup> sono riportate le possibili disconnessioni dei legami attorno all'atomo di carbonio funzionalizzato del 2-butanolo; tutte le disconnessioni sono state effettuate nel modo indicato per il legame C-OH.



Schema 15

Mentre le disconnessioni **A** e **B** non determinano riduzione della struttura molecolare e possono essere considerate, come vedremo tra breve, utili per effettuare variazioni di gruppo funzionale, quelle **C** e **D** suggeriscono dei sintoni con un numero di atomi di carbonio minore del precursore; pertanto, se fosse possibile individuare i loro equivalenti sintetici, queste disconnessioni potrebbero suggerire approcci sintetici alla molecola target.

Considerando i due sintoni caratterizzati dal gruppo OH legato ad un atomo di carbonio con una lacuna elettronica è facile, pensando alla struttura di risonanza nella quale l'ossigeno compartecipa, col carbonio, una coppia elettronica di non legame (Figura 4), individuare nelle corrispondenti aldeidi i loro equivalenti sintetici.



Figura 4

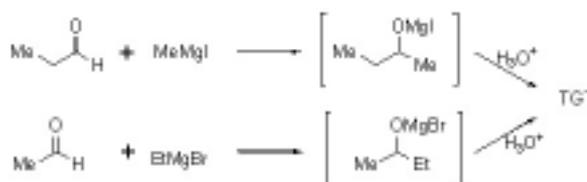
Tenendo inoltre presente che la polarizzazione di un atomo di carbonio legato ad un eteroatomo è funzione dell'elettronegatività di quest'ultimo (Figura 5),<sup>\*\*\*</sup> è possibile identificare anche gli equivalenti sintetici (RLi o RMgX) dei sintoni R' che compaiono nelle sequenze C e D dello Schema 15.



Figura 5

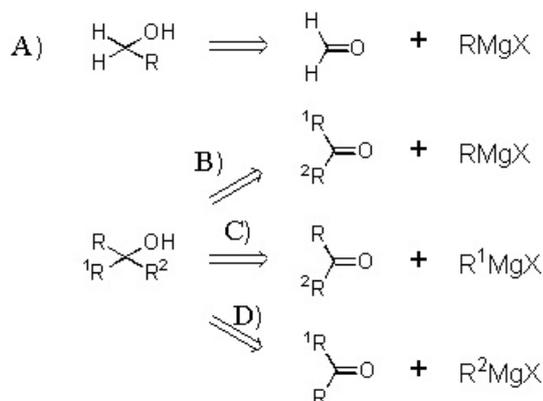
<sup>\*\*</sup> Per semplificare la presentazione degli schemi, verranno, d'ora in poi, adottate le seguenti notazioni: Me, Et, Pr, Bu invece di CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, i prefissi *i*, *s* e *t* per indicare catene iso, secondarie e terziarie e l'abbreviazione Ph per indicare il fenile.

Tenendo presenti queste osservazioni, le suddette disconnessioni suggeriscono, per la preparazione del 2-butanolo, i due semplici ed alternativi processi sintetici descritti nello Schema 16.



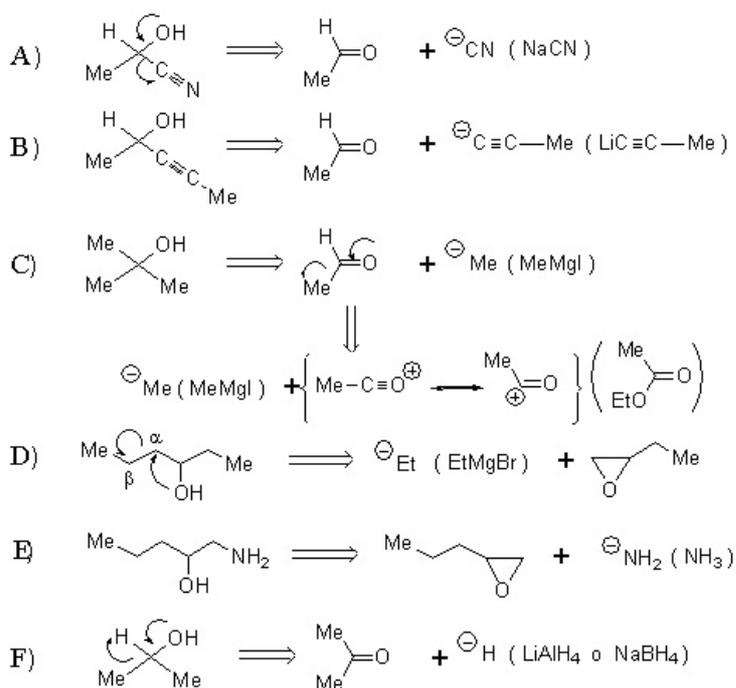
Schema 16

In maniera del tutto equivalente possono essere individuate le vie di accesso ad alcoli primari (Schema 17, seq. A) e terziari; in quest'ultimo caso, come per il 2-butanolo, le sequenze retrosintetiche alternative (Schema 17, seq. B-D), permettendo la scelta tra reagenti diversi, lasciano all'operatore la possibilità di utilizzare quelli più facilmente reperibili sia dal punto di vista commerciale che sintetico.



Schema 17

Nello Schema 18 (tra parentesi sono stati indicati gli equivalenti sintetici dei vari sintoni) sono riportati ulteriori esempi che mostrano come, mediante la retro-analisi, sia possibile pianificare la sintesi di varie classi di prodotti e ricavarne anche la reattività senza fare troppo ricorso alla memoria.



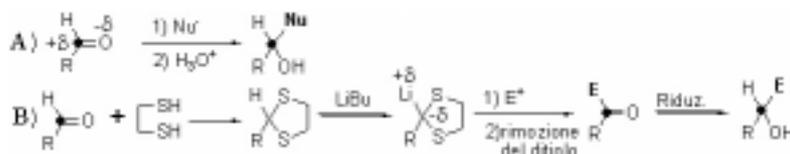
Schema 18

In particolare, le sequenze A) e B) sono ovvie estrapolazioni di quanto già detto circa la disconnessione di legami C-C adiacenti alla funzionalità alcolica; la sequenza C) mostra una ulteriore elaborazione del sintone individuato dalla prima disconnessione e permette di ricavare che un alcol terziario, caratterizzato da almeno due sostituenti uguali, può essere ottenuto anche per reazione di un estere con un reattivo di Grignard; le sequenze D) ed E) suggeriscono invece un nuovo tipo di disconnessione che interessa il legame in posizione a,b- a quello recante la funzionalità alcolica ed individuano note reazioni degli epossidi con nucleofili; infine nella sequenza F), dove non si ha riduzione della struttura molecolare, è semplicemente mostrata una variazione di gruppo funzionale.

### Bibliografia

1. S. Warren in "Designing Organic Syntheses", J. Wiley and Sons, 1979.
2. S. Warren in "Organic Synthesis: a Disconnection Approach", J. Wiley and Sons, 1982.
3. E. J. Corey, X. M. Cheng in "The Logic of Chemical Synthesis", J. Wiley and Sons, 1989.
4. K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen in "Classics in Total Synthesis" VCH, 1996.
5. H. Salkowski, *Chem. Ber.*, **28**, 1917 (1895).
6. M. S. Carpenter, W. M. Easter, T. F. Wood, *J. Org. Chem.* **16**, 586 (1951); J. M. Tedder, A. Nechvatal, A. H. Jubb in "Basic Organic Chemistry", Parte 5, Industrial Products, J. Wiley and Sons, 1975.
7. J. L. Simonsen, M. G. Rau, *J. Chem. Soc.*, 220 (1917); R. O. Clinton, U. J. Salvador, S. C. Laskowsky, M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 592 (1952).
8. G. P. Gibson, *J. Chem. Soc.*, 1269(1923).

\*\*\* Quanto mostrato nella Figura 5 permette di fare anche un'altra interessante considerazione: è possibile invertire la polarità di un dato atomo di carbonio, mediante una opportuna variazione del suo gruppo funzionale.



Nello schema è mostrato come, ad esempio, viene invertita la polarità di un atomo di carbonio alchidico (I) utilizzando il suo 1,3-ditiano.

## Non solo puzza, ovvero come rivelare qualcosa che non si vede!

ANTONELLA CASARINI (\*)

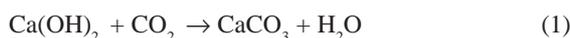
**Riassunto:** con una semplice esperienza di laboratorio è possibile evidenziare la presenza di CO e CO<sub>2</sub> nei gas di scarico dei motori e fare considerazioni utili sia didatticamente che da un punto di vista dell'educazione ambientale dei ragazzi. Questa esperienza si può svolgere sia nelle scuole medie di secondo grado e con un interessante adattamento nelle scuole medie di primo grado.

### 1. Introduzione

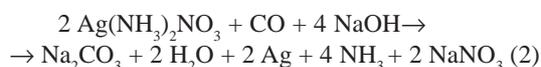
Ci sono alcune reazioni, molto semplici da eseguire, che permettono ai ragazzi di rivelare la presenza di sostanze che, essendo prive di colore e di odore, sfuggono alla loro percezione.

Nella nostra scuola, al biennio ITI e Liceo Scientifico Tecnologico, da alcuni anni svolgiamo un'esperienza di laboratorio [1] che permette di rivelare la presenza di anidride carbonica e ossido di carbonio nel fumo di sigaretta, sfruttando una metodica già messa a punto dal gruppo di Didattica Chimica dell'Università di Cagliari [2]. La semplicità di questa esperienza ne ha permesso l'estensione anche ad altri fumi, in particolare ai gas di scarico di auto e moto. Si tratta ovviamente di esperienze di tipo qualitativo, ma questo non impedisce di fare considerazioni mediante confronto semi quantitativo fra più prove.

La metodica è molto semplice: basta far gorgogliare, convogliandoli con un imbuto ed aspirandoli con una siringa, i fumi di scarico di un motore (di un ciclomotore di uno studente o dell'auto dell'insegnante, ad esempio) in una soluzione satura di Ca(OH)<sub>2</sub>, per rivelare la presenza di anidride carbonica, che reagisce secondo la reazione (1).



In questo modo la formazione di un solido bianco polveroso permette di identificare la presenza di anidride carbonica. La presenza di ossido di carbonio nei gas viene invece evidenziata facendolo reagire, sempre utilizzando la stessa attrezzatura, con una soluzione di complesso ammoniacale dell'argento, secondo la reazione (2).



In questo caso il prodotto della reazione è argento in forma colloidale: si forma quindi un miscuglio eterogeneo grigio, tanto più scuro e torbido quanto maggiore è la quantità di ossido di carbonio prodotto dalla combustione ed aspirato nel corso dell'esperienza.

Questa esperienza si è svolta nell'ambito di un progetto che coinvolge GeoLab Santerno e numerose scuole Medie e Superiori; inoltre ha ricevuto un contributo INFEA 2003/04 dalla Regione Emilia Romagna.

### 2. Parte sperimentale

Materiale occorrente per le due prove:

- ☐ tre beute da 250 mL (una serve per la preparazione) con i relativi tappi di gomma
- ☐ un tappo forato collegato mediante due tubi di gomma a due tubi di vetro piegati, uno lungo, che peschi sul fondo della beuta, e uno corto, che arrivi appena sotto al tappo.
- ☐ una siringa da 50 mL collegata, mediante un raccordo ad Y di polietilene, al tubo di gomma corto uscente dal tappo
- ☐ un imbuto di vetro innestabile nel tubo di gomma
- ☐ carta da filtro
- ☐ un matraccio o un pallone tarato da 100 mL
- ☐ una pipetta graduata da 5 mL
- ☐ una pipetta tarata da 20 mL
- ☐ una propipetta
- ☐ AgNO<sub>3</sub> solido
- ☐ NH<sub>3</sub> soluzione acquosa al 10% in peso ( 5,6 mol/L)
- ☐ NaOH soluzione acquosa al 8% in peso (~ 2,2 mol/L)
- ☐ Ca(OH)<sub>2</sub> solido (una punta di spatola)
- ☐ acqua distillata

L'assemblaggio del materiale è illustrato nella figura 1.



**Figura 1:** Dispositivo per la rivelazione di inquinanti nei gas di scarico.

### Individuazione della presenza di CO<sub>2</sub>

Si devono far gorgogliare i gas di scarico, aspirandoli con una siringa, dentro una beuta contenente una soluzione satura di idrossido di calcio (acqua di calce): si forma del carbonato di calcio, sotto forma di polverina bianca, secondo quanto indicato nell'equazione (1):

∅ in una delle beute si introducono circa 100 mL di acqua distillata, quindi aggiungere una punta di spatola di Ca(OH)<sub>2</sub> solido, tappare ed agitare: Ca(OH)<sub>2</sub> è poco solubile e ne basta poco per formare una soluzione satura: il liquido tende ad intorbidirsi perché il soluto reagisce con l'anidride carbonica sciolta nell'acqua distillata, quindi non si può utilizzare direttamente questa prima miscela;

∅ mettere carta da filtro su in un imbuto e disporlo sulla seconda beuta, quindi filtrare il liquido e tappare immediatamente. Questa soluzione deve essere preparata poco prima dell'utilizzo;

∅ utilizzare questa soluzione per fare la prova sui gas di scarico, aspirando circa 1 L di aria (cioè aspirare 20 volte con la siringa) collegando il tubo con l'imbuto e ponendolo vicino al dispositivo di uscita del gas di scarico. L'intorbidimento del liquido e la deposizione di un solido sono la prova della presenza di CO<sub>2</sub> nel gas di scarico. Finita l'analisi tappare la beuta.

∅ La formazione di una quantità maggiore o minore di deposito ci fornisce una idea della concentrazione di anidride carbonica presente nel gas.

### Individuazione della presenza di CO

Si sfrutta la reazione di ossidoriduzione del monossido di carbonio con un sale d'argento, indicata nell'equazione (2) Anche in questo caso si osserva la formazione di un solido, Ag, che in ambiente basico si presenta come un colloide nero, pertanto la colorazione va dal grigio chiaro, in presenza di poco CO nel gas, al nero, in caso di grosse quantità.

Come nel caso precedente, inoltre, non si riesce a misurare la concentrazione dell'inquinante, ma si può fare un confronto tra misure diverse eseguite contemporaneamente:

∅ pesare su un foglietto di carta 0.17 g di AgNO<sub>3</sub> solido, trasferirlo con l'imbuto nel matraccio e lavare con poca acqua distillata.;

∅ aggiungere 3,6 mL (prelevati e misurati con la pipetta graduata o con il cilindro piccolo) di soluzione di NH<sub>3</sub>, chiudere il matraccio e agitare: questa fase è la più critica, infatti se non si forma correttamente il complesso ammoniacale, nella fase successiva si forma del precipitato di idrossido di argento e la miscela è da buttare.;

∅ aggiungere 20 mL di soluzione di NaOH prelevati e misurati con la pipetta tarata da 20 mL;

∅ portare a volume con acqua distillata, tappare il matraccio e agitare: si può conservare questa soluzione, tappata e al buio, per qualche ora. Se dopo aver portato a volume, la miscela risulta grigia o torbida, significa che o il passaggio precedente non è stato eseguito correttamente, o che la soluzione di ammoniaca non è alla concentrazione richiesta;

∅ al momento dell'analisi trasferire nella beuta e tappare immediatamente: stappare solo al momento del prelievo;

∅ utilizzare questa soluzione per fare la prova sui gas di scarico, come nel caso precedente. Si può utilizzare lo stesso tubo di prima, però lavararlo con la spruzzetta dell'acqua distillata prima di immergerlo nel liquido. Finita l'analisi tappare la beuta;

∅ la maggiore o minore torbidità ci fornisce una idea della

concentrazione dell'ossido di carbonio nel gas.

### 3. Alcuni aspetti interessanti e l'esperienza della peer education

Si possono visualizzare fenomeni chimici legati all'esistenza di sostanze di cui i ragazzi sentono continuamente parlare (ad esempio nel corso di Scienze della Terra), ma che appunto non riescono a percepire: ad esempio il precipitato bianco della reazione (1) richiama nella loro mente l'*effetto serra*, il prodotto della reazione (2), con tonalità che vanno dal grigio al nero, è la prova che esiste qualcosa di "tossico" potenzialmente molto pericoloso.

Facendo più prove con motori diversi (ad esempio analizzando i gas di un'auto a benzina, di un ciclomotore con sistema di abbattimento dei gas di scarico e di un ciclomotore "elaborato") è stato possibile fare un confronto qualitativo tra i vari gas di scarico, evidenziando come il motore a due tempi produca quantità decisamente più elevate di CO rispetto ad un motore a benzina (per non parlare del motore a metano, che si è effettivamente rivelato come il meno inquinante, da questo punto di vista): tutto questo è evidenziato nella figura 2. Questo ha sicuramente sfatato, nei ragazzi, la convinzione che il ciclomotore inquinino meno dell'auto dei genitori o del bus. I risultati sono stati il punto di partenza per discussioni sull'educazione ambientale, facendo comprendere come un'azione apparentemente innocua come l'elaborazione di un ciclomotore o la rimozione del sistema di abbattimento (per aumentare le prestazioni del veicolo) possano avere conseguenze notevoli sulla qualità dell'aria.



Figura 2

Prova sperimentale dell'evidenza di CO nei gas di scarico: a sinistra la prova fatta sui gas di scarico di un'auto di piccola cilindrata catalizzata, al centro e a destra le prove fatte sui gas di scarico di ciclomotori a due tempi, rispettivamente muniti e sprovvisti di catalizzatore

Di solito i ragazzi sanno che il monossido di carbonio si forma quando la combustione avviene in presenza di scarse quantità di ossigeno: il fatto che tale sostanza si formi quindi anche quando l'ossigeno sia presente in quantità adeguate li ha fatti riflettere. È scaturita, ad esempio, l'idea che la combustione, per avvenire in modo efficace, abbia anche bisogno di... un po' più di tempo, rispetto a quello di permanenza all'interno del motore. E tutto questo quando ancora non sono stati introdotti concetti come la velocità di reazione.

Probabilmente anche altre sostanze contenute nei fumi di scarico (composti organici, ossidi di azoto) sono in grado di ridurre il sale di argento ad argento colloidale e dare reazione positiva nella prova di identificazione dell'ossido di carbonio, ma, ai fini didattici si può sorvolare su questo aspetto in quanto si tratta comunque di sostanze derivanti dalla cattiva combustione della benzina e pertanto identificabili come nocive.

Il fatto che non siano richiesti calcoli elaborati ha permesso l'estensione di questa esperienza anche a classi delle scuole medie salvo il ricorso ad una metodologia particolare detta "educatione tra pari" o *peer education* [3].

Nella nostra scuola i ragazzi di terza liceo, che avevano svolto questa esperienza al primo anno, hanno fatto da *tutor* ai ragazzi delle scuole medie, con tutti i vantaggi che l'educazione fra pari comporta in termini di maggiore coinvolgimento dei ragazzi, senso di responsabilità dei ragazzi più grandi, ecc.

I tempi brevi di esecuzione permettono di fare un'efficace analisi qualitativa dei risultati.

Le soluzioni dei reagenti si possono preparare anche in un laboratorio non molto attrezzato e quindi può essere fatto direttamente anche nelle scuole medie. In questo caso però non ha nessun senso proporre le equazioni chimiche delle reazioni eseguite: conviene invece associare il concetto di reazione chimica ad un fenomeno osservabile che ci permetta di individuare una sostanza di per sé impercettibile.

#### 4. Note sulla sicurezza

$\text{NH}_3$  **R34 S:** 26-36/37/38-45-61

Corrosivo (per inalazione dei vapori)

$\text{NaOH}$  **R35 S:** 26-37/38-45

Corrosivo (provoca ustioni sulla pelle)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  **R24 S:** 26-36

Corrosivo (per inalazione delle polveri)

Per quanto riguarda  $\text{NH}_3$  la soluzione al 10% m/m si trova in commercio alla percentuale occorrente, si consiglia pertanto l'acquisto di detta soluzione per ridurre al minimo l'ingestione per inalazione.

Per quanto riguarda la soluzione di  $\text{NaOH}$  all'8% si fa presente che non esiste in commercio alla percentuale occorrente, si consiglia pertanto di acquistare la soluzione al 20% ed operare la diluizione, si riduce in tal modo l'emissione di polveri che avverrebbero nell'atto del prelievo e della pesata.

Per quanto riguarda  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  si consiglia la massima attenzione nel prelievo in quanto la polvere potrebbe essere ingerita per inalazione.

È opportuno che gli studenti conoscano il significato delle frasi R ed S.

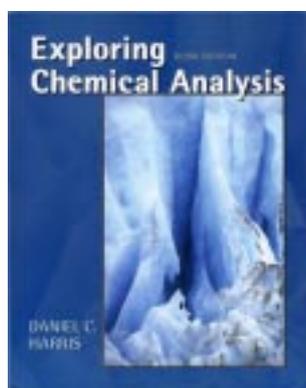
#### Bibliografia

[1] B. Amadio, *Didattica delle scienze*, 1996, ,186

[2] M.V.Massidda, *CnS- La Chimica nella Scuola*, 2000, **22**, 153

[3] D. Lanfranco, G. Manassero, R. Carpignano, *CnS- La Chimica nella Scuola*, 2001, **23**, 157

## RECENSIONI



### Exploring Chemical Analysis

di Daniel C. Harris

Freeman, New York, 2004, 3<sup>rd</sup> ed.

Non si può dire che l'editoria scientifica, specialmente nord-americana, sia avara di opere didattiche che interessano la chimica ma, almeno in campo analitico, i manuali che si sono imposti sul mercato e, per così dire, anche conquistato anche l'Europa, si possono contare sulla dita di una mano. E' un successo meritato, frutto di alta professionalità e di una attenzione alla didattica di tipo non occasionale, risultato di un costante sforzo di miglioramento che ignora il comodo "vivere di rendita" e sforna puntualmente nuove edizioni, effettivamente aggiornate. I testi di chimica analitica di Daniel Harris (Michelson Laboratory, China Lake, California), costituiscono un esempio significativo di questo impegno, come pure quelli della coppia Douglas Skoog

e Donald West, caratterizzati da uno stile espositivo di taglio più tradizionale. Il testo "Quantitative Chemical Analysis" di Harris è giunto ormai alla sesta edizione, un traguardo normale per un testo didattico diffuso negli U.S.A., un po' ambizioso per un'opera nostrana, mentre "Exploring Chemical Analysis", più giovane di circa dieci anni, è alla terza. Entrambi i libri sono ben noti anche in Italia, essendo stati tradotti e pubblicati da Zanichelli. La prima edizione di "Exploring Chemical Analysis" è comparsa, in lingua italiana, nel 1999 ed è stata accolta con favore. Chi la conosce, sa che sarebbe sbagliato assegnarle sbrigativamente il semplice ruolo di versione ridotta di "Quantitative Chemical Analysis". Anche questa terza edizione mantiene le promesse e un confronto con la sesta edizione di "Quantitative Chemical Analysis" rivela che Harris ha perseguito due obiettivi culturali distinti. Già il titolo dell'opera anticipa i contenuti dell'operazione e spiace che la sua traduzione letterale in italiano non sia stata accolta dall'Editore. Forse è stata giudicata rischiosa per il pubblico italiano, al quale si è preferito proporre il più rassicurante titolo "Elementi di Chimica Analitica". Il libro, come detto nella prefazione, è destinato ad un tipo di studente universitario per il quale la chimica non è l'interesse principale e, verrebbe da aggiungere, per quello dell'Istituto Tecnico Industriale. In questi casi, accanto ai fondamenti della materia, devono emergere le possibilità di applicazione nei campi più svariati ed attuali. E' chiaro che il problema difficile è la scelta degli argomenti e, anche per l'Autore, occorre mettere in conto l'impossibilità di soddisfare le esigenze di tutti. Così, il commento dei lettori americani (?) riportato da Harris: "I like the fact that

*continua a pag. 96*



## Il libro di testo



Gentile collega, senza tema di essere tacciato di piaggeria mi sembra di poter metaforicamente dire, a proposito della nostra rivista, che sul robusto tronco pazientemente coltivato dalla passata gestione, sono stati inseriti alcuni promettenti innesti. Il dibattito che si sta sviluppando sull'insegnamento della chimica ai vari livelli di età, è molto vivace e interessante, stanno emergendo tra i nostri iscritti competenze insospettite e passione per l'insegnamento e soprattutto punti di vista diversi. L'unico neo è rappresentato dal fatto che la cerchia delle persone che discutono, è ancora troppo ristretta nonostante che la rivista si rivolga anche ai docenti universitari ed agli insegnanti non iscritti alla Divisione. Bisognerebbe che la redazione tutta ed anche ogni iscritto o abbonato si adoperasse per allargare la cerchia dei nostri lettori.

Se posso esprimere un altro auspicio, direi che gli argomenti nuovi dovrebbero essere affiancati ad alcuni temi importanti già trattati nel passato, tra questi la qualità dei libri di testo. In questo modo l'interessante dibattito su come insegnare la chimica si allargherebbe agli argomenti connessi. Il tutto potrebbe essere completato da riflessioni sulla formazione e l'aggiornamento degli insegnanti, temi anch'essi complementari.

I libri di testo sono importanti strumenti didattici, rivestono una loro specificità, nel senso che non consistono in "lezioni congelate" e neppure in semplici riassunti di lezioni universitarie, viceversa riepilogano, supportano e completano la lezione del docente, aiutando il discente durante lo studio individuale a ricostruire ed a metabolizzare quanto è stato fatto a scuola.

I libri di testo rappresentano il tormento dei loro autori quando questi non sono presuntuosi. Chi si è cimentato nella scrittura di libri di testo sa che di dover compiere una considerevole fatica per andare incontro alle richieste del mercato (bruttalmente detto, se non si vende è inutile scrivere) senza perdere in rigore scientifico e senza compromettere la dignità di docente. Il mercato, e con questa parola si allude essenzialmente ai colleghi che dovranno adottare il testo, pone dei grossi problemi. Di questo mi sono reso conto recentemente durante un corso di aggiornamento dove ho tentato di avanzare delle proposte *moderatamente innovative* relative ad argomenti usuali e ricorrenti nell'insegnamento a livello della scuola secondaria superiore.

Vorrei sottolineare che non proponevo argomenti chimici nuovi, nel quale caso prevedo che i colleghi mi avrebbero ascoltato con interesse e senza remore mentali, ma osavo indicare in maniera circostanziata ed offrire alla discussione collettiva un modo nuovo di affrontare un argomento usuale.

La maggioranza dei colleghi aveva difficoltà a discutere nel

merito, non capiva perché mi affannassi a proporre modalità nuove, turbando così le loro fragili certezze.

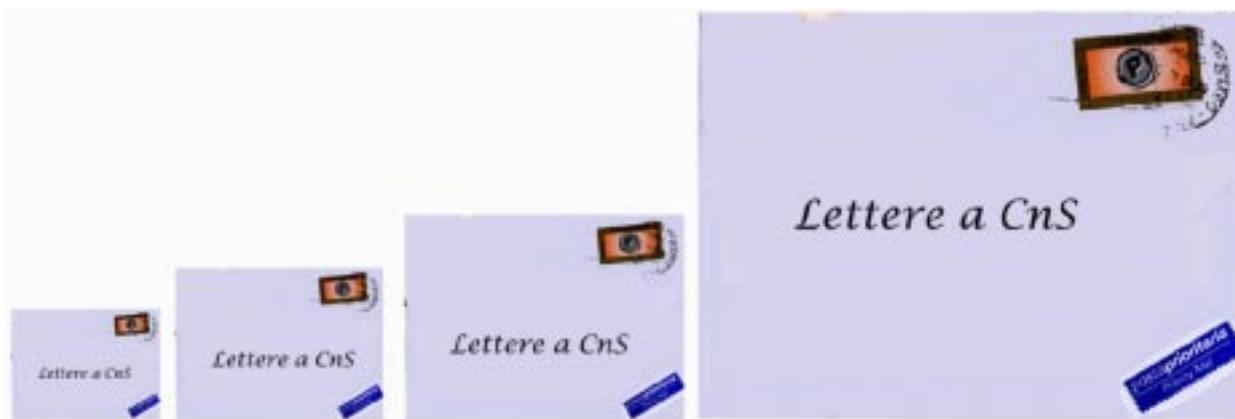
L'autoaggiornamento condotto esclusivamente sui libri scolastici senza una riflessione adeguata su come insegnare, possono produrre una professionalità priva di sicurezze, appoggiata a punti di riferimento fatiscanti. In ogni caso i libri di testo per essere ben accolti dovrebbero adeguarsi, o fingere di adeguarsi, a questo tipo di mercato ma scrivere un buon libro di testo, scientificamente rigoroso, didatticamente efficace, magari anche di basso costo è impresa difficilissima. Alcuni rari libri di testo di successo sono stati scritti, devo dire con molta abilità, da insegnanti che sono riusciti a non turbare troppo le certezze dei colleghi, ad avanzare alcune novità in modo molto edulcorato, fingendo di rispettare la TRADIZIONE.

Altri libri di successo si presentano in modo accattivante e riportano con grande dispiegamento di disegni e fotografie a colore esattamente quanto richiesto dalla maggioranza dei colleghi, errori concettuali compresi. D'altro canto non mi risulta che dei libri per scuola secondaria scritti da professori universitari, spesso a più mani, abbiano avuto un successo strepitoso: in questi testi ci si preoccupava del rigore scientifico, meno dell'esposizione da un punto di vista didattico e si scartavano, impoverendo incredibilmente il discorso, ogni argomento ritenuto minimamente arduo. L'amara filosofia che se ne trae è che se un libro di testo non si vende, è bene che l'autore si scelga una buona palestra e si dedichi alla salute del corpo, infatti l'editore dopo un paio di tentativi butta ogni cosa al macero.

La gravità della situazione si percepisce quando consisti delle SSIS, segnati irreversibilmente dal fatto di avere frequentato brevi corsi di tirocinio, stando gomito a gomito con insegnanti in servizio, o dal fatto di avere avuto sporadiche esperienze scolastiche come supplenti, chiedono di allinearsi con la prassi più tradizionale, di usare i libri di testo come "bibbia dell'insegnante", di riprodurre uno stereotipo da loro indelebilmente assimilato come studenti liceali.

Essi non distinguono, e forse non gl'importa di distinguere, tra una pratica artigianale ed una professionalità docente vera. Gentile collega, nella prossima rubrica o in una nota breve vorrei esaminare un libro di testo francese del 1905; è stato scritto sulla falsa riga di un rigido programma ministeriale di stampo napoleonico, sulla base delle conoscenze di allora. A riprova del tradizionalismo degli insegnanti posso dire che tale testo assomiglia in modo impressionante ad un libro di testo che intorno all'anno 1950 era adottato nel mio liceo.

In fondo non si trattava altro che di invertire lo zero con il cinque e tutto rimaneva invariato, nel modo più rassicurante e...tradizionale!



Gent.mo professore,  
dopo aver letto con attenzione e curiosità le varie opinioni in merito agli orbitali, riportate negli ultimi numeri di CnS, (opinioni che seguono dal primo articolo del prof. Mirone di molti anni fa), ho riletto un mio "raccontino", nato nel classico momento di estrosità, che capita a noi docenti della scuola media superiore, quando si cerca di ristabilire l'equilibrio mentale brutalmente naufragato nella pozzanghera melmosa dell'analfabetismo di ritorno delle nuove leve, e destinato all'unico scopo di dimostrare a me stessa di essere ancora intellettualmente viva dopo quasi trent'anni di lotta con le turbe adolescenziali.

Nella rilettura ho scoperto che avevo inventato una simpatica favola che parla anche degli orbitali, senza farne menzione. Naturalmente, trattandosi di una favola, c'è qualche "licenza poetica", ma nell'insieme è una lettura scorrevole e .. (anche a detta della collega di lettere a cui l'ho proposta) istruttiva.

Pertanto l'allego a questa lettera, per offrire a Lei ed ai suoi colleghi lo spunto per un sorriso.

Treviglio 24 aprile 2002

### ... E COSÌ.. NACQUE LA VITA !!

Narra la storia che un giorno...nella notte dei tempi, anzi al tempo "Zero", esistevano due famiglie nell'Universo, quella degli Adroni, ben pasciuti e di carattere estroverso, cordiale, pronti a familiarizzare tra loro, e quella dei Leptoni, decisamente diversi, erano infatti piccoli, egoisti e scorbutici, non si piacevano più di tanto nemmeno tra loro, ognuno voleva il suo spazio, anche se erano curiosi, veloci e molto intelligenti.

Le due famiglie erano numerosissime perché erano composte da milioni di milioni di milioni di piccoli quark che giravano liberi ed infelici nell'universo, perché erano soli e si annoiavano in tanto vuoto, volevano qualcuno con cui giocare, e, poiché erano in tanti, statisticamente logico per la legge dei grandi numeri, un giorno tre quark della famiglia degli Adroni si incontrarono: uno era rosso, uno verde, uno blu e finalmente si misero a giocare fra loro tirandosi addosso vicendevolmente delle forze di colore, dette in gergo gluoni, che li facevano variare, ma in modo che ce ne fosse sempre uno per ogni colore e che il loro gruppo fosse visto sempre come bianco, così non poteva venire colpito dalle forze di colore di altri.

Anche altri Adroni si incontrarono, e fecero lo stesso gioco, ed alcuni gruppi si misero a fare i protoni, perché due erano quark "up", felici d'essere fatti così, ed uno era un quark "down", un po' giù, ma non sapeva per quale motivo.

Altri fecero i neutroni perché erano due "down" ed un "up", comunque niente di male poiché in fondo si sentivano ... neutri.

Poi un giorno protoni e neutroni si incontrarono ed inventarono un nuovo gioco, fare il nucleo mettendosi a coppie fisse: protone con neutrone, una sola coppia, due coppie, tre, quattro, ecc. Era bello stare insieme, e tutti trovavano il gruppo di loro gradimento.

Il nucleo, però, risultava "carico" della strana forza che distingueva i protoni, una carica positiva, come l'allegria, legata ai quark "up", anche se un po' spenta da quello "down" ma sufficiente da essere un'unità positiva, che attirava chiunque fosse d'umore negativo, come ad esempio gli elettroni, strani tipi della famiglia dei Leptoni, quelle "particelle" dalla natura non ben definita, duplice, non ben capiti da nessuno, tanto più piccoli di protone e neutrone, talmente piccoli e veloci da non essere mai localizzati con sicurezza, e, perciò, in grado di spiare la felicità del nucleo da una certa distanza, attratti da una forza più debole di quella che lega i protoni e i neutroni, ma tanto importante da non lasciarli scappare, quindi incapaci di avvicinarsi più di tanto, ma riuscendo a rinnovare il gioco che divenne così il "gioco dell'atomo", talmente bello e perfetto da diventare stabile nel tempo.

Se un elettrone vedeva un protone da solo, gli si piazzava ad una certa distanza e giocavano all'atomo d'idrogeno. Ogni tanto l'elettrone dell'idrogeno cambiava gruppo, lasciando solo il protone, che non piangeva di sicuro, visto che un altro atomo che lo volesse per giocare certo lo trovava!

Nel tempo si formarono nuclei di due protoni e due neutroni, e due elettroni spiavano nei dintorni, e fu il gioco dell'Elio, poi quello di tre protoni e tre neutroni, e tre elettroni in giro nei dintorni e fu il gioco del Litio, e quattro, quattro, quattro ... e cinque, cinque, cinque... e otto, otto, otto che fu quello dell'Ossigeno, e via così fino a cento e più, e, per alcuni, al gioco del nucleo si aggregarono altri neutroni, che, cicciotti com'erano, lo rendevano solo più pesante, ma il nome era sempre uguale, (ad esempio l'ossigeno restava ossigeno, il carbonio restava carbonio,) cambiava solo perché diventava quello dell'isotopo del ..., cioè lo stesso, ma faceva più figura, perché nel gruppo degli atomi si notava un po' di più!

Il nome lo sceglievano i protoni, perché erano quelli più attivi, e non accettavano mai di cambiare il loro numero nel gruppo. Se arrivavano neutroni ..ben accetti! Se gli elettroni volevano andare o venire ... tutto OK ! Ma i protoni, quelli che c'erano restavano, ed il nome era scelto da loro!

Ed ogni atomo divenne unico, con il suo numero di protoni, il suo peso, (dovevano, però, tener conto anche di quelli

che avevano neutroni in più, perché la famiglia degli Adroni non si faceva certo mancare l'energia, che era il loro cibo, ed erano piuttosto pesantini tutti!). Quanti atomi diversi si formarono!

C'erano atomi con 1 oppure 2 o 3 o...6, 7, 8...protoni nel nucleo ... Potevano essere messi in fila in base a questo numero, perché era un numero caratteristico d'ognuno, che non variava mai, tanto da avere un titolo : " Numero Atomico", ed un simbolo : " Z ".

Poi, un giorno, nel futuro rispetto a quel tempo, il solito patito dell'ordine, osservando tutti quegli atomi, si accorse che molti di loro si comportavano nella stessa maniera.

Guarda caso, c'erano quelli che non sopportavano assolutamente gli elettroni più lontani, forse perché, essendo in pochi ronzavano in giro come matti dando fastidio anche a quelli più sotto, che se ne stavano ben ordinati in spazi loro, senza interferire con quelli del piano inferiore, come se fossero in un condominio di gente educata, ed ognuno avesse la sua cameretta nell'appartamento, da dividere solo con un altro elettrone, ma rispettando ognuno la privacy dell'altro. Quelli dell'attico invece... elettroni maleducati!

Poi c'erano quelli che cercavano di acquistare a tutti i costi qualche elettrone da infilare nell'ultima cameretta disponibile, così da completare il piano, e guadagnare qualche grado di stabilità (cioè la loro moneta pregiata) !

Infine c'era qualcuno, pochi in verità, che non avevano preferenze, nelle camere c'era tanto spazio occupato quanto libero, e allora per loro era indifferente se affittare ad altri elettroni o liberare il piano, anzi facevano spesso come nel diamante, mettevano a disposizione le camere tra di loro, con poche eccezioni, per l'idrogeno o l'ossigeno ad esempio.

Allora, se si potevano mettere in fila gli atomi ordinandoli secondo il numero atomico "Z", bastava andare a capo quando serviva, e si potevano mettere in colonna tutti quelli che si comportavano nella stessa maniera!

Accidenti, deve aver esclamato Dimitri Mendeleev (il patito dell'ordine e, ma solo per caso, anche chimico), così sarà possibile prevedere cosa possono fare gli atomi nei loro giochi! Così nacque la Tavola Periodica Degli Elementi, che, certo per Dimitri era ancora piena di caselle vuote visto che era nell'anno 1872, ma col tempo...

E l'Universo, tornando al tempo zero, divenne il tavolo di un grande gioco dove tutto cambiava di istante in istante, perché ogni atomo era pieno di energia, pochi erano al gran completo e non cercavano più compagni per rendere tutto più divertente, mentre la maggior parte voleva mutare, come già detto, magari per togliersi di torno qualcuno di quei fastidiosi elettroni che disturbavano tutti, oppure acquistare qualche elettrone in più per sentirsi più tranquilli e stabili.

E allora? Esiste la legge del baratto non è vero? Io do un elettrone a te, e tu ti leghi a me così il gioco prende una nuova forma, più bella anche da vedere.

Fu così che, ad esempio, l'Ossigeno, che cercava due elettroni, si legò con due Idrogeni, che dell'elettrone che avevano non ne volevano sapere, e nacque la prima molecola d'acqua!

La nuova regola era dunque formare gruppi di atomi, per avere sempre nuovi giochi chiamati molecole.

Che meraviglia! Molecole leggere, leggere come due ossigeni legati tra loro, o due idrogeni legati tra loro, così da poter mettere i due elettroni (uno a testa) in comune, così uno poteva pensare fossero entrambi dell'altro e viceversa, erano così leggeri da volare nell'universo con una specie di sibilo ...Gaasssss, da cui il nome gas.

Altre molecole formate da tre atomi, come l'Acqua, non resistevano a stare lontane tra loro, perché l'ossigeno aveva una forza di attrazione irresistibile per gli idrogeni, anche quelli delle altre molecole, e gli idrogeni (poco seri!), erano indifferenti a chi si legavano, un po' con questo, un po' con quello, più forte con uno, ma... una sbirciatina anche all'altro! , tanto da generare una maniera di definire questi legami poco seri, (ma tanto veri da generare spesso divorzio da una molecola e matrimonio con l'altra), con il nome di "legame idrogeno".

Quando avveniva il "divorzio - matrimonio" si parlava di un nuovo gioco chiamato D.I.A. , cioè della dissociazione ionica dell'acqua, (responsabile di quel tormentone dei giorni nostri che si chiama pH).

Però che bella struttura era nata! Adatta a formare piccole sfere, dette gocce, oppure grandi agglomerati, detti mari. Qualcuno, molti anni dopo, guardandola disse : "è liquida"! E da quel giorno l'acqua ebbe riconosciuto lo stato di Liquido a tutti gli effetti di legge! (A meno che non faccia tanto freddo da indurre le molecole a legarsi stabilmente fra di loro diventando un solido, o tanto caldo da farle allontanare le une dalle altre piene di tanta energia da volare via come gas.)

Altre molecole, più serie, erano formate da gruppi di quattro, cinque, sei o più atomi, e davano solo legami solidi, unendosi in insieme tutti della stessa specie, come, ad esempio, il diamante, che è formato interamente di atomi di carbonio, (legati fra di loro per mezzo di quei dispettosi quattro elettroni, che gironzolano nella parte più lontana dal nucleo, e che non fanno altro che odiarsi, perciò si mettono il più distanti possibile, come sui vertici di una piramide triangolare), oppure unioni stabili tra atomi diversi, come nel gesso, formato da un calcio, uno zolfo e quattro ossigeni , che, per completare il divertimento, infilano nella struttura anche qualche molecola di acqua!

Ma il gioco più bello lo inventarono proprio gli atomi di carbonio, quando si unirono tra di loro in catena, e, con l'aiuto di tanti idrogeni e di qualche ossigeno e qualche azoto, inventarono tutta una serie molecole, dette "amminoacidi", capaci di congiungersi poi tra di loro, e, prova e riprova un giorno riuscirono a fare sequenze tanto lunghe da diventare "proteine" e... e qui la storia può continuare finché dura la vita!

**Annamaria Gengaro**

(docente di chimica all'ITIS "Righi" di Treviglio)

**[annagengaro@virgilio.it](mailto:annagengaro@virgilio.it)**

continua da pag. 92

your book is short, but it would be even better if you included (*state favorite topic here*)”, risulterà senz’altro condiviso dai lettori italiani, spesso critici e non sempre disposti ad utilizzare più testi didattici in contemporanea. Accantonato ciò, va detto che quest’*esplorazione* dell’analisi chimica (meglio della chimica analitica) si svolge attraverso un percorso logico che tocca la misurazione chimica, le attrezzature di base, gli strumenti matematici e statistici, i metodi di taratura e l’assicurazione di qualità, le tecniche analitiche classiche e strumentali. Le tecniche classiche, principalmente quelle di titolazione, ma con un apposito capitolo dedicato alla gravimetria ed all’analisi per combustione, sono precedute da una esauriente trattazione degli equilibri ionici in soluzione. Così, dopo un capitolo d’introduzione agli equilibri acido-base, si passa ai tamponi, poi alle titolazioni acido-base, ai sistemi poliprotici, alle titolazioni

complessometriche ed ai sistemi ossido-riduttivi. Non si trascura il concetto di attività e l’uso dei coefficienti di attività, argomenti riuniti, con la guida ad un trattamento sistematico dell’equilibrio e all’uso delle equazioni di composizione frazionale, in un unico capitolo. Certo, la trattazione delle tecniche strumentali appare limitata ma, volendo introdurre anche l’elettroforesi capillare e l’abbinamento plasma-massa in un testo del genere, i sacrifici non si potevano evitare. Quest’ultimo argomento è una novità rispetto alla precedente edizione, così come l’assicurazione di qualità, i fogli di lavoro Excel, alcuni problemi ed esempi, di notevole attualità ma, forse, un po’ sofisticati. In conclusione, l’opera non delude le aspettative di tutti coloro che si sono adoperati per innovare l’insegnamento della chimica analitica e che hanno trovato nei libri di questo Autore, puntualmente aggiornati, numerosi e validi spunti di supporto al loro impegno didattico.

Marco Taddia



Università di Perugia



Società Chimica Italiana  
Divisione di Didattica



Assisi  
Chiesa di San Pietro

## IV<sup>a</sup> Conferenza Nazionale sull’Insegnamento della Chimica

*Il pensiero chimico e la formazione scientifica  
nelle riforme della scuola*

Assisi 9-11 dicembre 2004

Alla realizzazione della Conferenza collaborano l’*Università di Perugia* e la *Sezione Umbria* della Società Chimica Italiana.

AIF e ANISN partecipano alla Conferenza con i rispettivi Presidenti *Riccardo Govoni* e *Vincenzo Terreni*.

### Sede della Conferenza:

Cittadella Ospitalità della Pro Civitate Christiana, via Ancaiani 3 – 06081 Assisi (Perugia)

### I Temi trattati e la scheda di partecipazione a pagina 99-100 del seguente fascicolo

**Quota di partecipazione:**

• 30,00	Soci Insegnati
• 50,00	Insegnanti NON Soci
• 100,00	Soci SCI
• 150,00	NON Soci

### Sistemazione alberghiera:

Il complesso congressuale della Cittadella offre un totale di 163 posti letto, di cui circa 70 nella zona anfiteatro, con quota (per persona) di pernottamento e piccola colazione, di • 30,00 in camera doppia; • 25,00 in camera tripla; • 40,00 in camera singola e • 45,00 in camera doppia uso singola.

# Science on Stage

## Presentazione

“*Science on Stage*” è un progetto europeo che intende raccogliere quanto di meglio, di innovativo, di stimolante si propone in Europa per la diffusione delle conoscenze nel campo delle Scienze sperimentali. Esso si configura come la naturale evoluzione del progetto “Physics on Stage”, giunto nel 2003 alla sua terza edizione e tenutosi nel novembre 2003 a ESTEC, Noordwijk, Olanda.

Come “Physics on Stage” esso è promosso dal CERN, dall’ESO e dall’ESA con la collaborazione di altre organizzazioni che fanno parte dell’EIROforum; si avvale inoltre della collaborazione dell’EAAE (European Association for Astronomy Education) e dell’EPS (European Physics Society). In Italia il lancio del concorso è promosso da: A.I.F. (Associazione per l’Insegnamento della Fisica), A.N.I.S.N. (Associazione Nazionale Insegnanti di Scienze Naturali), DD/SCI (Divisione di Didattica della Società Chimica Italiana), la sezione italiana di E.A.A.E., I.N.F.M. (Istituto Nazionale di Fisica della Materia), I.N.F.N. (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare), I.F.G.A. (Istituto di Fisica Generale Applicata)/Sez. di Storia della Fisica, Università degli Studi di Milano. Sostiene il progetto la Direzione Generale per gli Ordinamenti Scolastici del Ministero dell’Istruzione, dell’Università e della Ricerca (MIUR).

Nelle tre edizioni passate, il progetto “Physics on Stage” ha avuto molto successo: ha portato centinaia di delegati di tutti i paesi a contatto con i più importanti centri europei di ricerca scientifica ed ha favorito la conoscenza di proposte didattiche e di formazione innovative nel campo delle scienze fisiche. L’allargamento degli enti promotori intende continuare a favorire gli effetti benefici del progetto coinvolgendo tutte le scienze.

Alla realizzazione del progetto è demandato l’International Steering Committee (ISC) formato dai rappresentanti degli organismi promotori.

### **Il programma si propone i seguenti obiettivi:**

- organizzare un festival che si terrà nell’autunno del 2005, presso il CERN di Ginevra, che stimoli la diffusione di materiali e metodi educativi efficaci e identifichi i modi con cui sostenere e motivare gli insegnanti affinché migliorino il proprio insegnamento nelle discipline scientifiche;
- estendere, in numero e attraverso le varie discipline, la rete europea di insegnanti esperti nella didattica e nella divulgazione scientifica;
- mettere a disposizione della comunità degli insegnanti di discipline scientifiche le considerevoli competenze delle principali organizzazioni europee che si occupano di ricerca attraverso l’European Intergovernmental Research Organisations (EIROs).

### **I gruppi cui il programma è rivolto sono:**

- gli insegnanti: principalmente quelli della scuola secondaria senza escludere quelli della scuola primaria e dell’università;
- i giovani, attraverso i loro insegnanti;
- i ricercatori universitari che promuovono iniziative di carattere didattico con gli insegnanti.

Le nazioni interessate sono 22 e l’Italia potrà partecipare con una folta rappresentanza (negli anni scorsi 30 delegati).

### **In Italia le attività preparatorie alla partecipazione all’evento europeo sono coordinate dal National Steering Committee (NSC) che dovrà:**

1. favorire la diffusione del bando di partecipazione al progetto;
2. individuare le iniziative, a carattere nazionale o locale, che riguardino strategie didattiche innovative ed efficaci e che coinvolgano docenti motivati a partecipare al progetto;
3. organizzare un evento nazionale finale, da tenersi nella primavera del 2005, che consenta la selezione dei delegati che parteciperanno al festival europeo. Il programma di questo evento nazionale è ancora da definire e, nei suoi dettagli, sarà reso noto a tutti coloro che concorreranno al bando e, comunque, sarà pubblicato sul sito [www.pd.astro.it/eaee/Scienceonstage/](http://www.pd.astro.it/eaee/Scienceonstage/)
4. favorire la partecipazione dei delegati all’evento finale europeo che si terrà nell’aprile 2005.

### **L’evento finale europeo consisterà in:**

- speciali performance teatrali, in cui la meraviglia delle scienze sperimentali sia presentata in modo spettacolare e divertente;
- presentazioni plenarie “on stage” (sul palcoscenico), veri e propri show a tema scientifico;
- workshop in parallelo su temi rilevanti per l’insegnamento delle discipline scientifiche;
- una Fiera dove ogni nazione presenta i lavori selezionati da ciascun NSC: tali lavori rappresenteranno il meglio della produzione didattica degli insegnanti della scuola primaria e secondaria;
- un European Science Teaching Award, un premio in denaro teso a promuovere la prosecuzione delle iniziative; esso sarà assegnato dall’ISC, sulla base dei voti espressi dai delegati;
- seminari tenuti da scienziati di alto livello professionale.

# Bando

1. La Commissione Italiana del Science on Stage (SoS) promuove la presentazione di un progetto didattico innovativo relativo all'insegnamento delle Scienze sperimentali (fisica, chimica, biologia, astronomia, ecc.) che abbia le caratteristiche della originalità e della attrattiva ed efficacia didattica.
2. Il progetto può riguardare i più vari aspetti della didattica delle discipline scientifiche: apprendimento, progettazione e sperimentazione di percorsi e/o materiali didattici, innovazione didattica, raccordo dell'attività in classe con l'esperienza quotidiana, esperimenti proposti anche in forma di gioco o di spettacolo, contributo delle nuove tecnologie informatiche alla didattica delle scienze sperimentali.
3. La presentazione dei progetti consentirà di effettuare la selezione dei delegati italiani che parteciperanno all'evento finale del SoS.
4. La selezione avverrà in due tempi. Inizialmente saranno scelti i lavori che consentiranno agli insegnanti di partecipare all'evento nazionale; a seguito di questo evento sarà fatta la designazione ufficiale dei delegati.
5. Il numero dei progetti che rappresenteranno l'Italia all'evento finale europeo sarà definito in modo insindacabile dal NSC.
6. Il progetto potrà essere presentato da un gruppo di insegnanti, che l'hanno realizzato in collaborazione, fermo restando che ogni progetto dovrà avere un solo referente.
7. La realizzazione del progetto è a carico dei presentatori: si suggerisce agli insegnanti interessati di coinvolgere la propria istituzione scolastica inserendo il progetto nel POF relativo all'anno scolastico 2004-05
8. Le spese di viaggio e soggiorno per la partecipazione all'evento nazionale saranno a carico del NSC per il solo referente del progetto o per un suo sostituto.
9. Le spese di viaggio e soggiorno per la partecipazione all'evento finale europeo saranno a carico degli organizzatori europei per i soli delegati selezionati dal NSC.
10. La presentazione del progetto avrà un'ampiezza di massimo tre pagine e potrà essere corredato da fotografie. Essa dovrà illustrare: 1) il settore di riferimento in relazione al programma del Science on Stage (fiera, presentazione sul palcoscenico o workshop); 2) gli obiettivi didattici e culturali; 3) il tema affrontato; 4) i contenuti innovativi; 5) l'indicazione delle modalità di verifica per la validazione della proposta e dei suoi obiettivi; 6) le collaborazioni e i rispettivi ruoli nel lavoro svolto; 7) l'indicazione di chi, in caso di vittoria, sarà delegato a portare il progetto all'evento finale (è raccomandata la conoscenza dell'inglese, lingua ufficiale dell'evento europeo, per usufruire di tutte le opportunità offerte dal programma di tale evento).
11. Gli interessati al concorso dovranno far pervenire il progetto, entro i termini che saranno indicati sul sito [www.pd.astro.it/eaee/Scienceonstage/](http://www.pd.astro.it/eaee/Scienceonstage/) a partire dal mese di settembre 2004<sup>1</sup>, per posta al seguente indirizzo: Comitato Euroscienza - c/o Laboratori Nazionali Gran Sasso – SS 17/bis – 67010 Assergi (L'Aquila) o, preferibilmente, per e-mail a [euroscienza@lngs.infn.it](mailto:euroscienza@lngs.infn.it), corredato da una domanda di partecipazione con l'indicazione del domicilio, del recapito telefonico e dell'indirizzo e-mail personali, l'indicazione dell'indirizzo, del recapito telefonico e di posta elettronica della scuola in cui s'insegna secondo il modulo scaricabile dal sito. Nella domanda si devono indicare inoltre il titolo del progetto, lo stato di servizio e la materia di insegnamento e dichiarare se si è partecipato o no alle precedenti edizioni del POS e/o se si è partecipato ad altri concorsi nazionali; in tal caso va allegato anche il bando di partecipazione relativo.
12. La selezione dei progetti avviene su insindacabile giudizio dell'NSC. Sono criteri di valutazione:
  - Il carattere innovativo della proposta per l'insegnamento delle scienze sperimentali;
  - La dimensione europea;
  - Il carattere pluridisciplinare;
  - La spendibilità in più ambiti scolastici;
  - La correttezza e l'approfondimento dei contenuti scientifici;
  - L'indicazione delle modalità di verifica per la validazione della proposta e dei suoi obiettivi;
  - L'originalità e l'efficacia comunicativa;
  - La presentazione da parte di un insegnante che non abbia già partecipato alle passate edizioni del Physics on Stage;
  - Avere vinto nel 2004 un concorso nazionale i cui criteri di selezione siano simili a quelli qui indicati

Tutte le informazioni relative alla manifestazione europea delle passate edizioni sono disponibili sul sito [www.physicsonstage.net](http://www.physicsonstage.net). Tutti gli aggiornamenti relativi al progetto Science on Stage saranno reperibili sul sito [www.pd.astro.it/eaee/Scienceonstage/](http://www.pd.astro.it/eaee/Scienceonstage/).

---

La DD-SCI è rappresentata nel National Steering Committee (NSC) da **Maria Vittoria Massidda**  
[vmassidda@tiscalinet.it](mailto:vmassidda@tiscalinet.it) .

---

**1** Si precisa che la data di scadenza inizialmente indicata in talune sedi è slittata per ragioni che non dipendono dal National Steering Committee: l'International Steering Committee, infatti, contrariamente a quanto sperato, è ancora in attesa di conoscere quali saranno le collaborazioni internazionali e non ha ancora definito il programma di lancio ufficiale del progetto. Non appena questo avverrà se ne darà immediata informazione sul sito nazionale del Science on Stage e conseguentemente saranno fissati i termini per la presentazione dei progetti. La data comunque cadrà o nel mese di dicembre 2004 o nel gennaio 2005.

## IV<sup>a</sup> CONFERENZA NAZIONALE DELLA DIVISIONE DI DIDATTICA DELLA SCI

### I TEMI

La tradizionale Conferenza Nazionale si tiene quest'anno in un momento particolarmente delicato del già difficile percorso della riforma della scuola. Dall'inizio dell'anno sono in discussione gli Obiettivi Specifici di Apprendimento per i licei. Si stanno definendo quindi i contenuti dell'insegnamento delle discipline scientifiche e, per la chimica, si deve rivalutare la sua specificità ed autonomia. La Divisione, interpellata dal MIUR, ha avanzato in questo senso proposte articolate e specifiche. In dicembre dovremmo essere in condizione di conoscere quante e quali di esse saranno state accolte. **Il destino dell'insegnamento della chimica con gli elementi che avremo a quel tempo a nostra disposizione sarà dunque il tema obbligato e principale della Conferenza.** Da questo momento a quei giorni si cercherà di preparare una discussione approfondita invitando alla Conferenza i protagonisti delle vicende di questi mesi e dei prossimi.

**Il drammatico calo delle vocazioni agli studi delle scienze sperimentali è l'altro tema obbligato** del nostro incontro. Molti sintomi fra cui ad esempio la contraddizione fra la crescente curiosità dei giovani per la scienza spettacolo e il preoccupante disinteresse e scarsa disponibilità per il pensiero scientifico, rivelano che si tratta di un fenomeno complesso nella evoluzione culturale del Paese. Per la chimica il fenomeno è aggravato dalla natura stessa dei concetti fondanti di questa disciplina, relativamente meno intuitivi. Si cercherà perciò di affrontarne l'analisi con l'aiuto di esperti dell'Istituto di Scienza e Tecnologia della Cognizione del CNR (Roma) e dell'Istituto di Psicologia dell'Università di Padova. Nel contesto pedagogico si affronterà il

tema del **linguaggio scientifico e la lingua veicolare nell'insegnamento delle scienze.**

Uno sguardo all'Europa sarà dato con l'esposizione del **progetto internazionale "Scienze on Stage"** L'iniziativa è rivolta a raccogliere i migliori progetti che stimolano i giovani e li avvicinano alle scienze. Si conosceranno i progetti elaborati a livello internazionale e si discuteranno eventuali proposte da inserire, in questo spirito, nel programma della Divisione

Attiene invece alla nostra vita associativa la serie di interventi che illustreranno l'**attività dei nostri referenti regionali COREFAC.** Sono i primi risultati della decisione di stimolare i contatti con le istituzioni scolastiche a livello regionale per una diffusione ed un'azione capillare della Divisione.

La vita associativa della Divisione si esprime e si alimenta con l'informazione. Essa è ormai ricca sia dello strumento tradizionale del nostro periodico **"La Chimica nella Scuola"** come dell'attività informatica del Bollettino elettronico DiDi reperibile sul sito <http://www.minerva.unito.it> <http://www.ciam.unibo.it/didichim/>

Destineremo infine una Tavola rotonda alla collaborazione con le altre discipline scientifiche sperimentali di base. Hanno accettato di intervenire i Presidenti della Associazione AIF per la fisica e ANISN per le scienze naturali. Si allargherà con loro ed altri invitati, la discussione dei diversi punti di vista sul tema generale del convegno: come trovare un terreno di collaborazione intellettuale e professionale coinvolgendo esperti e gruppi di lavoro sia nell'insegnamento, che nella ricerca didattica. Il successo della Conferenza dipende quasi esclusivamente dalla partecipazione attiva dei soci. I membri del Direttivo e il COREFAC sono personalmente impegnati nell'azione capillare di preparazione.

**Prof. Giacomo Costa**  
*Comitato organizzatore*

## **SCHEDA DI PARTECIPAZIONE**

Intendo partecipare alla **IV Conferenza Nazionale** della Divisione di Didattica della SCI  
**Assisi 9 - 11 dicembre 2004**

Cognome e nome .....

Ente di appartenenza .....

Indirizzo per l'invio delle comunicazioni .....

.....

e-mail: .....

Insegnate Socio SCI:      SI      NO

Docente Socio SCI:      SI      NO

Desidero presentare una comunicazione scientifica      SI      NO

Desidero presentare una comunicazione poster      SI      NO

Titolo:

Preso atto della quote di iscrizione, pagherò la quota direttamente all'atto della registrazione presso la Sede della Conferenza

Data .....

Firma

La presente scheda deve essere inviata per posta, fax o e-mail ad uno dei seguenti indirizzi:

**Prof. Giacomo Costa**

Dipartimento di Scienze Chimiche  
Via Giorgieri, 1  
34127 Trieste (TS)

Fax 040 5583903

e-mail: costa@dsch.univ.trieste.it

**Dr. Pasquale Fetto**

Facoltà di Medicina Veterinaria  
Via Tolara di Sopra, 50  
40064 Ozzano dell'Emilia (BO)

Fax 051 6711157

e-mail: pasquale.fetto@unibo.it