

1874: LA NASCITA DELLA STEREOCHIMICA

Renato Noto

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF),
Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze - Edificio 17, renato.noto@unipa.it*

Nel 1874 due giovani chimici, l'olandese Jakobus H. van't Hoff (1852-1911) e il francese Joseph A. Le Bel (1847-1930), pubblicarono quasi contemporaneamente ma separatamente due lavori che gettarono le basi di quella che da lì a qualche anno (1878) sarebbe stata battezzata come Stereochimica. I due lavori chiarivano quali erano le condizioni che dovevano soddisfare le molecole affinché potessero ruotare il piano della luce polarizzata, ovvero, potessero dar luogo al fenomeno dell'enantiomorfismo: esistere come oggetto e immagine speculare non sovrapponibile.

Saranno brevemente discussi i due punti di vista, come questi furono accolti dalla comunità scientifica e l'impatto che tali pubblicazioni ebbero sugli sviluppi della chimica.

Bibliografia

Van't Hoff J. H., 1874. *Archives de Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles*, 9, pp. 445-454.
Le Bel J. A., 1874. *Bulletin de la Société Chimique*, 22, pp. 337-347.

JOSEPH ACHILLE LE BEL (1847-1930): FROM PEHELBRONN OIL TO ASYMMETRIC CARBON

Fauque Danielle^{1,2}

¹Laboratoire Études sur les sciences et les techniques (EST)-Groupe d'histoire et de diffusion des sciences d'Orsay (GHDSO), Université Paris-Saclay, Bâtiment 407, 15 rue Georges Clémenceau, 91400 Orsay (France)

²Société française d'histoire de la chimie (SFHC), 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris (France)

danielle.fauque@universite-paris-saclay.fr

Joseph Achille Le Bel, a young graduate of the École Polytechnique, ran the family business exploiting the oil fields of the Bas-Rhin (France). The Pechelbronn deposit was of particular interest to him. Petroleum distillation made it possible to obtain heavy oils that could be used for lubricating. But light oils, too, offered a promising commercial outlet. Le Bel published very little before 1874 and left no laboratory notebooks from this period. His first papers (1871-72) followed a classic experimental procedure, which consisted in starting with crude oil and distilling it in a commercial manner so as produce by-products.

But a series of relevant observations diverted him from the search for immediate industrial profit and directed his attention to an anomaly in rotating power. At the time, this physical phenomenon was considered irrelevant to the classic analytical approach, which chemists conventionally applied to the determination of a body and its properties.

The study of the substances extracted from successive distillations put Le Bel on the path to an active isoamyl alcohol, which led him to the conclusion that the rotatory power is inherent to the internal structure of the molecule. From this, it followed that as long as the structure was remained the same, so too did the rotary power. In 1874, Le Bel defined the general rules of that would be call later “theory of asymmetric carbon”, in an article explaining and theorizing his observations: *On the structures which exist between the atomic formulae of organic bodies and the rotary power of their dissolutions (Bulletin de la Société chimique de Paris, vol. 22, p. 337-347).*

In this presentation, I would retrace the experimental approach that led Le Bel to the elaboration of his insight into the context of the work done in the laboratory of Charles Adolphe Wurtz in Paris.

Bibliography

Le Bel J.A., 1872. Sur les carbures pyrogénés de Pechelbronn”, *Comptes rendus hebdomadaires de séances de l'Académie des sciences (CRAS)*, t.75 (juillet-décembre), pp. 267-268.

Le Bel J.A.,1873. Procédé pour préparer l'alcool amylique actif, *CRAS*, t. 77 (juillet-décembre), pp. 1021-1024.

Le Bel J.A.,1874. Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 22, pp. 337-347.

Streicher J.C., 2015. *Joseph Achille Le Bel, Pechelbronn et la chimie 3D*, Strasbourg Jérôme Do Bentzinger Éditeur.

Federlin P., 1994. J.A. Le Bel, des pétroles du Bas-Rhin à la théorie de la dissymétrie moléculaire, *La chimie et l'Alsace de 1850 à 1920*, special issue, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 833/2, pp. 97-102.

PASTEUR E VAN'T HOFF. IL RUOLO DELLA CHIMICA E DELLA FISICA NELLO STUDIO DELLE SOSTANZE NEL 1848 E NEL 1874

Eugenio Torracca

via L. van Beethoven 4 00061 Anguillara Sabazia, etorracca@os.uniroma3.it

Con questo contributo desidero mettere a confronto le ricerche che, a distanza di 26 anni, vennero svolte sulla “dissimmetria molecolare” da L. Pasteur e J.H. van't Hoff.

Entrambi sono all'epoca delle loro ricerche molto giovani - l'uno francese, di ventisei anni, l'altro olandese, di ventidue - ed iniziano la loro carriera in maniera folgorante: il primo, dimostrando che l'acido racemico era una miscela di due sostanze identiche in tutto, eccetto che per la loro attività ottica e scoprendo quindi che alcune molecole avevano il loro “doppio”; il secondo, spiegando moltissimi casi di isomeria irrisolti con il suo modello dell'atomo di C tetraedrico.

Pasteur lavora sui problemi messi a fuoco nel suo lavoro del 1848 per una decina d'anni; van't Hoff torna periodicamente sull'argomento della sua tesi, ma è attratto da altri problemi generali della Chimica Fisica (nell'assegnazione del Nobel, non vengono menzionati i suoi contributi alla stereochimica).

Noi siamo abituati a collegare la nascita della stereochimica al lavoro di van't Hoff del 1874, eppure Pasteur in una conferenza del 1883 non fa il minimo accenno al contributo del chimico olandese e lega gli sviluppi della stereochimica alle sue ricerche e a quelle di Le Bel e di Jungfleisch. È un atteggiamento del tipo di quello del suo collega Wurtz (la Chimie est une science française) o, in effetti, c'è una linea abbastanza esclusiva che lega Pasteur e Le Bel alla cristallografia e agli studi sull'ottica realizzati in Francia nella prima metà dell'Ottocento?

Pasteur lavora con le “molecole dissimmetriche”, le manipola, risolve miscugli racemici, scopre che gli organismi viventi interagiscono con una sola delle due forme, ma all'epoca non ha a disposizione i termini del linguaggio chimico necessari a definire la dissimmetria.

van't Hoff ha invece tutti gli elementi necessari per passare alla terza dimensione facendo convergere il punto di vista chimico e fisico sul problema della dissimmetria. Come in gran parte della Chimica dell'Ottocento, le isomerie sono il problema e la soluzione del problema.

In questa relazione cercherò dapprima di analizzare i contributi di Pasteur alla luce della ‘linea francese’ dell'ottica e della cristallografia e di ricostruire brevemente lo sviluppo della teoria chimica della struttura molecolare per mettere in evidenza i termini del linguaggio sviluppato dai chimici tra il 1848 e il 1874 che mancavano a Pasteur. Successivamente cercherò di ricostruire il contributo dell'outsider olandese di 150 anni fa e illustrare la sua idea di “Chimica nello spazio”.

Bibliografia

Biot J.-B. 1838. Mémoire sur plusieurs points fondamentaux de mécanique chimique, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, XVI, pp. 229-396

Vallery-Radot P., 1922. *Oeuvres de Pasteur*, Tome premier, Paris, Masson et Cie

van't Hoff J. H., 1874. Sur les formules de structure dans l'espace, *Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles*, 9, pp. 445-454

van't Hoff J. H., 1875. *La Chimie dans l'espace*, Rotterdam, P.M. Bazendijk.

van't Hoff J. H., 1887. *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, Rotterdam, P.M. Bazendijk.

GUGLIELMO KOERNER E LA DETERMINAZIONE DEL LUOGO CHIMICO DELLE SOSTANZE AROMATICHE

Antonella Maggio¹; Roberto Zingales²

¹ *Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze - Edificio 17, antonella.maggio@unipa.it*

² *Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica, robertozingales@outlook.it*

Nel 1874, Guglielmo Koerner (1839-1925) pubblica sulla Gazzetta Chimica Italiana un lungo articolo nel quale ripropone la dimostrazione dell'equivalenza delle sei posizioni sull'anello benzenico, individuando quelle corrette dei sostituenti in ciascun composto, e introducendo, per i derivati bisostituiti, i prefissi orto, meta e para, ancor oggi usati.

Nel 1867, Koerner aveva lasciato il posto di assistente privato e segretario di Kekulè a Gand, trasferendosi a Palermo, come primo preparatore nel Gabinetto di Chimica di Cannizzaro. Qui aveva continuato le sue ricerche sui derivati del benzene e, sollecitato da Cannizzaro, nel 1869, aveva pubblicato una memoria dal titolo *Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche*, che costituisce una versione preliminare del successivo e più corposo lavoro del 1874.

Alla fine del 1870 è nominato professore di Chimica organica della Scuola Superiore di Agricoltura di Milano, dove insegnerà fino al 1922, svolgendo anche le funzioni di Direttore dal 1899 al 1919. Muore a Milano la sera del 29 marzo 1925.

Nella comunicazione saranno tracciate a grandi linee le ricerche relative all'isomeria dei composti aromatici.

Si riferirà, inoltre, delle indagini che hanno consentito di ricostruire la raccolta di sostanze sintetizzate da Koerner durante queste indagini, e conservate per la maggior parte all'Università di Milano, e in parte all'Università di Palermo, che erano servite anche a *fornire il [...] Gabinetto d'una raccolta di sostanze destinate alla parte dimostrativa dell'insegnamento*.

Bibliografia

Koerner W., 1869. Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche, *Giornale di Scienze naturali ed economiche*, 5, pp. 212-256.

Koerner W., 1874. Gazzetta Chimica Italiana, 4, 305-446.

COME È STATA INTERPRETATA LA REATTIVITÀ DEI COMPOSTI AROMATICI DA KOERNER AI GIORNI NOSTRI

Maurizio D’Auria

*Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata, Viale dell’Ateneo Lucano 10, Potenza
maurizio.dauria53@gmail.com*

Koerner identifica l’equivalenza di tutti gli atomi di carbonio nel benzene (Koerner 1869). Nell’articolo del 1874 fa un grande lavoro sperimentale realizzando un numero elevato di reazioni di sostituzione elettrofila (Koerner 1874). Identifica l’effetto dei sostituenti sulla regiochimica della reazione e ne tenta una giustificazione utilizzando una delle strutture proposte per l’anello benzenico. L’assenza di una spiegazione dell’effetto dei sostituenti sull’andamento della reazione la si ritrova anche nei testi del primo Novecento. Sia nel “Trattato di Chimica Organica” di Holleman del 1927 che nelle lezioni di Parravano non c’è alcuna indicazione in merito. Bisogna attendere gli anni ’50 del Novecento perché sui testi didattici appaia un tentativo di spiegare l’orientamento della sostituzione elettrofila aromatica introducendo la teoria della polarità alternante (Panizzi 1957, Karrer 1965). L’individuazione del meccanismo di reazione, con la formazione del complesso σ , e con gli effetti di stabilizzazione di questo intermedio da parte dei sostituenti presenti nell’anello benzenico nelle varie posizioni, ha rappresentato una svolta nell’interpretazione delle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. Questa interpretazione è quella che troviamo sui testi che utilizziamo da alcuni decenni. Tuttavia, questo modello non spiega tutto. In primo luogo, ignora il ruolo dell’elettrofilo, mentre è stato visto che, modificando l’elettrofilo, l’orientamento della reazione può cambiare. Inoltre, non giustifica il differente orientamento dell’indolo e del benzofurano verso la reazione di sostituzione, tanto per fare un esempio. La possibilità che la reazione possa non essere solo definita in base all’interazione fra cariche ma anche sulla base di una interazione fra gli orbitali di frontiera sulla base dell’equazione di Klopman-Salem (Botta 2011), è stata recentemente oggetto di studio. A titolo di esempio, si riportano i risultati di uno studio volto a giustificare la non reattività di composti eterociclici esatomici azotati, come la piridina, verso la reazione di sostituzione elettrofila aromatica, sulla base del tipo di HOMO coinvolto nella reazione (D’Auria 2005).

Bibliografia

- Koerner W., 1869. Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico. *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, 5. Pp. 212-256
- Koerner W., 1874. Studj sull’isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio. *Gazzetta Chimica Italiana*, 4, pp. 305-446
- Parravano N., 1910. *Lezioni di Chimica Generale*, Roma.
- Holleman A. F., 1927. *Trattato di Chimica Organica*, Società Editrice Libreria, Milano.
- Panizzi L., 1957. *Lezioni di Chimica Organica II*, La Goliardica, Roma.
- Karrer P. 1965. *Trattato di Chimica Organica*, Sansoni, Firenze.
- Carey F. A., Sundberg R. J., 2008. *Advanced Organic Chemistry*, Springer, New York.
- Botta B. (Ed.), 2011. *Chimica Organica*, Edi-ermes, Roma.
- D’Auria M., 2005. Electrophilic substitution and HOMOs in azines and purines. *Tetrahedron Letters*, 46, pp. 6333-6336.

STRUTTURA E FORMA MOLECOLARE. DUE CONCETTI DIFFERENTI SPESSO MESCOLATI

Giovanni Villani

*Istituto di Chimica dei Composti Organometallici - CNR, Via G. Moruzzi, 1 – 56124 Pisa
villani@pi.iccom.cnr.it*

I concetti di struttura molecolare e forma molecolare sono onnipresenti nella letteratura chimica e spesso sono considerati sinonimi (Ghibaudi *et al.*, 2020). Il presente contributo propone un'analisi epistemologica di questi due termini, per chiarire il loro significato, la natura della loro relazione e il rapporto di entrambi con la stereochimica. In particolare, il primo termine verrà interpretato in un'ottica sistemica e il secondo collegato alla problematica quantistica dell'impossibilità di localizzare un ente atomico. Le problematiche connesse all'insegnamento di questi due concetti saranno, infine, considerate.

Bibliografia

Ghibaudi E., Cerruti L., Villani G., 2020, Structure, shape, topology: entangled concepts in molecular Chemistry, *Foundations of Chemistry*, 22, pp. 279-307.

A PRACTICAL HANDBOOK OF DYEING AND CALICO-PRINTING: IL SECOLO DEL COLORE SI MOSTRA AL MONDO

Teresa Celestino^{1,2}

¹ *Facoltà di Farmacia e Medicina, Sapienza Università di Roma, Corso della Repubblica 79 - 04100 Latina, teresa.celestino@uniroma1.it*

² *I.I.S. “Guglielmo Marconi”, via Reno snc – Latina.*

Il 1874 è l'anno della pubblicazione di un manuale di particolare rilevanza nella storia dell'industria chimica: “A practical handbook of dyeing and calico-printing” [1], ad opera di William Crookes (1832-1919). Nello stesso anno, William Henry Perkin (1838-1907), scienziato imprenditore fondatore dell'industria dei coloranti sintetici, vende i suoi numerosi impianti; ormai ricco, pone fine all'attività commerciale per dedicarsi esclusivamente alla ricerca e alla pittura [2,3].

Nonostante il poderoso manuale di cui è autore, Crookes è noto per le sue ricerche in campi lontani dalla chimica dei coloranti organici, oltre che per il suo interesse verso i fenomeni paranormali e la teosofia [4,5]. Il breve incontro con la chimica organica risale alla sua iniziale collaborazione con August Wilhelm von Hoffmann (1818-1892), maestro e mentore di Perkin [6].

A di là dei diversi interessi scientifici, Crookes e Perkin sono accomunati da un comune spirito imprenditoriale [6]. L'impegno di Crookes nella stesura del manuale indica la grande importanza economica che il settore dei coloranti ha ormai assunto. L'opera descrive caratteristiche e produzione di coloranti sintetici e naturali riportando campioni autentici di tessuti tinti, alcuni così finemente lavorati da stentare a credere che la loro fabbricazione risalga alla seconda metà dell'Ottocento. Particolare attenzione è riservata alle differenti varianti della mauveina di Perkin [3], nonché all'uso di sostanze che già allora ponevano problemi di sicurezza non trascurabili (si pensi ai composti contenenti arsenico per ottenere varie tonalità di verde, utilizzati persino come coloranti alimentari!). L'esame di vari aspetti del manuale si presta ad una trattazione storico-didattica di largo respiro, straordinariamente efficace per la comprensione di un'epoca caratterizzata da grande fermento in campo scientifico-tecnologico.

Bibliografia

- [1] Crookes W., 1874. *A practical handbook of dyeing and calico-printing*, London, Longmans, Green and Co.
- [2] Garfield S., 2002. *Il malva di Perkin. Storia del colore che ha cambiato il mondo*, Milano, Garzanti.
- [3] Holme I., 2006. Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy, *Coloration Technology*, 122, pp. 235-251
- [4] Lolli G.P., 2007. William Crookes (1832-1919) e il quarto stato della materia, *La Chimica nella Scuola*, 1, pp. 23-27
- [5] Celestino T., 2022. Decifrare la chimica invisibile: un excursus storico-epistemologico dai tubi di Crookes alla radioattività, *La Chimica nella Scuola*, 3, pp. 23-31
- [6] Brock W., 2016. *William Crookes (1832–1919) and the Commercialization of Science*, Milton Park, Taylor and Francis.

A 150 ANNI DALLA SCOPERTA DELLA STRUTTURA DEI SALI DI DIAZONIO

Silvia Selleri¹, Andrea Angeli¹

¹ *Dipartimento di NEUROFARBA, Sezione di Scienze Farmaceutiche e Nutraceutiche
Università degli Studi di Firenze, via Ugo Schiff, 6 Sesto F.no Firenze
silvia.selleri@unifi.it, andrea.angeli@unifi.it*

Com'è ben noto i sali di diazonio sono una classe di composti organici la cui formula strutturale è generalizzata $\text{Ar-N}_2^+ \text{X}^-$, dove Ar rappresenta un gruppo arilico aromatico e X un generico anione. Sintetizzati per la prima volta nel 1858 da Peter Griess (1829-1888), i sali di diazonio aprirono la strada alla produzione dei primi coloranti di sintesi: infatti reagivano facilmente per formare composti colorati che presentavano buone proprietà tintoriali.

La struttura dei Sali di diazonio fu determinata dal chimico e farmacista Richard August Carl Emil Erlenmeyer (1825-1909) solamente 16 anni più tardi, nel 1874. Essendo composti debolmente elettrofili, i sali di diazonio risultano ancora oggi intermedi preziosi nella sintesi di molecole di interesse farmaceutico; fin dalla loro scoperta e determinazione strutturale sono stati oggetto di investigazione e utili scaffold molecolari per funzionalizzazioni successive.



Figura 1. Emil Erlenmeyer, al centro attorniato dai familiari in occasione del suo 70° compleanno. Anno 1895.

Bibliografia

Erlenmeyer E., 1874. Über die relative Konstitution der Diazoverbindungen. *Berichte* 7, pp. 1110-1112
Griess P., 1858. Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminotrophenylsäure, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 106, pp. 123-125.