ANDREAS KARACHALIOS*

Tradizione e modernità: La fondazione quantomeccanica della chimica organica, 1927-1945

Tradition and Modernism: Quantum-Theoretical Foundation of Organic Chemistry in Italy, 1927-1945

Summary – The aim of the present paper is to draw a more complete picture of the German Erich Hückel's (1896-1980) and the Italian Giovanni Battista Bonino's (1899-1985) important research efforts, in order to better assess their path-breaking papers on quantum chemistry in Italy. The focus is on Bonino's innovative amalgamation of organic chemistry with quantum physics and group theory. At the same time I augment his portrait with a glance at the social relations within the contemporary scientific community. By this I mean Bonino's exchanges with quantum physicists as well as organic and physical chemists from 1927 to 1945.

Bonino obtained in the year 1927 the chair of Physical Chemistry at the University of Bologna, one of the first such chairs in Italy. He was also the first chemist in Italy at the beginning of the twenties to perceive the importance of Infrared spectroscopy. Bonino began research in 1929 on Raman spectroscopy with the main objective of studying the constitution of organic compounds. From his work from 1929 to 1945, quantum chemistry emerged as a subdiscipline of theoretical chemistry in Italy. At that time the original contribution of Bonino consisted first in a new recommendation for a benzene formula with polarized double bonding, and second in the generalization of Werner's concept of coordination. After clarifying that molecular orbital methods from Hückel required more than the valence bond, he showed how, using quantum mechanical considerations and group theory, it was possible to extend the coordination method to organic compounds.

* AG Geschichte der Mathematik und der Naturwissenschaften, Fachbereich 08-Physik, Mathematik und Informatik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz, e-mail: Kara@mathematik.uni-mainz.de

1. *Introduzione: La teoria classica della valenza e della struttura molecolare e i suoi limiti*

La teoria della valenza e della struttura molecolare in chimica organica può dirsi aver raggiunto una solida base, sia a livello teorico che metodologico, entro il 1870 tramite il contributo soprattutto dei chimici strutturistici August Kekulé (1829-1896), Archibald Couper (1831-1892) e Alexander Butlerov (1828-1886). Questa base, costituita dall'ipotesi della tetravalenza e della concatenazione degli atomi di carbonio, fu ampliata ulteriormente con l'ipotesi della disposizione spaziale dei legami di carbonio sviluppata da Jacobus Hendricus van't Hoff ed Achille Le Bel nell'anno 1874. Così, con l'ipotesi stereochimica congiunta alla teoria della tensione di Bayer (1885) e seguita dalle considerazioni di Wislicenus sull'isomeria geometrica (1887), si consolidò la teoria classica della struttura chimica. Nei termini di tale teoria le proprietà chimiche delle varie sostanze organiche si spiegarono per correlazione con la struttura interna delle loro molecole che, a sua volta, poteva essere ricavata basandosi sul metodo dell'analisi e della sintesi, cioè della scomposizione e ricomposizione della struttura molecolare.[1]

Ma la teoria della struttura, al di là dei suoi successi, lasciava anche alcuni enigmi irrisolti come quello della struttura del benzolo. Kekulé aveva proposto la sua teoria del benzolo prima nel Bulletin de la Societé Chimique de Paris del 27 gennaio 1865, poi nel quaderno degli Annali di Chimica e Farmacia diretti da Justus v. Liebig del 6 febbraio 1866. In quest'ultima voluminosa memoria Kekulé propose la nota classica formula del benzolo contenente un anello di sei atomi di carbonio legati alternativamente da legami semplici e doppi e saturato da sei atomi di idrogeno.[2]

A questo proposito Kekulé non manca di rilevare che i dati sperimentali esistenti non consentono ancora di dare una risposta univoca a tale problema (egli discute infatti anche un'altra possibilità), ma assume comunque che la molecola del benzene abbia una simmetria esagonale e mostra come questo possa rendere conto di alcuni fenomeni osservati. Quindi conclude:

> Io non do a queste considerazioni più valore di quanto esse non meritino e credo che occorra fare ancora molto lavoro perché speculazioni del genere possano essere ritenute qualcos'altro che ipotesi più o meno eleganti. Però io credo tuttavia che, almeno in via di tentativo, considerazioni del genere debbano essere introdotte in chimica. Benché noi manchiamo di un'efficace comprensione in termini meccanici, mi pare tuttavia che, allo stato attuale delle nostre conoscenze, un modo di discutere in termini meccanici possa e debba essere almeno auspicato.[3]

[1] C.A. Russell, *The History of Valency*, Oxford: Leicester University Press 1971.

[2] S. Brush, *Dynamics of the Theory Change in Chemistry: Part 1. The Benzene Problem 1865-1945*, in: *Studies in the History and Philosophy of Science* 30 (1999), pp. 21-79.

[3] A. Kekulé, Untersuchungen über aromatische Verbindungen, «Annalen der Chemie und Pharmacie», 137 (1866), p. 177. (Traduzione nostra)

La formula di Kekulé venne subito adottata dalla maggior parte dei trattati di chimica organica e, come ipotesi di lavoro, rese enormi servizi sia alla scienza che all'industria chimica. Dopo il 1865 molti chimici proposero le loro varianti alla formula del benzolo, presupponendo che esse potessero meglio interpretare le proprietà specifiche di questo idrocarburo (reazioni di sostituzione). Tra esse ricordiamo la formula diagonale di Adolph Claus (1867), quella prismatica di Albert Ladenburg (1869), e le formule centriche di Victor Meyer (1872), di Henry Armstrong (1887) e di Adolf von Baeyer (1888).[4]

L'11 marzo 1890 la Società Chimica Tedesca, sotto la presidenza di August Wilhelm von Hofmann, festeggiava a Berlino il 25esimo anniversario della pubblicazione da parte di Kekulé della propria teoria del benzolo. Nel corso di questa festa, nota con il nome di "festa del Benzolo", non si festeggiò soltanto la teoria della costituzione del benzolo e dei suoi derivati, ma si onorò anche la persona di Kekulé. Pur essendo fisicamente molto debole Kekulé, replicando agli elogi, rivelò come, in sogno durante il suo soggiorno prima a Londra e poi a Gent in Belgio, gli sovvennero le idee strutturali ed in modo particolare la formula del benzene.

Il discorso ufficiale fu tenuto dal suo allievo e amico von Bayer, il quale colse l'occasione per esprimere le proprie idee sulla costituzione del benzene. Von Bayer concludendo il suo discorso sottolineò:

> Il benzolo si avvicina ad uno stato limite, che io chiamerei "*benzolo ideale*", in cui i sei gruppi CH sono legati tra di loro con una straordinaria solidità, in modo che l'anello appare in forma (interamente) simmetrica, e *la quarta valenza degli atomi di carbonio per la nostra rappresentazione scompare*. Dunque in questo stato *l'atomo di carbonio appare come trivalente*. Si mantengono queste idee sulla forma del benzolo, se si collegano i sei gruppi-CH per mezzo di trattini semplici. Però affinché si distingua sufficientemente il significato particolare di questi trattini, i quali differiscono da quelli che noi abbiamo utilizzato solitamente come simbolo per il legame semplice, propongo di denominare la formula che ho nominato "centrica" *il benzolo ideale*, ed esprimere per mezzo di frecce tanto la sua completa natura simmetrica che la forte pressione (Druck) diretta verso l'interno.
> Ambedue gli stati limite del benzolo vengono perciò rappresentati per mezzo della formula di Kekulé e della centrica. (…) La natura dell'anello del benzene e di qualche suo derivato corrisponde ad uno stato che si trova in mezzo a loro. La formula di Kekulé può perciò essere mantenuta per il consueto utilizzo.[5]

Le considerazioni di v. Bayer appaiono veramente sorprendenti, dato che non vengono sostenute completamente da verifiche sperimentali e vengono sponsorizzate da un chimico spiccatamente sperimentale, uno dei principali rappresentanti della scuola strutturistica.

[4] A tale proposito veda C.A. Russell, *The History of Valency*, Oxford: Leicester University Press 1971.

[5] A. Von Bayer, «Berichte der Deutschen Chemischen Gesselschaft», 23 (1890), p. 1285 (Corsivi nostri)

A questo punto, per cogliere la novità del pensiero di v. Bayer, espresso nel corso della suddetta festa, che fu denominata da lui stesso come "la festa della chimica strutturistica" (das Richtfest der Structurchemie), dopo aver paragonato il pensiero dei chimici strutturisti con quello dell'architetto, appare opportuno ricapitolare i capisaldi del pensiero degli strutturisti.

Quello che caratterizza in modo particolare il loro pensiero, oltre le ipotesi (assiomi) della tetravalenza e della concatenazione degli atomi di carbonio, completata dall'ipotesi di Van't Hoff-Le Bel e dalla teoria della tensione di v. Bayer, è la relazione di adiacenza (Aneinanderlagerung) tra atomi. Quest'ultima assume un particolare significato, perché gli atomi adiacenti sono considerati legati in base alla grandezza della loro affinità-valenza. L'affinità degli atomi, che prendono parte alla formazione di una struttura molecolare, viene definita come la quantità determinata di una forza di attrazione singolare chimica, che agisce solamente lungo una data direzione. Quest'ultima quantità viene caratterizzata come unità di valenza e rappresenta una piccola frazione dell'affinità totale dell'atomo. Da tutto ciò segue che queste forze singolari attraenti e direzionali (unità di valenza o trattini) agiscono da determinati punti della superficie degli atomi, intesi come sfere omogenee, verso direzioni ben fissate e concrete.

Kekulé ci aveva mostrato come in una prima approssimazione era possibile inquadrare anche la chimica aromatica nel gruppo degli assiomi chimico-strutturistici sulla base dei quali allora la chimica organica andava prendendo consistenza. Lo scopo della strutturistica era quello di prevedere dei fatti e la formula di Kekulé del benzolo è riuscita effettivamente a prevederne un grande numero e quindi sotto questo punto di vista a giustificarsi.

L'opera di v. Bayer però, come si vede dal brano citato ed in generale dai suoi lavori sulla costituzione del benzolo pubblicati dal 1886 fino al 1893, a nostro parere, è più profonda, tocca più da vicino il contenuto logico di tutta la chimica organica.

Effettivamente la chimica strutturistica kekuleiana ha sotto certi punti di vista un carattere assiomatico. Si avvicina nel suo contenuto logico al pensiero dei geometri. I fatti chimici si inquadreranno come conseguenze logiche degli assiomi fondamentali, cioè della tetravalenza e della concatenazione degli atomi di carbonio, insieme con quello dell'individualità strutturistica delle sostanze organiche.

Sull'altro versante l'opera di Bayer nel campo della chimica aromatica mette alla prova la completezza del sistema assiomatico chimico-organico. Bayer, nel brano citato, ci dà netta la sensazione dell'insufficienza del gruppo di assiomi chimico strutturistici e della necessita di completarli con dei nuovi nella formulazione dei quali Bayer, con meravigliosa intuizione, precorre le vedute quantomeccaniche degli anni trenta del secolo scorso. La nuova idea introdotta da Baeyer nella chimica del benzolo è quella che potremmo definire della "molteplicità delle forme"; idea che completa (più che contrastare) l'assioma fondamentale di Kekulé dell'individualità strutturistica dei corpi organici.

È noto che Linus Pauling nel 1932 accennò alla necessità di ammettere varie forme in risonanza quantica nella spiegazione della costituzione del benzolo.[6] D'altra parte gia da 1931 Erich Hückel aveva elaborato in un magistrale lavoro una ricerca puramente fisico-matematica basata sulla meccanica quantistica in cui dimostrava la possibilità di formazione di un sistema chimico stabile di 6 elettroni atto a spiegare le proprietà del benzolo.[7] Viene cosi a confermarsi dal punto di vista quantomeccanico l'idea della scomparsa della quarta valenza dell'atomo di carbonio nel benzolo espressa da Bayer.

Alcuni anni più tardi Giovanni Battista Bonino basandosi sulle idee quantomeccaniche di Hückel, sullo spettro ultrarosso e Raman dei vari composti aromatici e sulla teoria dei gruppi formulò una teoria valida per tutti i nuclei aromatici, il cui carattere aromatico dovrebbe essere attribuito alla possibilità di formare, da parte degli atomi costituenti, uno speciale sistema esaelettronico a tre centrri.

Come sarà sottolineato in seguito, mentre la teoria quantomeccanica dei nuclei aromatici di Hückel ha posto l'accento sui limiti della teoria classica della Valenza e della struttura molecolare, quella di Bonino costituisce un tentativo di introdurre nei simbolismi chimici classici alcuni concetti particolarmente sottolineati dalla fisica quantistica, presentandoli in una forma accessibile e direi quasi familiare per il chimico. Effettivamente si può affermare che la chimica quantistica moderna dimostra quale importanza rivestano questi concetti di Bayer nelle speculazioni sul problema del cosiddetto "carattere aromatico".

2. *Nuovi approcci teorici e sperimentali*

Bonino nacque il 3 maggio 1899 a Genova. Si immatricolò nell'anno accademico 1917/18 per il corso di laurea in Chimica pura presso la Regia Università della sua città natale, dove si laureò con lode il 18 luglio 1921 con una tesi sperimentale in chimica analitica. Subito dopo la laurea trovò impiego a Genova come chimico

[6] Questa problematica è stata trattata dal punto di vista storico e filosofico in modo esauriente nei seguenti lavori: K. Gavroglu, and A. Simoes, *The Americans, the Germans and the Beginnings of Quantum Chemistry: The Confluence of Diverging Traditions*, in: *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences* 25 (1994), pp. 47-110; A. Simoes, *Converging Trajectories, Diverging Traditions: Chemical Bond, Valence, Quantum Mechanics and Chemistry, 1927-1937*, Ph. D. Thesis, University of Maryland, College Park, 1993; K. Gavroglu, and A. Simoes, *Different Legacies and Common Aims: Robert Mulliken, Linus Pauling and the Origins of Quantum Chemistry*, in: *Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry*, edited by J.L. Calais, and E.S. Kryachko, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997; B.S. Park, *Computations and Interpretations: The Groth of Quantum Chemistry, 1927-1967,* Dissertation, Baltimore, Maryland, May 1999 (UMI Microfilm 9927141); *Chemical translators: Pauling, Wheland and their strategies for teaching the theory of resonance,* «British Journal for the History of Science», 32 (1999), pp. 21-46.

[7] Per un approfondimento veda A. Karachalios, *On The Making of Quantum Chemistry in Germany*, «Stud. Hist. Phil. Mod. Phys.», Vol. 31, No. 4, 2000, pp. 493-510; *Erich Hückel (1896-1980): Von der Physik zur Quantenchemie*, Mainz, Juni 2003.

nell'industria, e nei ritagli di tempo, avendo a disposizione un attrezzato laboratorio, cominciò a lavorare attorno a qualche argomento di Spettrochimica nell'ultrarosso.[8] A Genova si era già da poco trasferito al nuovo "Istituto di Chimica Farmaceutica" il chimico organico Mario Betti, noto per le sue ricerche sui rapporti fra costituzione chimica e potere rotatorio. La fama di Betti spinse Bonino a visitarlo per chiedergli un parere sul proprio modo di interpretare teoricamente alcuni fatti trovati sperimentalmente.

Dall'Istituto chimico farmaceutico della R. Università di Genova Bonino, cominciò la sua attività di ricerca a partire dal 16 ottobre 1921 per un anno come tecnico, in seguito come assistente fino al 16 ottobre del 1925, con una lunga serie di pubblicazioni, sotto il titolo generale "Studi di spettrochimica nell'ultrarosso", apparse nella Gazzetta Chimica Italiana, segnando così l'inizio in Italia di questa branca della spettroscopia vibrazionale.[9] Quello che contraddistingue le suddette ricerche spettroscopiche è il loro carattere interdisciplinare, che emerge dal modo con il quale Bonino affronta la problematica riguardante lo studio dei rapporti tra proprietà fisiche e costituzione chimica dei vari composti organici sia a livello teorico che sperimentale.[10]

Intanto Betti nel 1923 si trasferì alla cattedra di Chimica generale nella R. Università di Bologna, come successore di Giacomo Ciamician, il quale morì nel 1922. Bonino seguì Betti a Bologna e dal 16 ottobre 1925 fu suo assistente. Nel frattempo, avendo conseguito nell'autunno dell'anno 1924 a Roma la libera Docenza per titoli in chimica fisica, ebbe in seguito per gli anni 1924-25 e 1925-26 nella R. Università di Bologna presso la facoltà di scienze, per iniziativa di Betti, l'incarico di chimica fisica.

Nell'autunno del 1926 Bonino partecipò al concorso per professore non stabile alla cattedra di chimica fisica della R. Università di Pisa, nel quale riuscì terzo della terna.[11] Mentre il primo della terna Arrigo Mazzuchelli, e il secondo Giorgio Renato Levi, furono chiamati rispettivamente a Pisa e a Milano, Bonino fu nominato dal 20 novembre 1926, su proposta del direttore della Règia Scuola Superiore

[8] Oggi è in uso il termine "infrarosso" anziché "ultrarosso". Noi per ragioni storiche adopereremo la vecchia terminologia.

[9] P. Mirone, *G.B. Bonino e gli inizi della spettroscopia vibrazionale in Italia*, in: *1737-1987 dalla Cattedra di J.B. Beccari ai Dipartimenti, 250 anni di Chimica*, a cura di A. Breccia Fratadocchi e A. Pasquinelli, Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna classe di Scienze Fisiche, Bologna, 1990, pp. 53-60.

[10] Sul carattere interdisciplinare di questi lavori di Bonino, mi permetto di rimandare il lettore alla mia pubblicazione, *Giovanni Battista Bonino e il problema della costituzione dei nuclei aromatici*, in: *Atti del VII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, a cura di Franco Calascibetta, L'Aquila, 8-11 Ottobre 1997, pp. 481-495.

[11] Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso per professore non stabile alla Cattedra di Chimica-fisica della R. Università di Pisa. *Boll. Uff. Ministero Pubblica Istruzione,* Parte II, Atti Amministrativi, Anno 54, vol. 1 (1927), pp. 630-634.

di Chimica Industriale di Bologna Mario Giacomo Levi, professore non stabile di Chimica Fisica nella stessa scuola. Inoltre la Facoltà di Scienze a Bologna dal 1927 in poi confermava a Bonino ogni anno l'incarico di insegnamento della Chimica Fisica.[12] Questo incarico durò fino al 1930, l'anno in cui fu nominato professore stabile (cioè ordinario) al nuovo istituto di Chimica Fisica presso la stessa Facoltà.

Bonino da Bologna continuò i suoi "studi di spettrochimica nell'ultrarosso", che si conclusero con una pubblicazione intitolata "Bemerkungen über das Ultrarotspektrum einiger Halogenverbindungen". Questo lavoro fu pubblicato alla *Zeitschrift für Physik* nel 1929.[13] Intanto Bonino tramite sue ricerche sulla spettroscopia ultrarossa fu conosciuto oltralpe. Dal 24 al 25 settembre 1929, essendo invitato dal segretario generale della Faraday Society G. Marlow,[14] partecipò al meeting organizzato dalla stessa società a Bristol dedicato sul tema "Molecular Spectra and Molecular Structur" con una comunicazione sugli spettri ultrarossi dei composti organici.

A Bristol Bonino rimase profondamente impressionato dalla relazione di Lennard Jones e di Sir Chandrasekhara Venkata Raman. Nella sua comunicazione il fisico inglese Lenard Jones poneva le basi della teoria degli orbitali molecolari nello studio delle strutture molecolari, mentre il fisico indiano Raman comunicò al mondo scientifico la sua scoperta, vale a dire l'effetto che osservò nella primavera del 1928 che porta il suo nome. Bonino dopo Bristol si dedicò allo studio degli spettri Raman dei vari composti organici. Per l'avvio e il successivo consolidamento della nuova spettroscopia Raman all'istituto di Bologna durante i primi anni trenta, erano indispensabili oltre le nuove apparecchiature, anche una nuova mentalità, la quale richiedeva sia nel modo di pensare che di eseguire le nuove tecniche sperimentali una cooperazione singolare tra il fisico e il chimico.

Bonino fu tra i primi chimici italiani a sottolineare la necessità di una collaborazione in Italia tra il fisico quantistico, il chimico fisico ed il chimico organico. Riflettendo proprio sullo stato degli Istituti di Chimica Organica in Italia alla fine degli anni venti e sulle nuove necessità teoriche e sperimentali osservava:

> I nostri Istituti di chimica organica sono per la quasi maggioranza organizzati ancora in senso classico e trovano difficoltà ad adattarsi alle nuove esigenze. D'altra parte una difficoltà risentita anche più fortemente sta nel creare dei ricercatori ben preparati. I giovani che escono dalle nostre Scuole di fisica possono possedere meravigliosamente gli strumenti d'indagine fisici (teorici e sperimentali) ma non hanno la visione netta e chimica dei problemi chimico-organici: non riescono, come diciamo noi chimici, a «sentire» la chimica organica dato che loro manca quel tiro-

[12] Archivio storico dell'Università di Bologna, *Verbali delle adunanze della Facoltà di Scienze*, 17 Maggio 1920 - 20 Maggio 1932. Ringrazio la Dott.ssa Negrini per l'aiuto e la disponibilità dimostrati nei miei confronti.

[13] G.B. Bonino, *Bemerkungen über das Ultrarotspektrum einiger Halogenverbindungen*, «Zeitschrift für Physik», 54 (1929), pp. 803.

[14] Fondo Bonino - Archivio storico dell'Università di Bologna, Lettera di Marlow a Bonino del 29 dicembre 1928.

> cinio sperimentale e mentale che solo attraverso ad una speciale e lunga preparazione di laboratorio può creare un chimico organico nel vero senso della parola.
> D'altra parte i giovani chimici sono allevati in una atmosfera ancora troppo lontana dalla fisica e dalla matematica per poter avere una formazione quale sarebbe oggi richiesta per tentare nuove vie nella chimica organica.
> Si potrebbe pensare ad una collaborazione tra il fisico ed il chimico organico, ma anche questa in genere, salvo casi speciali, presenta delle difficoltà: fisico teorico e chimico organico «parlano» due «lingue» oggi ancora troppo diverse per potersi efficacemente intendere.
> Credo quindi che in Italia possa essere più che mai necessario in questo campo organizzare, *come già sta avvenendo in America*, qualche laboratorio dove i giovani chimici possano essere al contatto con *le nuove necessità teoriche e sperimentali della chimica fisica organica*. C'è da sperare così che in questi laboratori si formi una speciale mentalità in molti dei nostri giovani chimici in modo che essi possano comprendere su uno stesso piano l'importanza della combustione di un corpo organico e quella di una reazione di sintesi come il profondo significato chimico di uno spettro Raman, di una misura di costante dielettrica, di un'autofunzione, di una equazione secolare, di un integrale di scambio.[15]

Bonino nel suo resoconto rilevava, con una sorprendente modernità di vedute, la necessità di formare in Italia un nuovo istituto, nel quale gli studenti avrebbero potuto imparare le basi di una nuova disciplina, vale a dire della "chimica fisica organica". Così Bonino cercava di diffondere anche in Italia un processo già avviato da parte d'alcuni istituti di chimica organica in America.[16] Nel suo resoconto pur non chiarendo cosa intende con il neologismo "chimica fisica organica", lascia però intendere, che la nuova disciplina nasce tra le linee di demarcazione delle seguenti discipline: Chimica fisica, chimica organica e fisica quantistica. Inoltre poneva l'accento in modo chiaro il suo carattere interdisciplinare della nuova disciplina. Con interdisciplinare qui Bonino intende quell'orientamento mentale del ricercatore, nel quale le linee di demarcazione tra le suddette discipline, sono varcate a livello metodico, mentale e concettuale.

Allora Bonino, volendo organizzare il nuovo istituto di Chimica Fisica di Bologna, secondo le nuove necessità interdisciplinari ed in stretta collaborazione con l'istituto di Betti, porse una domanda alla Reale Accademia d'Italia per l'assegnazione di una borsa per viaggi scientifici all'estero. La Reale Accademia d'Italia approvò la borsa e cosi Bonino visitò i più rinomati istituti esteri di Chimica Organica, Chimica Fisica e Fisica teorica.

Bonino tramite questi rapporti che ebbe con i centri di ricerca europei, trasferì dall'estero in Italia metodi didattici, sperimentali e teorici d'avanguardia. Tramite

[15] Bonino, *Visite a laboratori scientifici esteri, Reale Accademia d'Italia, Viaggi di studio promossi dalla Fondazione Volta* - Vol. II, Roma 1935 (Corsivi nostri).

[16] Per quando riguarda la nascita della comunità di chimica fisica organica in America, il lettore può consultare il seguente lavoro. L. Gortler, *The Physical Organic Community in the United States, 1925-50*, «Jouornal of Chemical Education», 62 (1985), pp. 753-757.

questo trasferimento di "know-how", seguito da pubblicazioni in varie riviste scientifiche, la partecipazione a diversi congressi e soprattutto mediante il reclutamento, la formazione e la sistemazione di giovani ricercatori, Bonino diede vita ad una scuola di chimica fisica moderna, con un indirizzo piuttosto chimico fisico organico.[17]

Quello però che in modo particolare emerge dal modo personale di Bonino di fare scienza è una nuova dinamica disciplinare, che condusse alla nascita di una nuova disciplina, cioè la chimica quantistica con indirizzo prevalentemente organico. Per lo studio storico della nascita di questa nuova disciplina in Italia è necessario prendere in considerazione gli sviluppi teorici e concettuali dei seguenti tre campi disciplinari: "chimica fisica organica", fisica quantistica e matematica. Di conseguenza, la chimica quantistica con indirizzo organico nacque come un nuovo campo con marcato carattere interdisciplinare. Tale termine sta ad indicare il nuovo orientamento nel modo di fare ricerca, tramite il quale le linee di demarcazione delle varie discipline si incrociano a livello metodologico, logico e concettuale.

Per di più, come renderemo evidente in seguito, le considerazioni ed i vari punti di vista che Bonino sviluppò sul ruolo della teoria e dell'esperimento in chimica, furono decisivi per la genesi della nuova disciplina in Italia. In particolare, il ruolo della spettroscopia ultrarossa e Raman, così come l'importanza del formalismo matematico ed in modo particolare la teoria dei gruppi furono determinanti per la nascita della chimica quantistica in Italia.

Recenti studi storiografici hanno reso evidente in modo chiaro l'importanza delle apparecchiature e delle tecniche sperimentali per lo sviluppo delle scienze fisiche e chimiche.[18] In accordo con queste considerazioni, mostreremo in seguito che ruolo importante per la nascita della chimica quantistica in Italia svolgessero i rapporti scientifici che Bonino stabilì durante gli anni trenta del secolo scorso con i chimici, fisici e chimicofisici a livello europeo. Tramite questi rapporti furono importati in Italia da Bonino nuovi strumenti e tecniche di laboratorio che soddisfacevano i suoi nuovi interessi teorici e sperimentali.

In Germania durante il periodo 1931-32 Erich Hückel diede un importante contributo alla fondazione quantomeccanica della chimica organica tramite una serie di pubblicazioni, nelle quali trattò per prima volta dal punto di vista quantomeccanico la molecola del benzene e dei suoi derivati, dimostrandosi l'insufficienza delle classiche formule di struttura di Kekulé nel rappresentare le proprietà chimi-

[17] Per un resoconto dettagliato dei viaggi scientifici di Bonino all'estero mi permetto di rimandare il lettore al mio lavoro: A. Karachalios, *Giovanni Battista Bonino e la scuola bolognese di chimica fisica, 1927-1944*, in *Atti del VIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, a cura di Ferdinando Abbri e Marco Ciardi, Arezzo, 28-30 Ottobre 1999, pp. 285-302.

[18] Y.M. Rabin, *Technological Innovation in Science: The Adoption of Ifrared Spectroscopy to Chemistry*, «Ambix» 35 (1987): 31-54; S.N. Cesaro and E. Torracca, *Early Applications of Infra-Red Spectroscopy to Chemistry*, «Ambix» 35 (1988): 39-47; *Instrument-Experiment, Historische Studien*, Hrsg. Von Christoph Meinel, (Berlin; Diepholz: GNT-Verlag, 2000) con ulteriori riferimenti bibliografici.

che del benzene.[19] Inoltre Hückel nei suoi lavori discusse in modo sommario alcune somiglianze che esistevano nel comportamento chimico e sopratutto nelle rispettive proprietà aromatiche tra alcuni composti eterociclici ed il benzene. Per di più, Hückel pose l'accento alla necessità di un ulteriore studio delle proprietà di questi composti.

Bonino, seguendo le indicazioni di Hückel, cominciò a lavorare a tali problemi adoperando la nuova spettroscopia Raman. Il suo contributo originale consiste nel aver proposto una nuova formula di struttura per i suddetti composti eterociclici con un legame di polarizzazione alterna ed in risonanza quantica.

Durante gli anni venti e l'inizio degli anni trenta del secolo scorso l'idea di un legame polarizzato non costituiva una novità particolare. Questa nozione aveva le sue radici nel dualismo elettrochimico di Berzelius del diciannovesimo secolo. Tale dualismo fu proprio ripreso di nuovo da vari scienziati prima di Bonino per gli atomi di carbonio positivo/negativo nei composti aromatici.[20]

Tramite i suoi studi sul carattere aromatico dei vari composti eterociclici, Bonino inevitabilmente si misurò con il classico problema dell'aromaticità e della struttura del benzene. In conseguenza di ciò, Bonino completò le sue ricerche sui composti aromatici includendo anche il benzene. I risultati dei suoi studi sul benzene furono presentati in una prima forma preliminare in una comunicazione alla Reale Accademia di Bologna. Ma in generale, i suoi contributi sullo spettro Raman dei composti aromatici in modo sistematico furono resi pubblici al 9 Congresso internazionale di Chimica Pura ed Applicata, che ebbe luogo ai primi giorni d'aprile del 1934 a Madrid.

Al Congresso di Madrid Bonino propose una nuova formula per il benzene che mancava di un rigoroso trattamento quantomeccanico. In sostanza tale formula esemplificava il tentativo di raccogliere a livello qualitativo alcune idee fondamentali per un'interpretazione della molecola del benzene secondo i canoni della nuova meccanica ondulatoria.

Con la sua formula Bonino realizzò una felice combinazione tra il contributo di Hückel che "ha elaborato in un magistrale lavoro una ricerca puramente fisico-matematica basata sulla meccanica-quantistica onde dimostrare la possibilità di formazione di un sistema chimico stabile di 6 elettroni aromatici atto a spiegare le proprietà del benzolo" con quello di Pauling che sosteneva la "necessità di ammettere varie forme in risonanza quantica nella spiegazione della costituzione del benzolo".[21]

[19] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen*, «Zeitschrift für Physik», 70 (1931): 204-286; *II Quantentheorie der induzierten Polaritäten*, ibid. 72 (1931): 310-337; III *Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen*, ibid. 76 (1932): 628-648.

[20] C.A. Russell, *The History of Valency*, Humanities Press, New York, 1971. Cap. XV, p. 276.

[21] G.B. Bonino, *Lo spettro Raman die nuclei aromatici e nuove idee sulla loro costituzione*, IX Congresso internacional de Quimica Pura y Aplicada, Madrid, 5-11 Abril 1934, tomo IV, gruppo III, secciones A y B, pp. 5-96, p. 6-7.

In altre parole possiamo sostenere che Bonino con la propria formula tentò di gettare un ponte tra le astrazioni matematiche della fisica quantistica e le rappresentazioni grafiche ed intuitive della chimica organica.

A questo punto va posto l'accento sul fatto che l'obiettivo principale di Bonino con le sue formule era quello di offrire al chimico, tramite una nuova rappresentazione visiva, la possibilità di indagare sia le proprietà chimiche che quelle fisiche dei composti aromatici. Il contributo essenziale di Bonino consiste quindi nel riconoscere l'utilità delle vecchie formule di struttura della chimica organica, includendo però alcune proprietà fisiche. Le formule da lui proposte per il benzene e le molecole eterocicliche con carattere aromatico, permettevano di prevedere e contemporaneamente spiegare il fenomeno della orientazione dei vari gruppi in una reazione di sostituzione ed in modo particolare del benzene monosostituito. Tutto ciò fu possibile tramite misure del momento di dipolo e degli spettri Raman.

Il contributo di Bonino può essere quindi visto come un tentativo di sintesi tra chimica fisica e chimica organica, utilizzando tra l'altro concetti della fisica quantistica. L'originalità di questa sintesi consiste nel tentativo di mettere in stretta relazione alcuni concetti della fisica molecolare con quelli della costituzione molecolare. Una parte cospicua del lavoro svolto dal gruppo di ricerca di Bonino contribuì alla realizzazione di questa nuova sintesi teorica, in pratica alla fondazione quantomeccanica della chimica organica. Tra i concetti fondamentali di questa nuova sintesi si annoverano il concetto della risonanza, lo schema dell'orientazione in una sostituzione aromatica, ed alcuni altri aspetti della chimica fisica, come misure del dipolmomento, accoppiati con esperimenti di spettroscopia ultrarossa e Raman.

Il nuovo modo di rappresentare graficamente le suddette molecole con carattere aromatico che introdusse Bonino, fu utilizzato da altri chimici italiani per indagare le proprietà chimiche e fisiche di altre classi di composti eterociclici.[22] Comunque, le sue formule al di fuori d'Italia attirarono pochissimo interesse da parte dei chimici. Per una spiegazione soddisfacente di questo disinteresse da parte della comunità scientifica internazionale per la nuova simbologia di Bonino, dobbiamo prendere in considerazione il lavoro del chimico inglese Christopher Ingold e confrontarlo con quello di Bonino.

Ingold pubblicò nel 1934 nella rivista *Chemical Reviews* un classico lavoro, in cui formulò una teoria generale delle reazioni organiche.[23] La sua teoria riguardava la chimica delle sostanze aromatiche ed alifatiche da un punto di vista unitario.

[22] M. Milione e M. Geza, *Sulla costituzione dell'eterociclo (C_2N_2O)*, «Gazzetta Chimica Italiana», LXV (1935): 241-248; C. Toffoli, *Colore e costituzione nei derivati dell'indolo*, ibid. LXV (1935): 647-659; A. Mangini, *Ricerche nella serie dell'1-cloro-3.4-dinitrobenzolo*, ibid. LXV (1935): 1191-2003; *Reagibilità dei sostituenti e sostituzione nucleare nei derivati benzenici*, ibid. LXVI (1936): 300-3008; A. Mangini e B. Frenguelli, *Su alcuni derivati naftalinici*, ibid. LXVII (1937): 358-367.

[23] Christopher Ingold, "Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions", *Chemical Reviews*, 15 (1934): 225-274.

Ingold unificò così i due rami della chimica organica con alcuni concetti di chimica fisica e di fisica. Basandosi sulla nozione fisica della polarizzazione elettrica e della polarizzabilità delle molecole elaborò la teoria elettronica della valenza.[24] Perciò, comparando il lavoro di Ingold con quello di Bonino, possiamo constatare che il contributo di Bonino fu abbastanza parziale, pur essendo senza dubbio originale.

La spettroscopia Raman ed ultrarossa furono mezzi preziosi per la determinazione della simmetria delle molecole organiche. Bonino dopo il congresso di Madrid, ampliò ulteriormente il suo programma di ricerca includendovi quest'ultimo aspetto. I risultati ottenuti dal suo gruppo di ricerca nell'Istituto di Chimica Fisica di Bologna, furono di grande importanza, sopratutto per gli sviluppi della teoria quantistica della valenza alla fine degli anni renta. Bonino e il suo gruppo di ricerca combinando in modo fruttuoso ed efficace la nuova direzione sperimentale della spettroscopia Raman con la teoria matematica dei gruppi, riuscirono a modificare i contorni della linea di demarcazione della "chimica fisica organica", aprendo in tal modo in Italia la strada per la formazione di una nuova disciplina, la chimica quantistica con indirizzo organico.

3. *Verso la fondazione quantomeccanica della chimica organica*

La seconda metà degli anni trenta del secolo scorso costituisce un periodo cruciale per la nascita della chimica quantistica in Italia. A partire dal 1935 la nuova disciplina cominciò a prendere forma ufficialmente ed il suo vero e proprio consolidamento avvenne intorno al 1940.[25] L'Istituto di Chimica Fisica di Bologna sotto la direzione di Bonino, costituì il punto di riferimento per queste nuove ed innovative ricerche. Un segnale rilevante di tali sviluppi venne nel 1935, l'anno in cui Bonino pubblicò un lungo lavoro sulla *Gazzetta Chimica Italiana* dedicato al problema del benzene.[26] In questo lavoro, con un linguaggio accessibile alla comunità dei chimici, Bonino presentò sia gli sviluppi concettuali e metodologici della nuova meccanica quantistica, che le sue applicazioni ai problemi chimici con particolare riferimento al problema del benzene. Inoltre fece uso del neologismo "quantistica chimica" e "meccanica-quantica-chimica" per denominare la nuova disciplina, sot-

[24] Per un approfondimento veda: L. Cerruti, *Free Electrons: Lo sviluppo della chimica organica fisica, 1900-1940*, in: *Atti dell`VIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica* (a cura di Ferdinando Abbri e Marco Ciardi) Arezzo, 28-30 Ottobre 1999, pp. 207-263 (con ulteriori riferimenti bibliografici); *Bella e Potente, La chimica del Novecento fra scienza e società*, Roma: Editori Riuniti, 2003; M.J. Nye, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines 1800-1950*, (Berkeley: University of California Press, 1993).

[25] Per un analisi dettagliata veda: A. Karachalios, *Giovanni Battista Bonino and the Making of Quantum Chemistry in Italy in the 1930's* in: *Bridging Boundaries, Chemical Sciences in the Twentieth Century* edited by Carsten Reinhardt. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, pp. 75-104.

[26] G.B. Bonino, *Sulla costituzione molecolare del benzolo*, «*Gazzetta Chimica Italiana*», 65 (1935) pp. 371-423.

tolineando tra l'altro che "oggi più che mai (è) preziosa la sensibilità del chimico organico classico nelle costruzione delle nuove teorie chimiche organiche poggiate su criteri fisici".[27] Tra le nuove teorie e i metodi Bonino presentò i contributi della cosiddetta teoria della "valenza di spin" sviluppata da Walter Heitler e Fritz London, come pure i suoi ulteriori sviluppi dovuti ai contributi di Linus Pauling e John Clarke Slater. Inoltre fece ampio riferimento al metodo degli orbitali molecolari legato ai nomi di Friedrich Hund, Robert Mulliken e Hückel.

L'attenzione di Bonino però fu focalizzata prevalentemente sugli approcci metodologici di Hückel e Pauling sul problema del benzene. Dopo un confronto critico dei loro approcci, Bonino, basandosi su dati sperimentali ottenuti con la nuova spettroscopia Raman sia dal suo Istituto che da altri, concluse le sue considerazioni a favore dell'approccio metodologico di Hückel. Tramite un confronto critico dei vari risultati Bonino concluse che l'esistenza di un doppio legame chimico per la molecola del benzene era improbabile. Per di più, giustificò la sua preferenza per l'approccio metodologico di Hückel come segue: primo, come Hückel stesso mise in evidenza, l'approccio di Pauling che fu basato sul metodo del legame di valenza non può essere applicato con successo nel caso delle molecole insature e aromatiche. Secondo, Bonino indicò che la metodologia di Pauling non poteva trattare in modo sufficiente l'accoppiamento dei 6 elettroni p, dato che i suoi risultati erano in accordo con l'esperimento. Terzo, l'approccio di Hückel tramite il metodo degli orbitali molecolari spiega in modo sufficiente il distinto carattere aromatico e la rispettiva stabilità degli anelli con 6 elettroni p. Infine, Bonino sottolineò il successo di Hückel nello spiegare a livello quantitativo il problema della seconda orientazione nel benzene monosostituito. Da tutto ciò segue che Bonino fece un confronto critico dei due approcci con criteri chimici, e concluse a favore di quello di Hückel, perché quest'ultimo riuscì a giustificare quantitativamente con metodi quantomeccanici, tanto teorie chimiche a carattere qualitativo quando regole empiriche di importanza fondamentale per il chimico organico.[28]

Bonino rese evidente la sua ammirazione per il contributo di Hückel sul problema del benzolo come segue:

[27] Ibid., p. 373.

[28] Tuttavia, dobbiamo anche sottolineare che per quando riguarda il problema della seconda orientazione, Hückel limitò i suoi calcoli prendendo in considerazione soltanto l'effetto induttivo. Nel 1935, Pauling con G. Wheland, alcuni mesi dopo la pubblicazione di Bonino, pubblicarono un lavoro in cui affrontavano il problema della seconda orientazione adoperando anche loro il metodo degli orbitali molecolari. (Si veda G.W. Wheland and L. Pauling, *A quantum Mechanical Discussion of Orientation of Substituents in Aromatic Molecules*, «Journal of American Chemical Society», 57 (1935), pp. 2086-2095. In questo lavoro Pauling prese in considerazione l'effetto induttivo, l'effetto di risonanza e l'effetto di polarizzazione, che è dovuto al gruppo attaccante. Per di più valutò criticamente il contributo di Hückel. Di conseguenza, va sottolineato il fatto che Bonino non ebbe la possibilità, per quando riguarda il problema della seconda orientazione nelle reazioni di sostituzione, di confrontare l'approccio di Hückel con quello di Pauling.

> La teoria di Hückel (…) costituisce certamente lo sforzo fisico-matematico più notevole che mai sia stato fatto per penetrare la difficile struttura del nucleo aromatico. Le tre note di Hückel su questo argomento mostrano un contenuto di idee chimiche che veramente è eccezionale per un fisico teorico.
> I lavori di Hückel sono però di assai difficile lettura per il chimico data la forma strettamente meccanico-quantistica ed elevata dei lavori stessi.[29]

Prendendo in considerazione le suddette difficoltà, Bonino propose di nuovo la sua formula di benzene, già resa pubblica un anno prima al congresso di Madrid, però questa volta riuscì a presentarla con una giustificazione a livello quantomeccanico. Prima di tutto calcolò con il metodo degli orbitali molecolari l'energia di risonanza di sei elettroni aromatici, prendendo in considerazione le interazioni che provengono dal campo self-consistent dei sei nuclei positivi/negativi degli atomi di carbonio e degli altri elettroni. In tal modo mostrò che i sei elettroni aromatici formano un gruppo chiuso, la cui interazione rende stabile la molecola del benzene. Oltre a ciò prese anche in considerazione le interazioni di tipo centrico tra i tre atomi negativi di carbonio del nucleo aromatico. Per lo studio di tale interazione fece riferimento al ben noto processo di degenerazione di risonanza (Resonanzentartung), introdotto da Heitler.[30] Sulla base del contributo di Heitler, Bonino riuscì a dedurre un'interazione di carattere attrattivo tra due atomi di carbonio carichi negativamente, in cui uno dei due ha la configurazione $2s^22p^3$ e l'altro la configurazione dello primo stato eccitato $2s2p^4$. Tutto ciò mostra che la formula di Bonino fu capace di incorporare anche atomi di carbonio nello stato eccitato. Successivamente Bonino estese le suddette considerazioni anche ai casi di composti eterociclici come pirrolo, furano e tiofene.

Nell'autunno del 1935, in occasione della XXIV riunione della Sips a Palermo, Betti tenne una conferenza dedicata agli "sviluppi ed orientamenti della odierna Chimica Organica". La seconda parte riguardava le relazioni esistenti tra chimica organica e chimica fisica, con ampi riferimenti alla nuova teoria quantomeccanica della valenza. Betti tra l'altro rilevò che il metodo del legame di valenza in sostanza giustifica la teoria strutturistica classica della chimica organica. "La teoria di PAULING ci dà dunque per via quantomeccanistica e matematica una visione delle quattro valenze dell'atomo di carbonio dirette nello spazio, proprio come gli organici avevano pensato". Mentre d'altra parte il metodo degli orbitali molecolari non considera "i veri e propri legami individuati tra gli atomi ma si prende di mira la simmetria del campo intramolecolare". Tale simmetria, secondo Betti, costituisce la

[29] Rif. 26, p. 399.

[30] Nel 1934 Heitler pubblicò un lungo lavoro sulla "Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung", in cui mise in evidenza che "cum granum salis" esiste la possibilità di una interazione tra due atomi identici allorché uno dei due fosse allo stato eccitato. W. Heitler, *Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung*, in: *Handbuch der Radiologie, Band VI, Teil. II Quantenmechanik der Materie und Strahlung*, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1934. p. 549.

"realtà fisica" delle molecole organiche e può essere dedotta dalla spettrografia ultrarossa e dallo spettro Raman.[31]

A questo punto dobbiamo sottolineare che Bonino un anno e mezzo prima concluse la sua conferenza a Madrid con riflessioni simili, mettendo in modo chiaro in evidenza le sue preferenze metodologiche come segue:

> I tentativi moderni dello studio quantomeccanistico delle molecole complesse ci hanno mostrato che non è possibile in questo campo procedere senza servirsi del concetto matematico di gruppo. Ci viene il dubbio che forse più o meno coscientemente il chimico organico abbia sempre applicato, se pure in forma grossolana, alcuni concetti della teoria dei gruppi: forse in questa parte della pura logica matematica dobbiamo trovare l'essenza prima dei ragionamenti strutturistici della chimica organica.[32]

Queste riflessioni teoriche segnarono in sostanza l'inizio del suo nuovo indirizzo di ricerca teorico, che cominciò con una valutazione critica del modo di pensare del chimico organico classico. Infatti a partire intorno al 1936, Bonino iniziò ad applicare il metodo degli orbitali molecolari a lo studio delle molecole organiche con carattere aromatico, utilizzando sia il metodo della teoria dei gruppi che della nuova spettroscopia Raman, per dedurre la loro costituzione molecolare e simmetria. I suoi primi lavori in questa direzione furono due pubblicazioni dedicate sulla struttura molecolare della naftalina e alle simmetrie del tiofene. Nella prima pubblicazione Bonino con l'aiuto della teoria dei gruppi riuscì a dedurre i numeri ed i tipi delle oscillazioni proprie della molecola della naftalina, così come la simmetria delle configurazioni che corrispondono alle classiche formule di struttura dovute a Emil Erlenmayer e Richard Willstätter.

Inoltre, basandosi sugli spettri Raman ed ultrarossi Bonino mostrò che il livello fondamentale della molecola può essere considerato nella configurazione simmetrica di tipo D_{2h}.[33] Tutto ciò costituì una stretta (convincente) conferma sperimentale della trattazione quantomeccanica della formula simmetrica della naftalina, compiuta da parte di Hückel alcuni anni prima.

Hückel già nel 1932, considerò la molecola della naftalina come piana secondo la simmetria D_{2h}, e dimostrò sia l'equivalenza delle quattro posizioni a e b che il suo carattere aromatico. Inoltre con il metodo degli orbitali molecolari rese evidente che tutti i legami nella molecola della naftalina possono essere considerati come equivalenti. Così, secondo Hückel la concezione della molecola come una successione di singoli e doppi legami è priva di significato. In sostanza, tutte queste considerazioni da parte di Hückel sottolinearono i limiti della formula di Erlen-

[31] M. Betti, *Sviluppi ed orientamenti della odierna Chimica Organica*, «La Chimica e L'Industria», XVII (1935) pp. 637-646. p. 645.

[32] Rif. 21, p. 90.

[33] G.B. Bonino, *Sulla costituzione molecolare della naftalina*, «Gazzetta Chimica Italiana», 61 (1936) pp. 827-843.

mayer che rappresentava graficamente la molecola di naftalina.[34] Essenzialmente Hückel in questa pubblicazione allargò la sua revisione critica nei confronti del sistema della teoria della struttura classica della chimica organica che aveva avviato con il suo studio sulla molecola dell'etilene e del benzene.

Bonino, da parte sua nel suddetto lavoro fece poi notare che la configurazione molecolare della naftalina corrispondente alla formula di Willstätter non rappresentava lo stato fondamentale della molecola, ma il suo primo stato eccitato. Nella seconda pubblicazione che apparve negli *Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei* Bonino presentò in modo schematico alcuni concetti fondamentali della teoria dei gruppi, insieme con il ben noto teorema di Eugen Wigner, che permette di stabilire i vari tipi di oscillazioni proprie di una molecola.[35] Secondo tale teorema ci sono tanti tipi di oscillazioni proprie quante sono le rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria a cui appartiene la molecola.[36] Per Bonino il teorema di Wigner ed in generale la teoria dei gruppi finiti svolsero un ruolo importante per le sue ricerche che riguardavano lo studio delle relazioni tra struttura chimica e spettri Raman. La metodologia di Bonino in sostanza consisteva nel sottoporre ad analisi critica i contenuti delle classiche formule di struttura della chimica organica e la loro capacità di rappresentare graficamente la realtà molecolare, tramite le loro caratteristiche di simmetria, ed il supporto sperimentale da parte della spettroscopia Raman e ultrarossa. Sostanzialmente Bonino adottò i passi teorici di Hückel e successivamente provò di arricchirli e giustificarli con nuove evidenze sperimentali.

Tra 1936 e 1945 il gruppo di ricerca dell'istituto di Chimica Fisica di Bologna sotto la direzione di Bonino ampliò ulteriormente il raggio delle ricerche includendo altri composti organici aromatici. Sopratutto il principale assistente di Bonino, Manzoni-Ansidei insieme con gli altri membri del gruppo (E. Lucchi, L. Cavallaro e R. Mascherba) basandosi sullo studio degli spettri Raman e ultrarossi, determinarono le simmetrie delle rispettive formule di struttura di antracene, fenantrene, pirrolo, furano ed altri composti aromatici.[37] Nelle loro pubblicazioni sottolinearono i limiti delle formule di struttura della chimica organica nel rappresentare graficamente ed in modo visivo i composti organici con carattere aromatico. Bonino espose la sua metodologia in modo chiaro e i risultati raggiunti dal suo gruppo di ricerca in due diverse circostanze.

[34] Si veda rif. 19, Hückel III.

[35] G.B. Bonino, *Sulla simmetria molecolare del tiofene*, in *Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei Rendiconti Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*, Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali, Vol. XXIV (1936) pp. 288-294.

[36] E. Wigner, *Über die elastischen Eigenschwingungen symmetrischer Systeme*, in *Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften (Göttingen), Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1930 pp. 133-146.

[37] A questo punto dobbiamo sottolineare che l'istituto di Chimica Fisica di Bologna fino al 1950 non disponeva di spettrometri ultrarossi. Manzoni-Ansidei visitò durante gli anni trenta l'istituto di Lecompte a Parigi, nel quale fece alcune ricerche con gli apparecchi dell'istituto parigino. Colgo l'occasione per ringraziare il Prof. Paolo Mirone, per avermi fornito le suddette informazioni. (Comunicazione privata 23/06/2000).

La prima fu durante una disputa che ebbe con il noto chimico Giuseppe Oddo proprio sulla costituzione molecolare della naftalina.[38] Oddo, subito dopo la pubblicazione del lavoro di Bonino nel suddetto argomento, pubblicò una nota agli inizi del 1937 nella *Gazzetta Chimica Italiana* con il medesimo titolo, in cui rimproverava a Bonino di non aver preso in considerazione la formula di struttura che lui stesso aveva proposto nel 1925 per la stessa molecola.[39] Bonino da parte sua, rispose immediatamente dalle pagine dello stesso periodico sottolineando in prima linea la diversità dei loro approcci metodologici.

Infatti, mentre per Oddo i vari schemi proposti, cioè le varie formule di struttura, incluso anche il proprio, costituivano il mezzo più importante per rappresentare graficamente la molecola della naftalina, Bonino nella sua risposta sottolineava che "più che altro a me interessava invece fermare la mia attenzione sul carattere di simmetria dei principali tipi di schemi proposti".[40] Dunque, quello che in prima linea interessava Bonino, era analizzare le classiche formule di struttura della chimica organica tramite le loro caratteristiche di simmetria e successivamente mediante dati spettroscopici valutare i loro limiti. Secondo lo schema di Oddo alla naftalina competerebbe sempre uno schema dissimmetrico. D'altra parte Bonino nel suo lavoro dimostrò come l'insieme dei dati spettroscopici sia contrario ad uno schema dissimmetrico per la naftalina e che perciò la formula proposta da Oddo non era accettabile. Per quando riguarda i limiti delle formule di struttura nel rappresentare graficamente la realtà molecolare Bonino si espresse in modo chiarissimo: "Del resto tutta questa questione di 'legami' fissi o mobili nel senso di una troppo materiale interpretazione della grafia chimica oggi ha perso molto del suo significato dato che emerge sempre più giorno per giorno che il contenuto reale delle strutture organiche sta nei loro caratteri di simmetria e non nella materializzazione dei loro legami".[41] Dunque quello che risulta in modo chiaro da questa disputa è che Bonino attraverso le sue considerazioni, che sono più fisicamente fon-

[38] Per quando riguarda la personalità scientifica di Oddo rimandiamo il lettore al volume: *Le scienze chimiche, fisiche e matematiche nell'Ateneo di Palermo*, pubblicato dalla Facoltà di Scienze - Università di Palermo, Quaderni N. 7 (Maggio 1998) a cura di Pietro Nastasi, al contributo specifico di Leonello Paoloni "La chimica".

[39] G. Oddo, *Sulla costituzione molecolare della naftalina*, «Gazz. Chim. Ita.» 67, 1937, pp. 216-217. Oddo nel 1925 in un lavoro che è apparso nella *Gazzetta chimica italiana* (55, 1925, 174-184) sotto il titolo "Nitrazione e costituzione della naftalina" per interpretare il processo di nitrazione della naftalina, propose una propria formula di struttura. Inoltre dato che nei fenomeni di sostituzione si verifica uno spostamento di legami, Oddo per spiegare tale spostamento parlò di "vacarianza". Con tale termine indicò "il fenomeno per cui cambia nelle sostituzioni il posto delle valenze, senza spostamento degli atomi, che lo fa differire da quelli noti della tautomeria e della desmotropia". Qui dobbiamo anche sottolineare che le esperienze intraprese da Oddo sulle dinitronaftaline per definire il limite della "vicariabilità" fino agli inizi della disputa con Bonino rimasero incompleti.

[40] G.B. Bonino, *Sulla costituzione molecolare della maftalina* (commenti ad una nota del Prof. Giuseppe Oddo)", «Gazzetta Chimica Italiana», 67, 1937, pp. 343-346.

[41] Ibid. p. 344.

date del simbolismo classico di Oddo, indicò alla comunità chimica italiana che l'uso della teoria matematica dei gruppi e della meccanica quantistica può contribuire ad una più profonda comprensione del controverso problema della struttura delle molecole organiche. D'altro canto le reazioni da parte di Oddo rivelano che per i membri della comunità chimica italiana non fu proprio facile allontanarsi dai canoni interpretativi della chimica organica classica.[42]

Alcuni mesi dopo la sua disputa con Oddo, Bonino nell'autunno del 1937 in una conferenza che tenne alla "Réunion International de Physique-Chimie-Biologie", ritornò alle suddette problematiche in modo più sistematico. Detto meeting si tenne dal 30 settembre al 9 ottobre 1937 a Parigi in collegamento con l'Esposizione Internazionale. Dal comitato organizzativo Bonino fu designato presidente della sezione dedicata alla chimica organica, nella quale tenne la conferenza inaugurale con il titolo impegnativo "les spectres Raman en chimie organique".[43] In questa occasione, Bonino presentò in modo critico le linee principali di ricerca in chimica organica che furono emerse dopo l'avvento della spettroscopia Raman. Secondo Bonino si erano sviluppati tre diversi approcci delle ricerche Raman in chimica organica. Il primo comprendeva l'indirizzo puramente fenomenologico, che è stato facilitato in chimica organica dalla relativa costanza delle posizioni delle righe Raman caratteristiche di vari gruppi funzionali delle molecole organiche. Questo primo approccio riuscì a stabilire rapporti di analogia tra frequenze Raman e costituzione chimica. Questo tipo di approccio è stato praticamente seguito anche da Bonino stesso nel suo primo lavoro dedicato agli spettri Raman all'isomeria geometrica, scritto insieme a suo collaboratore di allora Ladislao Brüll.[44] Comunque come Bonino stesso sottolineò, tale indirizzo non permise un miglioramento delle conoscenze per quando riguarda la costituzione dei composti organici aromatici dove esistevano profonde controversie e dove il formalismo classico si trovava in gravi difficoltà. In conseguenza di ciò Bonino sostenne che "le chimiste est obligé sur ce point de conformer davantage sa pensée à celle du physicien, d'approfondir les théories, de chercher à mieux séparer ce qu'il a de symbolique dans ses formules de ce qui peut représenter, avec une probabilité suffisante, une réalité physique".[45] Tali considerazioni indicano in direzione di un secondo indirizzo di ricerca degli spettri Raman in chimica organica, il cosiddetto dinamico, secondo cui la molecola va considerata come un insieme di masse tenute attorno a determinate posizioni di equi-

[42] Va inoltre sottolineato che uno dei pochi chimici italiani che colse positivamente le proposte di Bonino per una stretta collaborazione tra il chimico ed il fisico fu Emanuele Oliveri-Mandalà. Rimando il lettore al contributo del Prof. Paoloni, rif. 38.

[43] G.B. Bonino, *Les spectres Raman en chimie organique*, in *Réunion Internationale de Physique-Chimie-Biologie, Congrès du Palais de la Découverte Réunion Internationale de Physique-Chimie-Biologie, Congrès du Palais de la Découverte*, Paris, Octobre 1937, Paris: Hermann, pp. 275-295.

[44] G.B. Bonino und L. Brüll, *Raman spektrum und geometrische Isomerie. Über das Ramanspektrum der beiden Formen von Dichlotäthylen*, «Zeitschrift für Physik» 58, 1929, pp. 194-199.

[45] Ibid., p. 283.

librio, sotto l'azione di un particolare sistema di forze che si cerca di identificare fino ad un certo punto con le azioni di valenza. Bonino mise in evidenza, come questo aspetto dinamico guidato dalla sensibilità di ricerca del chimico organico, abbia consentito alla chimica organica interessanti acquisizioni. D'altra parte sottolineò anche le varie difficoltà che intervengono nell'individuare l'espressione matematica e risolvere le equazioni che descrivono la molecola come un sistema dinamico. Alla fine Bonino presentò la terza linea di ricerca, che considerava le proprietà di simmetria della molecola come un dato empirico, sottolineando il fatto che le vedute della nuova meccanica quantistica sono concordi nel mostrare il ruolo importante che il concetto di simmetria svolge nel campo delle molecole poliatomiche. In riferimento a tutto ciò Bonino mostrò come l'insieme degli spettri Raman e ultrarossi permettano di indagare sperimentalmente per via fisica quali siano gli elementi di simmetria di una molecola organica, consentendo in seguito di fare una scelta tra le varie formule di struttura che l'empirismo chimico ci propone. Successivamente ricordò agli ascoltatori come tramite questa terza linea di ricerca fossero stati fatti interessanti progressi nello studio della costituzione molecolare del benzolo, naftalina ed altre molecole aromatiche. Quest'ultima linea di ricerca fu praticamente quella che Bonino stesso seguì dopo il congresso di Madrid dell'aprile del 1934. A Parigi Bonino espose poi ai partecipanti alcune riflessioni sullo stato attuale della teoria e dei suoi metodi sottolineando:

> Dans le problème de la construction d'une molécule, selon la méthode de Hund-Mulliken-Hückel on écrit, en approximation d'ordre zéro les auto-fonctions moléculaires comme des combinaisons linéaires des auto-fonctions électroniques des atomes constituants. De toutes les combinaisons possibles, celles qui conviennent au problème doivent être conformes aux représentations irrèductibles du groupe de symétrie de la molécule.[46]

Sostanzialmente Bonino nella sua conferenza a Parigi, come risulta da una sua lettera a Parravano del 14 ottobre 1937, cercò "di armonizzare le diverse tendenze che nel campo dello Spettro Raman sono in lotta talvolta aspra tra i chimici, i chimico fisici e i fisici".[47] Il suddetto tentativo ebbe in effetti esito positivo dato che alla discussione, che ebbe luogo dopo il suo intervento, presero la parola colleghi molto rinomati a livello internazionale come M.G. Vavon, M. Bauer, Cabannes e Walter Hückel, il fratello di Erich, con commenti molto favorevoli.[48] D'altra parte, come succede in occasioni del genere, Bonino colse l'occasione per stringere rapporti personali con il presidente della società chimica tedesca Richard Kuhn.

Alcuni mesi dopo il congresso di Parigi, nel gennaio del 1938 Bonino ricevette una lettera da parte di Kuhn, in cui il rinomato chimico tedesco invitava Bonino in

[46] Ibid., pp. 285-286.

[47] Fondo Bonino - Archivio Storico dell'Università di Bologna. Lettera a Parravano del 14 ottobre 1937.

[48] Rif. 44, p. 292.

nome della società chimica tedesca a partecipare all'annuale meeting della società chimica tedesca che si sarebbe tenuto a Berlino nel maggio dello stesso anno.[49] Bonino da parte sua accettò l'invito, e preparò una relazione sotto il titolo "Organische Chemie und Symmetrie", in cui discusse le implicazioni della meccanica quantistica per la chimica organica. In questa occasione, Bonino indicò che il metodo degli orbitali molecolari sviluppato da Hund e Mulliken ci ha permesso di dare una precisazione ed una integrazione delle idee di Werner nel campo delle molecole organiche. Inoltre mostrò che tramite considerazioni quantomeccaniche e la teoria dei gruppi è possibile di integrare la teoria della coordinazione di Werner nel campo delle molecole organiche. Werner (1866-1919), fu professore di chimica a Zurigo e nel suo famoso lavoro del 1891 fece un tentativo di sostituire la vecchia teoria della valenza con le sue rigide valenze, con un approccio più flessibile. Perciò Werner fece una netta distinzione tra il concetto della valenza e quello dell'affinità. Secondo Werner l'affinità è una forza attrattiva che agisce uniformemente dal centro dell'atomo verso tutte le parti della sua superficie, assimilabile a quella di una sfera. D'altra parte, la valenza fu definita come una relazione numerica (peso atomico/peso equivalente) che può essere determinata empiricamente.[50] Senza assumere l'esistenza delle singole forze di valenza dirette verso i vertici di un tetraedro, Werner riuscì a spiegare la struttura di alcuni composti sia inorganici che organici. I suddetti concetti furono la premessa indispensabile per costruire la nuova teoria della coordinazione, nell'ambito della quale nel 1902 elaborò le nozioni delle valenze principali (Hauptvalenz) e secondarie (Nebenvalenz). Bonino a Berlino commentò i suddetti contributi di Werner come segue:

> Per venire ai casi pratici della chimica organica Werner doveva inoltrarsi però in tutta una serie di ipotesi artificiose che finiva di far perdere all'idea werneriana in chimica organica la massima parte del suo valore euristico.
> Ma Werner non poteva ai suoi tempi chiarire i rapporti tra simmetria e chimica organica. Per fare ciò mancavano a Werner sopratutto due principi fondamentali che solo un quarto di secolo più tardi poterono essere applicati nella fisica quantica delle molecole poliatomiche e cioè il principio di limitazione di Pauling, il principio di invarianza dell'equazione di Schrödinger rispetto alle operazioni di simmetria della molecola. In questi ultimi anni una teoria quanto-meccanica delle molecole poliatomiche sviluppata principalmente da Mulliken ci ha permesso di dare una precisazione ed una integrazione delle idee di Werner nel campo delle molecole organiche.[51]

[49] Fondo Bonino - Archivio Storico dell'Università di Bologna. Lettera del presidente Richard Kuhn a Bonino del 14.01.1938.

[50] A. Werner, *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz*, «Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich», 36 (1891), pp. 129-169; *Contributions to the Theory of Affinity and Valence*, «Chymia», 12 (1966), pp. 189-215. Tradotto da B. Kauffman.

[51] Fondo Bonino - Archivio Storico dell'Università di Bologna. Manoscritto in italiano della conferenza di Berlino redatto da Bonino (trenta pagine dattiloscritte), pp. 4-5. Per le citazioni dalla conferenza di Berlino, ho preferito la versione originale del manoscritto di Bonino, perché costituisce una più attendibile espressione delle sue vedute che non la mia traduzione dal tedesco.

È lecito a questo punto domandarsi: quale fu il movente principale che condusse Bonino nella sua relazione a Berlino a sottolineare criticamente l'importanza fondamentale della teoria della valenza di Werner, e a indagare la sua integrazione nel campo delle molecole organiche?

A questo punto dobbiamo sottolineare che Bonino si interessava principalmente dell'aspetto dottrinale della chimica organica. I suoi interessi furono particolarmente focalizzati sui postulati fondamentali della chimica organica, come quello della tetravalenza dell'atomo di carbonio ed in generale della rappresentazione grafica e visiva delle molecole organiche. A questa problematica Bonino aveva già fatto riferimento in genere alcuni anni prima nel suo ben noto lavoro sul benzene:

> Innanzi tutto mi pare che la forza meravigliosa che ha permesso alla chimica organica tanti successi sia contenuta come già ho detto nel carattere assiomatico dei suoi fondamenti teorici: perciò se noi dobbiamo preoccuparci seriamente della formulazione degli assiomi stessi, come in una geometria, dovremo curare con estrema diligenza di dare agli assiomi quella forma che assolutamente elimini ogni contraddizione. La chimica del benzolo e dei nuclei aromatici nel suo sviluppo classico può mostrare il carattere contraddittorio degli assiomi kekuleiani così come furono classicamente espressi.[52]

Per quando riguarda la rappresentazione grafica delle formule di struttura, Bonino come abbiamo sottolineato precedentemente, seguendo i contributi teorici di Hückel, dimostrò tramite dati spettroscopici che le classiche formule di struttura erano insufficienti per una rappresentazione grafica dei composti aromatici. Di conseguenza nella sua relazione a Berlino Bonino prese le distanze dalla dottrina rigida di August Kekulé con le sue valenze direzionali e l'assioma della tetravalenza dell'atomo di carbonio, adottando l'alternativa più flessibile di Werner.

L'approccio teorico di Bonino richiede una profonda conoscenza della teoria dei gruppi, che converge con il lavoro intrapreso da parte del fisico americano John Van Vleck.[53] Dopo il lavoro di Hückel, quello di Van Vleck esercitò una forte influenza su Bonino ed in modo particolare sulla formazione del suo programma di ricerca alla fine degli anni trenta. Bonino, ispirandosi dai contributi teorici di Van Vleck, diede un significativo ed originale contributo. Mostrò che la coordinazione dei quattro atomi di idrogeno intorno all'atomo di carbonio per formare il metano, considerando una determinata configurazione, dipende dal numero delle funzioni d'onda elettroniche dell'atomo di carbonio centrale, così come dalla simmetria del campo intramolecolare contenente le funzioni d'onda degli atomi di idrogeno.[54] In

[52] Rif. 26, pp. 372-373.

[53] J.H. Van Vleck, *The Group Relation Between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence*, «Journal of Chemical Physics», 3 (1935), pp. 803-806; J.H. Van Vleck, and A. Sheman, *The Quantum Theory of Valence*, «Reviews of Modern Physics», 7 (1935), pp. 167-228.

[54] G.B. Bonino, *Organische Chemie und Symmetrie*, «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft», 71 (1938), pp. 129-146.

conseguenza di ciò Bonino mostrò che il metano può avere una simmetria tetraedrica, ma non una tetragonale piana o piramidale. A questo punto dobbiamo sottolineare che Bonino giunse a questo risultato, senza invocare la ripartizione a priori delle quattro valenze dell'atomo di carbonio, e senza aver bisogno di supporre "legami diretti" verso i vertici di un tetraedro regolare. Secondo la trattazione di Bonino, la ripartizione della valenza attorno all'atomo di carbonio è un fenomeno che deriva oltre che dal numero e della qualità delle autofunzioni elettroniche dell'atomo di carbonio anche dalla simmetria del campo intramolecolare nel quale l'atomo di carbonio è supposto.[55] Perciò a Berlino Bonino in sostanza completò e giustificò a livello quantomeccanico il concetto di coordinazione di Werner tramite il metodo degli orbitali molecolari e la teoria dei gruppi.

A questo punto è legittimo domandarsi: la giustificazione quantomeccanica del concetto di coordinazione da parte di Bonino e il suo adattamento in chimica organica è in qualche modo in antitesi con il modo di pensare dei chimici organici classici?

Bonino stesso a Berlino diede una risposta come segue:

> Vediamo pure così che il modo di schematizzare le cose usate dai chimici organici classici non è in generale in antitesi con questa precisazione quantomeccanica del concetto di coordinazione. La teoria degli organici classici costituisce una prima approssimazione, il metodo quantomeccanico sopra ricordato rappresenta una seconda e migliore approssimazione. Potrei dire che il metodo di rappresentazione della chimica organica di fronte alla coordinazione quantomeccanica è una approssimazione analoga a quella che è l'ottica geometrica di fronte all'ottica elettromagnetica. (...) L'antitesi che alcuni autori hanno creduto di trovare tra la strutturistica classica organica e la coordinazione werneriana dipende dal fatto che tali autori non avevano ancora a disposizione i mezzi per accorgersi che nel campo classico qualitativo le due teorie vedevano ciascuna un aspetto diverso della stessa realtà. Il suggestivo perfezionamento apportato dalla meccanica quantica ci mostra l'equivalenza dei due metodi qualora si possano esprimere in modo più definitivo come possono fare le moderne approssimazioni quantomeccaniche.
> Non dobbiamo perciò preoccuparci a fare delle rivoluzioni nel modo di pensare della chimica organica: dobbiamo esprimere invece la nostra ammirazione all'ingegno dei chimici organici classici che hanno intuito così chiaramente la fondamentale importanza della simmetria più di un mezzo secolo fa quando ancora si era lontani dal poter intravedere di tali concetti una qualsiasi giustificazione fisica.[56]

Bonino, dopo Berlino continuò a lavorare in questa nuova direzione e pubblicò due nuovi lavori sulla *Gazzetta chimica italiana*, nei quali mediante la teoria dei gruppi studiò di nuovo la molecola di metano, così come la costituzione degli ioni CO_3^{2-} e ClO_3^- facendo appello alla teoria quantomeccanica della coordinazione come una concezione unificata per le azioni di valenza.[57] Mario Rolla, membro del

[55] Ibid., p. 132.

[56] Idib., p. 138.

[57] G.B. Bonino, *Contributi ad uno sviluppo moderno del concetto di Coordinazione, 1) Nota introduttiva*, «Gazzetta chimica italiana», 69 (1939), pp. 763-779; *2) Sulla costituzione dell'ione ClO_3^-*, ibid. 70 (1940), pp. 217-227.

gruppo di ricerca di Bonino, pubblicò nuovi lavori sulla costituzione degli ioni inorganici, procurando un notevole supporto sperimentale mediante spettri Raman all'approccio teorico di Bonino.[58]

Bonino nei suoi contributi sul problema del legame chimico, in cui considerò il concetto della coordinazione dal punto di vista teorico della teoria dei gruppi, aveva preso in considerazione tutte le possibili configurazioni corrispondenti al numero di coordinazione quattro. I suoi risultati non stimolarono abbastanza l'interesse della comunità chimica italiana. Purtroppo anche a livello internazionale i suoi lavori rimasero quasi sconosciuti. Naturalmente l'inizio della guerra in Europa e soprattutto le vicende belliche in Italia non erano a suo favore, ma dobbiamo rilevare anche il fatto che Bonino praticamente non pubblicava in riviste estere. Comunque, ci furono altri scienziati che seguirono un simile indirizzo di ricerca. Qualche anno più tardi Georg Kimball dalla Columbia University pubblicò un lavoro, in cui trattò il problema delle valenze direzionali (directed valence) dal punto di vista teorico della teoria dei gruppi. Kimball prese in considerazione tutte le configurazioni possibili con numeri di coordinazione che variano da due fino a otto.[59]

Il supporto sperimentale fornito dagli spettri Raman fu molto significativo e determinante per il contributo teorico di Bonino. Gli spettrometri Raman svolsero una funzione chiave nel laboratorio di Bonino. Tramite loro Bonino gettò solide basi per la ricerca chimica in Italia nella seconda metà degli anni trenta e diede una propria identità alla chimica quantistica. Le capacità tecniche di questi strumenti, integrati dagli mezzi teorici come la teoria dei gruppi e i metodi della meccanica quantistica, modificarono i contorni delle varie attività disciplinari che furono localizzati tra chimica fisica organica e fisica quantistica, segnando in questo modo la nascita della nuova chimica quantistica. Questi risultati diedero anche impulsi a livello istituzionale. Infatti, all'Università di Bologna alla facoltà di scienze per il corso di laurea in chimica la spettroscopia fu introdotta come materia facoltativa nel piano di studio dei chimici.[60] Dal febbraio del 1939 l'assistente di Bonino Manzoni-Ansidei fu il primo incaricato di spettroscopia.[61] In tal modo una parte essenziale della base sperimentale della chimica quantistica trovò per la prima volta posto all'interno del sistema educativo italiano. D'altra parte tutti questi argomenti teorici e sperimentali di primaria importanza per la chimica quantistica furono

[58] M. Rolla, *Contributi sperimentali alla conoscenza della struttura degli ioni XO_3. I. Spettri Raman di clorati e bromati di cationi bivalenti*, «Gazzetta chimica italiana», 69 (1939), pp. 779-790; *II. Spettri Raman di nitrati di ioni tri e tetravalenti*, «Rendiconti della Reale Accademia d'Italia», 1 (1940), pp. 563-571.

[59] G.E. Kimball, *Directed Valence*, «Journal of Chemical Physics», 8 (1940), pp. 188-198.

[60] Il ministero accolse le proposte di modifiche allo statuto da parte del consiglio della facoltà di scienze di Bologna ed in relazione alla circolare del 1 ottobre 1938, XVI n. 6356 introdusse il corso di spettroscopia per la Laurea in Chimica.

[61] Archivio Storico dell'Università di Bologna. Verbali delle adunanze della Facoltà delle scienze. Seduta del 28 febbraio 1939.

anche inseriti a partire dal 1935 alle sue lezioni del corso di chimica fisica. Tra i vari argomenti chimico fisici, Bonino presentò ai suoi studenti i principi a le tecniche della nuova meccanica quantistica con le sue applicazioni alla chimica.[62]

Conclusione

Per quando riguarda la scienza pura Bonino dal 1927 fino al 1945 diede un contributo notevole, mettendo anche in evidenza in varie occasioni, le possibili applicazioni pratiche dei suoi contributi teorici. Oltre a ciò va rilevato che Bonino diede un contributo notevole al dibattito che riguardava il controverso problema della realtà chimica e della sua rappresentazione simbolica. Con i suoi lavori teorici, apparsi nel periodo 1935-45, oltre a rendere evidente l'importanza della teoria dei gruppi per i chimici, pose anche le basi per una teoria quantistica unitaria della valenza. L'impostazione logica e la trattazione teorica dei problemi chimici i cui Bonino si occupò segnarono, tra l'altro, gli inizi di una nuova disciplina, della chimica quantistica con indirizzo organico. Quindi Bonino con la diffusione in Italia di metodi sperimentali e teorici d'avanguardia e con il reclutamento e la specializzazione dei suoi collaboratori all'estero formò un capitale accademico, che anche dopo la guerra, in presenza di condizioni mutate, diede notevoli contributi scientifici.

Riassunto – Alla seconda metà degli anni venti del secolo scorso dopo la nascita nella Germania della Repubblica di Weimar della meccanica quantistica ebbe inizio nell'ambito della chimica teorica un nuovo processo che si concluse alla prima metà degli anni quaranta con la genesi di una nuova disciplina: quella della chimica quantistica. Tale processo consisteva tra l´altro nell'applicazione ed ampliamento della nuova meccanica da parte d'alcuni fisici e chimici a sistemi chimici organici con l'obiettivo di chiarire a livello teorico questioni inerenti alla loro reattività e struttura molecolare. Uno dei principali protagonisti di questo processo in Germania fu il fisico Erich Hückel (1896-1980), ed in Italia il chimico Giovanni Battista Bonino (1899-1985).

In questo lavoro oltre a prendere in considerazione l'immagine della chimica quantistica quale emerge dai contributi di Hückel e Bonino, le diverse tradizioni di ricerca e delle strutture del loro operare scientifico, si è fatto anche a livello epistemologico un confronto dei rispettivi approcci metodologici per la trattazione quantomeccanica d'alcune molecole organiche.

[62] Archivio Storico dell'Università di Bologna. Registro delle lezioni di Chimica Fisica ed Elettrochimica impartite dal Prof. G.B. Bonino negli anni accademici 1934-1940.